

ALKYLIDENVERBRÜCKTE DIPHOSPHANE UND DICHALKOGENODIPHOSPHORANE ALS LIGANDEN IN KATIONISCHEN CYCLOPENTADIENYLEISENCARBONYL-KOMPLEXEN

HANS SCHUMANN

*Fachbereich 6 - Anorganische Chemie - der Universität - GH Duisburg, Lotharstrasse 1, D-4100 Duisburg 1
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 22. August 1986)

Summary

Oxidative cleavage of the Fe–Fe bond in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ in the presence of alkylidene-bridged diphosphanes L–L ($\text{L–L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $n = 1-3$), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ and dichalcogenodiphosphoranes $(\text{X})\text{L–L}(\text{X})$ ($(\text{X})\text{L–L}(\text{X}) = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{X})(\text{CH}_2)_n(\text{X})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$; $n = 1-3$) yields the complexes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}']\text{BF}_4$ ($\text{L}' = \text{L–L}, (\text{X})\text{L–L}(\text{X})$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) in high yield. The complexes react with $\text{Ni}(\text{CO})_4$ under photochemical conditions to form $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-L}')\text{Ni}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ in quantitative yield, and lose a CO group under irradiation ($\lambda_{\text{max}} > 300 \text{ nm}$) to form the chelate compounds $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}']\text{BF}_4$, which are isolable for $\text{L}' = \text{L–L}$ (only P,P ligands) and identified by spectroscopic methods for $\text{L}' = \text{L–L}$ (P,As ligand) and $(\text{X})\text{L–L}(\text{X})$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$). Some substitution reactions with phosphanes are described.

Zusammenfassung

Die oxidative Spaltung der Fe–Fe-Bindung in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ in Gegenwart von Alkyldenverbrückten Diphosphanen L–L ($\text{L–L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $n = 1-3$), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und Dichalkogenodiphosphanen $(\text{X})\text{L–L}(\text{X})$; ($(\text{X})\text{L–L}(\text{X}) = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{X})(\text{CH}_2)_n(\text{X})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$; $n = 1-3$) führt zu den Komplexen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}']\text{BF}_4$ ($\text{L}' = \text{L–L}, (\text{X})\text{L–L}(\text{X})$, $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) in hohen Ausbeuten. Diese Komplexe reagieren unter photochemischen Bedingungen mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ unter Bildung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-L}')\text{Ni}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ in quantitativer Ausbeute und geben eine CO-Gruppe bei Bestrahlung ($\lambda_{\text{max}} > 300 \text{ nm}$) unter Bildung von Chelatkomplexen des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}']\text{BF}_4$ ab, die für $\text{L}' = \text{L–L}$ (nur P,P-Liganden) isolierbar sind und für $\text{L}' = \text{L–L}$ (P,As-Ligand) und $(\text{X})\text{L–L}(\text{X})$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) mittels spektroskopischer Methoden identifiziert worden sind. Einige Substitutionsreaktionen mit Phosphanen werden beschrieben.

Einleitung

Methylenverbrückte Diphosphane des Typs $R_2P(CH_2)_nPR_2$ (R meist CH_3 und C_6H_5) gehören zu den am häufigsten verwendeten zweizähligen Phosphanliganden in der anorganischen und metallorganischen Chemie [1]. Liganden dieses Typs zeichnen sich neben ihren guten Donor/Akzeptoreigenschaften durch ihre vielseitigen Koordinationsmöglichkeiten aus [2].

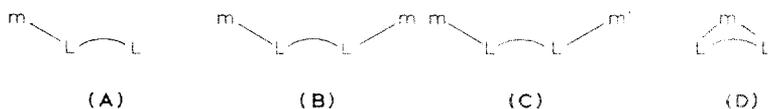
Neben der einzähligen Anbindung der Liganden (nachfolgend abgekürzt mit L-L) in Komplexen des Typs **A** [3] ist die verbrückende Koordinationsweise sowohl in bimetallicen Verbindungen des Typs **B** [4] als auch in den heterobimetallicen Komplexen **C** [5] möglich und auch realisiert worden. Die chelatisierende Anbindungsweise **D** wird häufig bei photochemischer oder thermischer Behandlung der Komplexe **A** beobachtet [6].

Ohwohl eine Vielzahl von Untersuchungen an entsprechenden Cyclopentadienyleisen-Komplexen mit Liganden des Typs L-L durchgeführt wurden [3,4,6], liegen vergleichsweise wenige spektroskopische Daten zu diesem System vor [3d]. Die Oxidation der Liganden L-L durch die Chalkogenide Sauerstoff, Schwefel und Selen [7] führt zu methylenverbrückten Dichalkogenodiphosphoranen des Typs (X)L-L(X), die sich als zweizählige Liganden mit entsprechenden Koordinationsweisen **A-D** eignen sollten [8].

In Fortsetzung unserer Arbeiten zum Koordinationsverhalten von Liganden der V. [9] und VI. Hauptgruppe [10] gegenüber dem Cyclopentadienyleisensystem berichten wir nachfolgend über die Darstellung und spektroskopischen sowie chemischen Untersuchungen entsprechender Komplexe mit alkyldenverbrückten Diphosphanen (L-L) und Dichalkogenodiphosphoranen ((X)L-L(X)).

Synthese und Chemische Eigenschaften

Die Darstellung von Komplexen des Typs $[C_5H_5Fe(CO)_2L'] X$ (L' = Zwei-Elektronen-Donor) erfolgt in der Literatur meist über Solvenskomplexe wie $[C_5H_5Fe(CO)_2(LM)]BF_4$ (LM = Aceton [3a,3c], CH_3CN [3d] und THF [11]), aus denen das koordinierte Solvensmolekül durch den Liganden L' verdrängt wird. Durch die Darstellung und die Unbeständigkeit dieser Solvenskomplexe (insbesondere mit LM = Aceton und THF) ist dieses Verfahren aufwendiger als das von



m, m': metallorganische Zentren

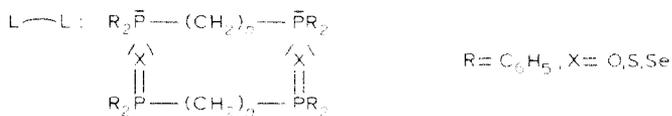
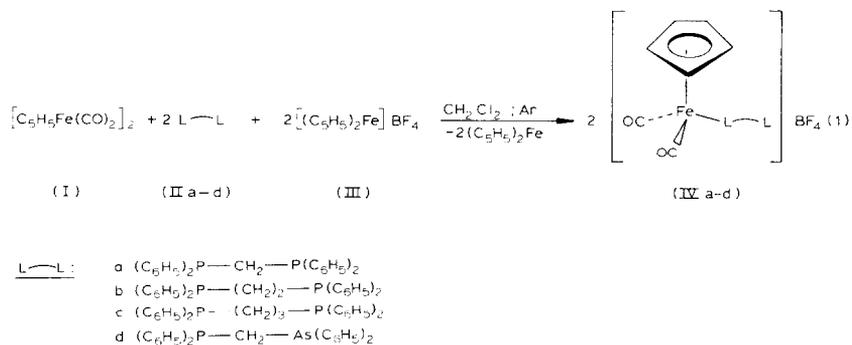


Fig. 1. Übersicht über mögliche Koordinationsweisen für zweizählige Liganden (L-L).

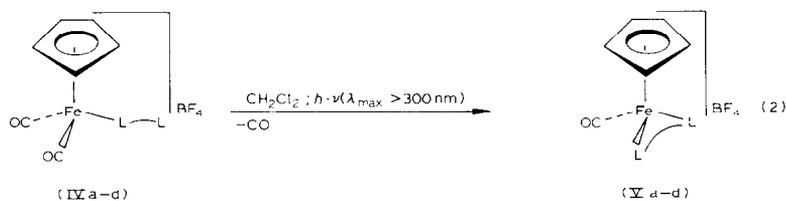
uns nachfolgend beschriebene Verfahren: Die Darstellung von Komplexen des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}']\text{BF}_4$ gelingt in sehr guten Ausbeuten durch Spaltung der Metall–Metall Bindung in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ mittels Ferriceniumkationen $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{SbF}_6$) [12] in Gegenwart der Liganden L' .

Die oxidative Spaltung von dimeren Cyclopentadienyleisendicarbonyl (I) in Anwesenheit je zweier Äquivalente der Liganden IIa–d und des Oxidationsmittels III erfolgt sehr schnell: Innerhalb von ca. 60 s schlägt die Farbe der Reaktionslösung von tiefblau-violett (I und III) zur gelb-orangen Farbe der Produkte IV um (Gl. 1).



Die nach der Aufarbeitung in sehr guten Ausbeuten isolierbaren Komplexe IV werden als luftstabile, blassgelbe bis gelbbraune mikrokristalline Pulver erhalten, die eine hohe Tendenz zur elektrostatischen Aufladung zeigen. Die Komplexe lösen sich unzersetzt in polaren Lösungsmittel wie Aceton, Methylenchlorid und Nitromethan; NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen jedoch eine langsame Zersetzung, insbesondere in Aceton. Die Ausbeuten sowie die spektroskopischen Daten der Komplexe IV, V, VII und VIII–XI sowie der nichtkoordinierten Liganden II und VI sind in den Tabellen 1 bis 5 zusammengefasst.

Die Bestrahlung der Komplexkationen IV in CH_2Cl_2 -Lösung gemäss Gl. 2 führt zu den Chelatkomplexen V; die Geschwindigkeit der CO-Eliminierung nimmt in der Reihenfolge $\text{IIc} > \text{IIb} > \text{IIa} \gg \text{IId}$ stark ab. Im Falle der Liganden IIa und II d ist die Photolyse von Zersetzung begleitet, die auf die gesteigerte Reaktivität der Chelatkomplexe V aufgrund der in gleicher Richtung zunehmenden Ringspannung zurückzuführen ist.



Die Komplexe Va–c werden als gelbe kristalline Feststoffe erhalten, die in Lösung längere Zeit ohne Zersetzung stabil sind. Hingegen lässt sich der Komplex Vd trotz langer Bestrahlungszeiten und schonender Aufarbeitung nur als Gemisch mit IVd erhalten. Versuche zur Trennung des Gemisches IVd/Vd mittels Umkristallisation aus Aceton/Ether (1/1) führten zur Zersetzung von Vd.

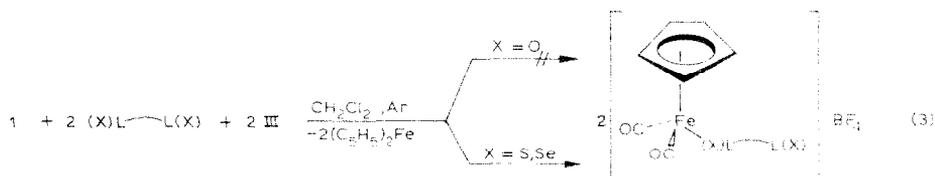
Die Verwendung der alkylidenverbrückten Dichalkogenodiphosphorane VI anstelle der Diphosphane II führt nur im Falle von $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ (VI d–i) zu iso-

TABELLE I

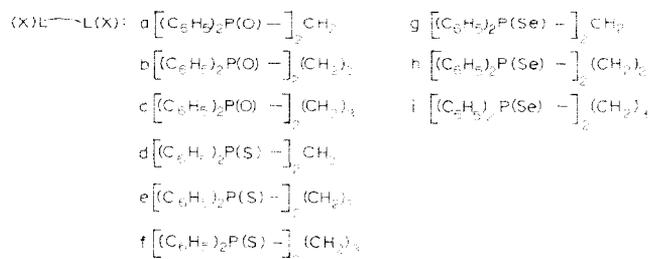
AUSBEUTEN UND ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE IV, V UND VII

Komplex	Ausbeute (%)	Farbe ^a	Analysen (gef. (ber.) (%))		
			C ^b	H ^b	Fe ^c
IVa	92	blassgelb	59,41 (59,28)	4,28 (4,17)	8,7 (8,6)
IVb	93	gelb	60,03 (59,84)	4,41 (4,38)	8,5 (8,4)
IVc	75	gelbbraun	60,01 (60,04)	4,53 (4,59)	8,2 (8,3)
IVd	83	gelbbraun	55,63 (55,51)	3,92 (3,90)	8,1 (8,1)
Va	83	gelb	60,13 (60,02)	4,41 (4,36)	9,0 (9,0)
Vb	82	gelb	60,72 (60,59)	4,63 (4,58)	8,8 (8,8)
Vc	95	gelb	61,05 (61,13)	4,82 (4,79)	8,5 (8,6)
VII d	82	braun	54,22 (53,95)	3,85 (3,79)	7,9 (7,8)
VII e	73	rotbraun	54,62 (54,56)	4,03 (4,00)	7,7 (7,7)
VIII f	62	braun	55,31 (55,15)	4,28 (4,19)	7,6 (7,5)
VII g	78	hellbraun	47,79 (47,70)	3,41 (3,35)	6,9 (6,9)
VIII h	71	rotbraun	48,56 (48,30)	3,59 (3,54)	6,9 (6,8)
VII i	65	gelbbraun	49,21 (48,93)	3,85 (3,73)	6,8 (6,7)

^a Alle Komplexe werden als mikrokristalline Pulver erhalten. ^b Durchgeföhrt im mikroanalytischen Labor Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr. ^c Nach Aufschluss mit HNO₃/H₂SO₄ mittels AAS (Perkin-Elmer Atom-Absorptionsspektrometer 300) bestimmt.



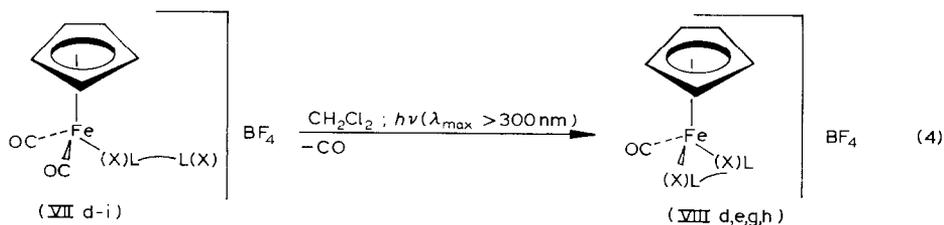
(VI a-i)



(VII d-i)

lierbaren Komplexen des Typs VII, die allerdings deutlich empfindlicher als die entsprechenden Diphosphan-Komplexen IV sind (Gl. 3). Während sich im Falle der Komplexe mit den Liganden (X)L–L(X) (X = S, Se) als Zersetzungsprodukte zumeist $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ und nichtkoordinierte Liganden VI nachweisen lassen (für X = Se werden auch geringe Mengen elementares Selen gefunden) [10] werden für Systeme mit X = O nur anorganische Zersetzungsprodukte sowie dimeres Cyclopentadien beobachtet. Entsprechende Beobachtungen wurden bereits mit Liganden des Typs $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ am Cyclopentadienyleisen-System gemacht [10d].

Bestrahlung der Komplexe VII d–i in CH_2Cl_2 -Lösung führt unter langsamer CO-Entwicklung zu den allerdings nicht isolierbaren Chelatkomplexen VIII d,e,g,h, die neben dem Ausgangskomplexen nur spektroskopisch nachweisbar sind (vergl. Tabelle 2 bis 4). Entsprechende photochemische Umsetzungen in Aceton-Lösung führt unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen (siehe experimentellen Teil) zur vollständigen Zersetzung der Komplexe VII. Im Falle der Komplexe VII f,i wird neben dem Ausgangsmaterial nur polymeres Produkt gefunden, da die Bildung von Siebenringsystemen nicht begünstigt ist.



Die Verbindungen IV und VII bzw. V und VIII stellen Vertreter der Koordinationstypen **A** und **D** der Liganden L' ($L' = L-L$ und $(X)L-L(X)$) dar. Die Komplexe IV und VII sollten sich zur gezielten Darstellung von Komplexen des Strukturtyps **B** und **C** eignen: Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen belegen die Darstellung von Komplexen des Typs **B** ($m = [\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ [3a,3c]) * und **C** ($m = [\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]\text{BF}_4$, $m' = \text{CoCl}_2$ [2,3c]).

Zur Synthese von heterobimetallischen Komplexen, die die Koordinationsform **C** der überbrückten Liganden L' aufweisen, wurde $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ($m' = \text{Ni}(\text{CO})_3$) verwendet, da die photochemische oder thermische Substitution einer CO-Gruppe leicht gelingt [13]. Die Umsetzung der Komplexe IV a–c mit überschüssigem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ liefert nach 5 min Bestrahlung in Aceton die Komplexe IX als einzige ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbare Produkte, die nicht isoliert und nur über ^{31}P -NMR Spektroskopie charakterisiert wurden.

Setzt man hingegen den Komplex IV d, der den gemischten Phosphan/Arsan Liganden IID enthält und nach ^{31}P -NMR Messungen nur über den Phosphor koordiniert ist, photochemisch ist $\text{Ni}(\text{CO})_4$ um, so beobachtet man gemäss Gl. 6 die

(Fortsetzung s. S. 155)

* Auf eine detaillierte Untersuchung dieses Verbindungstyps wurde aufgrund der Schwerlöslichkeit der entsprechenden Komplexe verzichtet. Die gezielte Darstellung ist gemäss Gl. 1 unter Verwendung eines Äquivalents an L' möglich; die Ausbeuten liegen bei ca. 90% ^{31}P -NMR Daten für $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2(\mu-L')](\text{BF}_4)_2$: $L' = \text{VIg} + 23.9$ ppm und $L' = \text{VIh} + 35.5$ ppm.

TABELLE 2
¹H-NMR DATEN DER KOMPLEXKATIONEN IV, V, VII, VIII UND XI⁷

Komplex	$\delta(\text{CH}_2)$	$J(\text{PH})$	$J(\text{HD})$	$\delta(\text{C}_3\text{H}_5)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{C}_3\text{H}_5)$	Sonstige
IVa	3.83(d)	11.1		5.50(d)	1.5	7.27(m:6H)/7.42(m:6H)/ 7.60(m:8H)	
IVb	2.80(m:br)			5.51(br)		3.33(m:8H)/7.59(m:12H)	
IVc	2.93(m:br:k) 1.42(m:br) 2.92(m:br)			5.47(br)		3.32(m:8H)/7.58(m:12H)	
IVd	3.05(m:br:k) 3.62(d)	9.5		5.49(d)	1.6	7.27(m:6H)/7.36(m:4H) 4.5/7.48(m:4H)/7.56(m:2H) 7.65(m:4H) ^b	
Va	4.46(db)	12.2	16.3	5.26(t)	1.4	7.52(m:12H)/7.63(m:4H)/ 3.83(m:4H)	
Vb	3.06(br)			5.14(br)		7.33-7.62(m)/7.89(br)	
Vc	2.13(t) 2.81(m:br)	14.3		4.75(br)		7.23(m:4H)/7.39-7.58(m:16H)	
VII d	4.69 (AB, $J(\text{AB})$ 12.5)			5.14(s)		7.35-7.59(m:12H)/7.80-7.96 (m:8H)	

4.73

VIIe	2.75(m)	5.32(s)	7.49–7.60(m;6H)/7.73(m;4H)/
	3.21(m;k)		7.84–7.92(m;10H)
VIIIf	1.85(m)	5.33(s)	7.50/7.82/7.95(m;20H)
	2.88(m;br)		
	3.30(m;br;k)		
VIIg	4.13(m;br)	5.00(s)	7.34–7.77(m;12H)/7.83–7.94
			(m;8H)
VIIh	3.27(m;br)	5.23(s)	7.55/7.81/7.95(m;20H)
	4.91(m;br;k)		
VIIi	1.98(m;br)	5.27(s)	7.49/7.75/7.91(m;20H)
	3.05(m;br)		
	3.48(m;br;k)		
VIIlg	4.67(m;br)	4.95(s)	7.50–7.67(m;br;20H)
VIIIh	2.90(m)	4.64(s)	7.51–7.94(m;20H)
XIa	2.92(m)	4.73(br)	7.25–7.90(m;br;20H)
XIb	2.90(m)	4.70(br)	7.44–7.98(m;20H)
			1.20(d; $J(\text{PH})$ 8.5);
			$\text{P}(\text{CH}_3)_3$
			0.84(d; $J(\text{PH})$ 6.9);
			$\text{P}(\text{CH}_3)_3$

^a Bruker AM 400 (400.1 MHz); Lösungsmittel: CD_2Cl_2 und Aceton- d_6 . Verwendete Abkürzungen: br breit; d Dublett; k CH_2 -Gruppe an koordinierten P; m Multipllett; t Triplett; AB,AA'X Spinsystem, nach dem die Auswertung vorgenommen wurde. ^b Zuordnung gestützt auf ²D-NMR Untersuchungen des freien Liganden und entsprechender $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Komplexe.

TABELLE 3. ¹³C-NMR DATEN DER KOMPLEXKATIONEN IV, V, VII, VIII UND XI^a

Komplex	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{C}_3\text{H}_5)$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ ^a	$\delta(\text{CO})$	Sonstige
IVa	32,37(t./ 28,9)	89,67	k-C(1):137,49(ddd./ 13,1./p-C) 8); o-C:133,73(d./ 21,1); m-C:133,16(d./ 10,1); p-C:132,78(d./ 23,1); J(P'C) 1,5) 2); ak-C(1):133,19(ddd./ 51,3./P'C) 4); o-C:130,10(d./ 12,1); m-C:129,50(d./ 8); p-C:129,93	211,18(ddd./ 23,1); J(P'C) 1,5)	
IVb	22,85(ddd./ 12,7./P(C) 3,8)	89,61	k-C(1):138,04(d./ 14,1); o-C:133,35(d./ 19,1); m-C:132,92(d./ 9,1); p-C:132,93; ak-C(1):131,97(d./ 49,3); o-C:130,48(d./ 11,1); m-C:129,55(d./ 6); p-C:129,95	210,86(d./ 24,1)	
IVc	21,78(t./ 21); 22,90(AA'X); 38,3./J(P'C) 7,2./J(PP' 35,9; PCH ₃)	89,41	k-C(1):138,99(d./ 13,1); o-C:133,33(d./ 18,1); m-C:132,83(d./ 9,1); p-C:132,81; ak-C(1):131,75(ddd./ 55,3./P'C) 4); o-C:130,38(ddd./ 11,6./P'C) 2,5); m-C:129,36(d./ 7); p-C:129,54	210,63(d./ 24,1)	
IVd	30,94(d./ 26,2)	89,69	k-P-Phenyl/C(1):133,44(d./ 51,3); o-C:132,96(d./ 10,1); m-C:130,42(d./ 11,1); p-C:132,86 (d./ 3); ak(C4s-Phenyl)/C(1):139,72(d./ 7); o-C:133,65; m-C:129,68; p-C:129,85	211,13(d./ 23,1)	
Va	43,90(t./ 25,6)	84,03	C(1):133,83(t./ 19,6)/134,19(t./ 26,7); o-C:132,22 (t./ 5,5)/132,72(t./ 5,5); m-C:129,91(t./ 5,5); 130,26(t./ 5,5); p-C:132,52	217,35(t./ 25,1)	
Vb	29,49(t./ 22,1)	85,01	C(1):135,09(d./ 19,8)/135,30(d./ 20,2); o-C:132,48 (t./ 5,1)/132,64(t./ 5,1); m-C:129,78(t./ 5,1)/129,92(t./ 5,1); p-C:131,91/132,30		
Vc	15,40; 29,65(t./ 17,4; PCH ₃)	86,14	C(1):136,67(d./ 27,3)/136,99(d./ 26,3); o-C:131,48 (t./ 5,1)/132,98(t./ 4,8); m-C:129,51(t./ 5,1); 129,64(t./ 5,1); p-C:131,55/132,14	216,29(t./ 26,6)	
VIII	32,43;/32,88(AB); J(AB) 45,3)	87,29	k-C(1):125,32(ddd./ 81,5./J(P'C) 1,9); o-C:134,04 (d./ 11,1); m-C:129,86(d./ 13,1); p-C:134,70 (d./ 3); ak-C(1):133,27(ddd./ 84,5./P'C) 3,2); o-C:131,60(d./ 11); m-C:129,28(d./ 12,1); p-C:132,43(d./ 3)	211,35(d./ 5,8)	

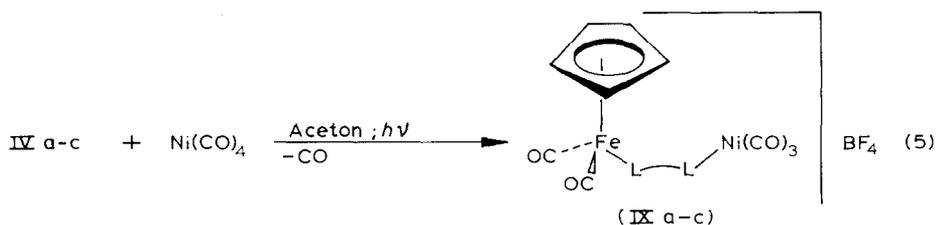
VIIc	24.19/26.44(AB); J(AB) 53)	87.68	<i>k</i> :C(1):125.51(d; <i>J</i> 80.5); <i>o</i> -C:133.31(d; <i>J</i> 10.1); <i>m</i> -C:130.71(d; <i>J</i> 13.1); <i>p</i> -C:135.13(d; <i>J</i> 3). <i>uk</i> : C(1):132.50(d; <i>J</i> 81.5); <i>o</i> -C:131.84(d; <i>J</i> 11.1); <i>m</i> -C:129.67(d; <i>J</i> 12.1); <i>p</i> -C:132.90(d; <i>J</i> 3)	211.44(d; <i>J</i> 5.0)
VIII	17.01; ca. 30 ^d (PCH ₂)	87.60	<i>k</i> :C(1):126.42(d; <i>J</i> 79.5); <i>o</i> -C:132.89(d; <i>J</i> 10.1); <i>m</i> -C:130.55(d; <i>J</i> 12.1); <i>p</i> -C:134.79. <i>uk</i> :C(1):133.71(d; <i>J</i> 80.5); <i>o</i> -C:131.70(d; <i>J</i> 10.1); <i>m</i> -C:129.48(d; <i>J</i> 12.1); <i>p</i> -C:132.38	211.34(d; <i>J</i> 3.4)
VIIg	31.72/32.15(AB); J(AB) 39.4)	86.84	<i>k</i> :C(1):123.73(dd; <i>J</i> 72.4; <i>J</i> (P'C) 2); <i>o</i> -C:134.58(d; <i>J</i> 11.1); <i>m</i> -C:130.01(d; <i>J</i> 13.1); <i>p</i> -C:134.88(d; <i>J</i> 4). <i>uk</i> : C(1):131.91(dd; <i>J</i> 75.3; <i>J</i> (P'C) 4); <i>o</i> -C:132.30(d; <i>J</i> 11); <i>m</i> -C:129.42(d; <i>J</i> 13.1); <i>p</i> -C:132.66(d; <i>J</i> 3)	212.07(d; <i>J</i> 6)
VIIIh	<i>k</i> :26.36(d; <i>J</i> 45.5) <i>uk</i> :24.94(d; <i>J</i> 62.1)	87.15	<i>k</i> :C(1):124.33(dd; <i>J</i> 69.4; <i>J</i> (P'C) 5); <i>o</i> -C:133.62(d; <i>J</i> 10.1); <i>m</i> -C:132.37(d; <i>J</i> 11.1); <i>p</i> -C:135.24. <i>uk</i> :C(1):131.16(dd; <i>J</i> 70.5; <i>J</i> (P'C) 5); <i>o</i> -C:130.79(d; <i>J</i> 11.1); <i>m</i> -C:129.71(d; <i>J</i> 12.1); <i>p</i> -C:132.98	211.98(d; <i>J</i> 3.7)
VIIIi	18.4; ca. 30 ^d (PCH ₂)	87.35	<i>k</i> :C(1):124.94(dd; <i>J</i> 73; <i>J</i> (P'C) ca. 43); <i>o</i> -C:133.19(d; <i>J</i> 10.1); <i>m</i> -C:132.20(d; <i>J</i> 10.1); <i>p</i> -C:134.84. <i>uk</i> : C(1):132.30(dd; <i>J</i> 75; <i>J</i> (P'C) verdeckt); <i>o</i> -C:130.58(d; <i>J</i> 10.1); <i>m</i> -C:129.45(d; <i>J</i> 12.1); <i>p</i> -C:132.43	211.94(d; <i>J</i> 2)
VIIIg	- ^e	83.67	- ^e	219.79(br)
VIIIh	- ^e	84.33	- ^e	- ^e
XIa	ca. 40(m)	79.26	C(1):- ^f ; <i>o</i> -C:131.90(kmp); <i>m</i> -C:129.80(kmp); <i>p</i> -C:131.02/131.33	20.13(d; <i>J</i> 30; P(CH ₃) ₃)
XIb	27.46(t; <i>J</i> 21.4)	80.95	C(1):136.30(kmp); <i>o</i> -C:131.97/132.96(t; <i>J</i> 8); <i>m</i> -C:129.56/130.03(t; <i>J</i> 8); <i>p</i> -C:130.03/130.63	20.82(d; <i>J</i> 29; P(CH ₃) ₃)

^a Bruker AM 400 (100.6 MHz); Lösungsmittel: Aceton-*d*₆ und CD₂Cl₂. Verwendete Abkürzungen: d Dublett; *k* R an koordiniertem P; m Multiplett; *uk* R an nichtkoordiniertem P; t Triplett; kmp komplexes Multiplett. AB und AA'X bezeichnen die Spinsysteme, nach denen die beobachteten Multipletts ausgewertet worden sind. *J* bezeichnet *J*(PC) (in Hz). ^b Ausgewertet durch Vergleich mit entsprechenden Daten der freien Liganden und von Komplexen des Typs [C₂H₅Fe(CO)₂(X=PR₃)]⁺ (vergl. Text). ^c Signal nicht lokalisiert. ^d Verdeckt durch Lösungsmittelsignale. ^e Verdeckt durch Signale der entsprechenden Dicarboxylkomplexen VII.

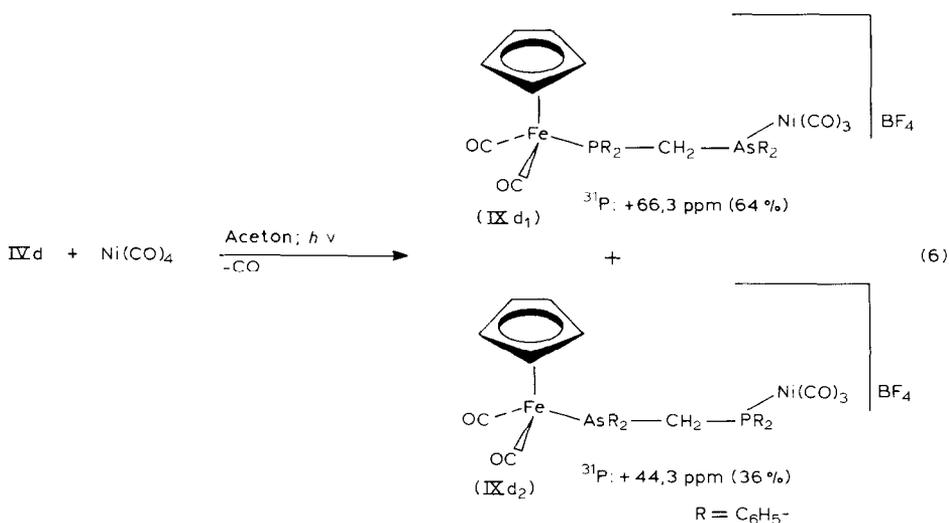
TABELLE 4
 ^{31}P -NMR UND IR ($\nu(\text{CO})$)-DATEN DER KOMPLEXE IV, V, VII-XI

Komplex	^{31}P -NMR ^a (δ (ppm); J in Hz)	$\nu(\text{CO})$ ^b (cm^{-1})	Komplex	^{31}P -NMR ^a (δ (ppm); J in Hz)	$\nu(\text{CO})$ ^b (cm^{-1})
IVa	+ 13,3 / + 66,2(d; $J(\text{PP}')$ 90,4)	2011; 2055	Va	+ 33,5	1981
IVb	+ 8,4 / + 69,4(d; $J(\text{PP}')$ 42,2)	2011; 2054	Vb	+ 99,2	1978
IVc	+ 13,2 / + 64,9(d; $J(\text{PP}')$ 4,4)	2008; 2054	Vc	+ 58,4	1966
IVd	+ 65,4	2010; 2054	Vd	-	1970
VIIId	+ 38,5 / + 56,3(d; $J(\text{PP}')$ 110)	2010; 2056	VIIIId	+ 51,7	1975
VIIe	+ 50,7 / + 63,0(d; $J(\text{PP}')$ 60,4)	2010; 2053	VIIIe	+ 48,4	1972
VIIIf	+ 47,2 / + 59,8(d; $J(\text{PP}')$ 4,9)	2010; 2055	- ^c	-	-
VIIg	+ 28,3 / + 34,5(d; $J(\text{PP}')$ 8,1)	2003; 2048	VIIIfg	+ 26,6	1964
VIIh	+ 42,7 / + 43,5($J(\text{PP}')$ 7,3)	2005; 2050	VIIhh	+ 43,4	1960
VIIi	+ 39,9 / + 40,1($J(\text{PP}')$ 6,6)	2004; 2050	- ^c	-	-
IXa	+ 24,9 / + 64,5 (d; $J(\text{PP}')$ 6,5)	-	IXd	+ 26,8 / + 49,0 (d; $J(\text{PP}')$ 6,5)	-
IXb	+ 34,2 / + 69,3 (d; $J(\text{PP}')$ 47,3)	-	IXe	+ 50,9 / + 63,3 (d; $J(\text{PP}')$ 63,5)	-
IXc	+ 29,3 / + 64,8 (d; $J(\text{PP}')$ 3,1)	-	IXf	+ 47,6 / + 59,6 (d; $J(\text{PP}')$ 4,8)	-
IXd ₁	+ 66,3 (s)	-	IXg	+ 37,8 / + 56,4 (d; $J(\text{PP}')$ 10,1)	-
IXd ₂	+ 44,3 (s)	-	IXh	+ 43,5 / + 44,5 (d; $J(\text{PP}')$ 5,4)	-
IXa	+ 20,50 ($J(\text{PP}')$ 52,8; $\nu(\text{CH}_3)$)	-	IXi	+ 40,2 / + 40,8 (d; $J(\text{PP}')$ 7,1)	-
IXb	+ 99,3(d; $J(\text{PP}')$ 52,6; J_1 = IIa)	-	IXlc	+ 23,9 (s)	-
	+ 25,3(ddd; $J(\text{PP}')$ 52,8 / 59,5; $\nu(\text{CH}_3)$)	-			
	+ 38,6(d; $J(\text{PP}')$ 55,4)	-			
	+ 38,7(d; $J(\text{PP}')$ 57,1)	-			

^a Bruker WP 80 WG (32 MHz); Lösungsmittel: Aceton- d_6 . ^b Perkin-Elmer 580; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 . Die Spektren wurden mit DCL gereicht. Signal wurde nicht beobachtet. ^c Vergleichbare Text. ^d Von den Komplexen dieser Serien wurden keine $\nu(\text{CO})$ -Daten bestimmt.



Bildung zweier Produkte:



Neben 64% des erwarteten Produktes IXd₁ beobachtet man 34% des Komplexes IXd₂, in dem die Koordinationspartner von Phosphor und Arsen vertauscht sind. Als mögliche Interpretation dieses Befundes scheint die Substitution der [C₅H₅Fe(CO)₂]BF₄-Einheit vom Phosphor-Teil des koordinierten Liganden IId durch eine Ni(CO)₃-Gruppe sinnvoll. Das eliminierte 16-Elektronen-Eisenfragment kann sich durch Koordination eines Acetonmoleküls stabilisieren [3c]. Im abschliessenden Schritt erfolgt die Substitution des koordinierten Acetons durch den nicht-komplexierten Arsan-Teil des Komplexes Ni(CO)₃(P(C₆H₅)₂CH₂As(C₆H₅)₂). Ein simultaner Prozess unter gleichzeitiger Wanderung der C₅H₅Fe(CO)₂-Einheit vom Phosphor zum Arsen unter gleichzeitigem Angriff des Ni(CO)₃-Fragments und Koordinierung am Phosphor kann allerdings nicht ausgeschlossen werden.

Die Koordinierung des Ni(CO)₃-Fragments an VII d-i gelingt problemlos; es wird allerdings eine Zunahme der Bildung von Zersetzungsprodukten (NiX, X = S, Se) beobachtet. Die gemäss Gl. 7 erhaltenen Produkte wurden nicht isoliert, sondern nur mittels ³¹P-NMR Spektroskopie charakterisiert (vergl. Tabelle 4).

Um Rückschlüsse auf die Struktur der Chelatkomplexe V und VIII in Lösung sowie auf den sterischen Anspruch der koordinierten Liganden mittels ³¹P-NMR Spektroskopie zu erhalten, wurden die Komplexe V sowie Gemische aus VII und VIII mit L' = P(CH₃)₃ im Verhältnis 1/1 unter photochemischen Bedingungen umgesetzt. Im Falle der Komplexe Va,b werden die gewünschten Substitutionspro-

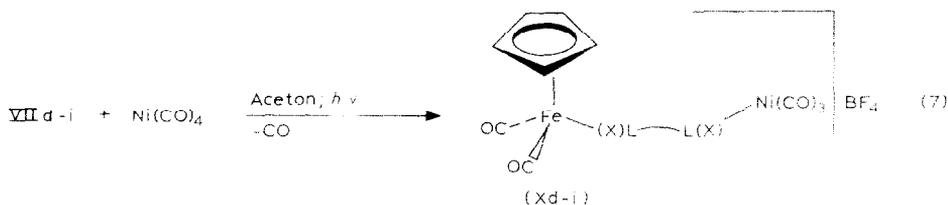
(Fortsetzung s. S. 158)

TABELLE 5
NMR-DATEN DER NICHT-KOORDINIERTEN LIGANDEN

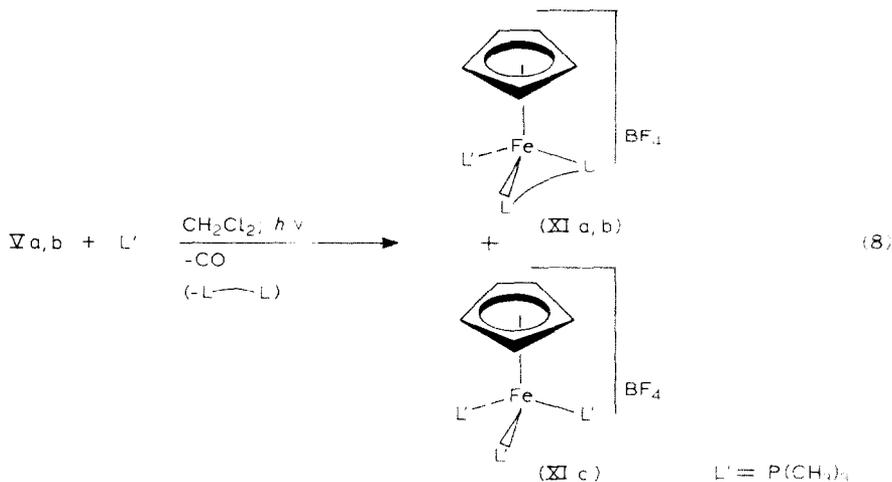
Ligand	$^1\text{H-NMR}^a$ (δ (ppm): J in Hz)	$^{13}\text{C-NMR}^b$ (δ (ppm): J in Hz)	$^{31}\text{P-NMR}^c$ (δ (ppm))
IIa	CH_2 : 2,87(t; $J(\text{PH})$) 1,5); C_6H_5 : 7,33–7,35(m; 12H), 7,47–7,52(m; 8H)	CH_2 : 28,22(t; $J(\text{PC})$ 23,4); $\text{C}(1)$: 139,0(t; $SZ(\text{PC})$ 3,8); $\text{C}(1)$: 138,86(t; $SZ(\text{PC})$ 10,3); m - C : 128,37(t; $SZ(\text{PC})$ 3,5); p - C : 128,65(s)	+ 22,0
IIb	CH_2 : 2,17(d; $J(\text{PH})$ 4,5); C_6H_5 : 7,33–7,41(m; br)	CH_2 : 24,04(AA'X; $J(\text{PP}')$ 31,4; $J(\text{PC})$ 21,0); $J(\text{P}'\text{C})$ 18,9); $\text{C}(1)$: 138,32(AA'X; $J(\text{PP}')$ 33,4; $J(\text{PC})$ 15,4; $J(\text{P}'\text{C})$ – 1,7); o - C : 132,77(AA'X; $J(\text{PP}')$ 33,8); $J(\text{PC})$ 17,9; $J(\text{P}'\text{C})$ 1); m - C : 128,44(t; $SZ(\text{PC})$ 3,3); p - C : 128,62(s)	– 12,3
IIc	CH_2 : 1,60($J(\text{PH}) = J(\text{HH})$ 7,8)/ 3,19(t; $J(\text{PH}) = J(\text{HH})$) 8); C_6H_5 : 7,27–7,29(m; br; 12H), 7,33–7,38(m; 8H)	CH_2 : 22,38(t; $J(\text{PC})$ 17,1); PCH_2 : 29,61(t; $J(\text{PC})$ 12,3); $\text{C}(1)$: 138,53(d; $J(\text{PC})$ 13,1); o - C : 132,67(d; $J(\text{PC})$ 18,1); m - C : 128,44(d; $J(\text{PC})$ 15,1); p - C : 128,40(s)	15,8
IIId	CH_2 : 2,69(d; $J(\text{PH})$ 2,7); C_6H_5 : 7,25–7,30(m; 12H), 7,40–7,44(m; 8H)	CH_2 : 26,27(d; $J(\text{PC})$ 26,2); P - <i>Phenyl</i> $\text{C}(1)$: 139,18(d; $J(\text{PC})$ 13,1); o - C : 132,71(d; $J(\text{PC})$ 19,1); m - C : 128,54(d; $J(\text{PC})$ 13,1); p - C : 128,28(s); <i>As-Phenyl</i> $\text{C}(1)$: 140,73(d; $J(\text{PC})$ 7,8); o - C : 132,94(s); m - C : 128,47(s); p - C : 128,35(s)	– 19,3
VIa	CH_2 : 3,59(t; $J(\text{PH})$) 14,6); C_6H_5 : 7,31–7,35(m; 8H), 7,40–7,44 (m; 4H); 7,67–7,75(m; 8H)	CH_2 : 33,77(t; $J(\text{PC})$ 58,9); $\text{C}(1)$: 131,70(dd; $J(\text{PC})$ 110; $J(\text{P}'\text{C})$ 106); o - C : 130,92(AA'X; $J(\text{PP}')$ 12); $J(\text{PC})$ 9,5; $J(\text{P}'\text{C})$ 0,5); m - C : 128,57(AA'X; $J(\text{PP}')$ 13,6); $J(\text{PC})$ 10; $J(\text{P}'\text{C})$ 2,1); p - C : 132,04(s)	– 28,0
VIb	CH_2 : 2,54(d; $J(\text{PH})$) 2,5); C_6H_5 : 7,42–7,46(m; 8H), 7,49–7,53 (m; 4H); 7,68–7,73(m; 8H)	CH_2 : 21,55(AA'X; $J(\text{PP}')$ 52,3; $J(\text{PC})$ 71; $J(\text{P}'\text{C})$ 4,7); $\text{C}(1)$: 131,65(AA'X; $J(\text{PP}')$ 44,1; $J(\text{PC})$ 107,6; $J(\text{P}'\text{C})$ 7,3); o - C : 130,93(t; $SZ(\text{PC})$ 10,6); m - C : 128,86(d; $SZ(\text{PC})$ 8); p - C : 132,37(s)	– 34,5

Vlc	CH ₂ :1.99(m;4H);PCH ₂ :2.52(AA'X); J(PP') 7;J(PH) 11;J(P'H) -0.03;C ₆ H ₅ :7.37-7.48(m;12H); 7.65-7.71(m;8H)	CH ₂ :14.56(d;J(PC) 3);PCH ₂ :29.15/29.86(AB; J(AB) 10.9);C(1):131.76(d;J(PC) 99.6); <i>o</i> -C:130.54(d; J(PC) 10.1); <i>m</i> -C:128.58(d;J(PC) 12.1); <i>p</i> -C:131.76(d; J(PC) 2)	+ 36.4
Vld	CH ₂ :3.98(t;J(PH) 4.4);C ₆ H ₅ :7.30-7.35(m;8H);7.39-7.43(m;4H); 7.79-7.84(m;8H)	CH ₂ :39.42(t;J(PC) 44.3);C(1):132.39(d;S/(PC) 87); <i>o</i> - C:131.70(t;S/(PC) 11.2); <i>m</i> -C:128.28(AA'X);J(PP') 14.8;J(PC) 9.4;J(P'C) 3.3); <i>p</i> -C:131.47(t;J(PC) 2.5)	+ 35.4
Vle	CH ₂ :2.73(d;J(PH) 2.3);C ₆ H ₅ :7.41-7.48(m;12H);7.77-7.83(m;8H)	CH ₂ :25.90(AA'X);J(PP') 6.9;J(PC) 54.1; J(P'C) 0.3;C(1):132.06(AA'X);J(PP') 62.3; J(PC) 80.1; J(P'C) 0.8); <i>o</i> -C:131.16(t;S/(PC) 10.7); <i>m</i> -C:128.81(t; S/(PC) 12.2); <i>p</i> -C:131.74(t;S/(PC) 3.1)	+ 44.4
Vlf	CH ₂ :2.06(m);PCH ₂ :2.65(AA'X); J(PP') 6.2;J(PH) 11.6;J(P'H) -0.3);C ₆ H ₅ :7.38-7.49(m;12H);7.74-7.80(m;8H)	CH ₂ :16.23(s);PCH ₂ :32.24/32.86(AB;J(AB) 13.8) C(1):132.53(d;J(PC) 80.5); <i>o</i> -C:130.98(d;J(PC) 10.1); <i>m</i> -C:128.59(d;J(PC) 12.1); <i>p</i> -C:131.43(d;J(PC) 3)	+ 43.1
Vlg	CH ₂ :4.33(t;J(PH) 13.3);C ₆ H ₅ :7.29-7.33(m;8H);7.39-7.41(m;4H); 7.80-7.85(m;8H)	CH ₂ :38.48(t;J(PC) 35.3);C(1):130.65(AA'X);J(PP') 20.4;J(PC) 56.4;J(P'C) 21.1); <i>o</i> -C:132.33(AA'X);J(PP') 17.8;J(PC) 10.6;J(P'C) 0.4); <i>m</i> -C:128.27(AA'X);J(PP') 17.8;J(PC) 12.1;J(P'C) 0.8); <i>p</i> -C:131.59(t;S/(PC) 1.3)	- 11.7 (J(PP') 17.1 J(P''Se) 744)
Vlh	CH ₂ :2.85(d;J(PH) 1.7);C ₆ H ₅ :7.41-7.50(m;12H);7.78-7.84(m;8H)	CH ₂ :26.51(AA'X);J(PP') 65.4);J(PC) 46.3;J(P'C) 2.1);C(1):130.72(AA'X);J(PP') 66.7;J(PC) 51.6;J(P'C) -14.9); <i>o</i> -C:131.66(t;S/(PC) 5.3); <i>m</i> -C:128.84(t;S/(PC) 6.1); <i>p</i> -C:131.84(t;S/(PC) 1.3)	+ 36.0 (J(PP') 64.8 J(P''Se) 739)
Vli	CH ₂ :2.04(m);PCH ₂ :2.76(AA'X);J(PP') 5.5;J(PH) 11.9;J(P'H) -0.2)	CH ₂ :17.61(s);PCH ₂ :31.93/32.42(AB;J(AB) 12.2);C(1):131.16(d;J(PC) 75.5); <i>o</i> -C:131.45(d;J(PC) 12.1); <i>m</i> -C:128.61(d;J(PC) 12.1); <i>p</i> -C:131.51(s)	+ 34.3 (J(P''Se) 726)

^a Bruker AM 400 (400 MHz); Lösungsmittel: CDCl₃; zu den verwendeten Abkürzungen vergl. Tabelle 2. ^b Bruker WM 300 (75.5 MHz) und Bruker AM 400 (100.6 MHz); Lösungsmittel: CDCl₃. Zu den verwendeten Abkürzungen vergl. Tabelle 3. ^c Bruker WP 80 (32 MHz) und Bruker WP 80 WG (32 MHz); Lösungsmittel: CDCl₃. ^d S/(PC) = Summe der Kopplungskonstanten J(PC) + J(P'C).



dukte XIa,b neben ca. 20% des Verdrängungsproduktes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_3]\text{BF}_4$ * (XIc, Gl. 8) erhalten. Die Bildung von XIc ist auf die hohe Bildungstendenz dieses



symmetrischen Kations sowie auf den hohen Donorcharakter des Liganden L' zurückzuführen. NMR-Untersuchungen an den Reaktionsprodukten der Komplexe VIII mit $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ belegt die Zersetzung der Komplexe VIII (und VII) unter Substitution des koordinierten Chelatliganden $(\text{X})\text{L}-\text{L}(\text{X})$, wobei als einziges metallorganisches Produkt XIc nachweisbar ist. Daneben wird nur $\text{X}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) und Gemische aus IIa,b und VI d,e,g,h mittels ^{31}P -NMR Spektroskopie nachgewiesen.

Versuche, $\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3$ anstelle von $\text{L}' = \text{P}(\text{CH}_3)_3$ einzusetzen, führten im Falle der Chelatkomplexe V nicht zur Substitution der koordinierten CO-Gruppe. Dies ist unserer Meinung nach auf den zu hohen sterischen Anspruch des Liganden L' zurückzuführen, der an das bereits sterisch durch die koordinierten Liganden II stark beanspruchte Eisenzentrum nicht angreifen kann.

* Die erhaltenen spektroskopischen Daten des Komplexes XIc stimmen in Rahmen der Messgenauigkeit mit den publizierten Werten überein [9d].

Diskussion der spektroskopische Daten

Bisherige Untersuchungen an den Systemen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_{3-n}(\text{PR}_3)_n]^+$ [9,14] und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{X}=\text{PR}_3)]^+$ [10c,10d] belegen eine hohe Elektronendichte am metallischen Zentrum, die aus spektroskopischen Daten abgeleitet werden kann [9e,13].

Innerhalb der Reihe der Phosphankomplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_{3-n}(\text{PR}_3)_n]^+$ steigt die Elektronendichte am metallorganischen Zentrum bei zunehmender Substitution der koordinierten CO-Gruppen durch Phosphan-Liganden, die gegenüber dem Eisen als bessere Donoren aber schlechtere Akzeptoren als CO fungieren [15]. Allerdings wurden hierbei fast ausschliesslich Liganden wie $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{P}(\text{OR})_3$ verwendet, die sterisch wenig aufwendig sind und zumeist Reste aufweisen, die die Donorstärke erhöhen. Hingegen führten alle Versuche, Vertreter der Komplexserie $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_{3-n}(\text{X}=\text{PR}_3)_n]^+$ mit $n > 1$ zu erhalten, nicht zum Erfolg [16]. Die Interpretation spektroskopischer Befunde weist den Liganden $\text{X}=\text{PR}_3$ eine ylidische Grenzform im koordinierten Zustand zu [10d]; das Donor-/Akzeptorverhältnis steigt innerhalb der Reihe $\text{O}=\text{PR}_3 < \text{S}=\text{PR}_3 \leq \text{Se}=\text{PR}_3 \ll \text{Te}=\text{PR}_3$ stark an [10d,17]. Eine der möglichen Ursachen für die bisherigen Schwierigkeiten bei dem Versuch zur Darstellung von Bis(Chalkogenophosphoran)-Komplexen scheint neben der Instabilität der Systeme aufgrund der elektrostatische Abstoßung der freien Elektronenpaare an X in dem Mangel an Akzeptorfunktion am Liganden $\text{X}=\text{PR}_3$ zu liegen.

Alkyliidenverbrückte Diphosphane und Dichalkogenodiphosphorane erlauben nun sowohl die Synthese der seit längerem bekannten aber wenig spektroskopisch charakterisierten Komplexe des Typs **A**, **C** und **D**, wobei hilfreich ist, dass Röntgenstrukturdaten von Komplexen des Typs **D** mit Diphosphanen [18] und Dichalkogenodiphosphoranen [19] vorliegen.

Die in Tabelle 2 bis 4 zusammengefassten spektroskopischen Daten der Komplexe der Koordinationsform **A** mit $\text{L-L} = \text{II}$ und **VI** belegen insbesondere anhand der Sonden $\nu(\text{CO})$, $^{13}\text{C-NMR}$ CO-Shift und, wenn auch weniger deutlich, $^{13}\text{C-NMR}$ C_5H_5 -Shift, die auf Änderungen der Elektronendichte am metallischen Zentrum empfindlich reagieren [9e,13], eine Zunahme der Elektronendichte bei zunehmender Zahl der verbrückten CH_2 -Gruppen, die als "elektronische" Sperre zwischen beiden unterschiedlichen Phosphoratomen wirken (Komplexe **IV**). Dies wird auch innerhalb der Komplexserie **VII** gefunden, wobei zusätzlich beobachtet wird, dass die Selenophosphoran-Komplexe signifikant höhere Lage in der $^{13}\text{C-NMR}$ CO-Verschiebung aufweisen als die entsprechenden Thiophosphoran-Komplexen, was auf eine höhere Elektronendichte am Eisen in diesen Komplexen schliessen lässt (vergl. auch [10d]). Innerhalb der Komplexe **IX** und **X**, in denen die Koordinationsform **D** der Ligandensysteme **II** und **VI** verwirklicht ist, beobachtet man komplexe ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Die Ursache hierfür ist die paarweise Inäquivalenz der Phenylgruppen am koordinierten Phosphor, was Röntgenstrukturuntersuchungen an Cyclopentadienyleisen-Komplexen mit chelatisierenden Diphosphanen [18] bestätigen.

$^{31}\text{P-NMR}$ -Untersuchungen an den Chelatkomplexen **V** und **VIII** (soweit aufgrund der Instabilität der Komplexe **VIII** Daten erhalten werden konnten) belegen die Äquivalenz der Phosphan- bzw. Chalkogenophosphoran-Einheiten und damit die symmetrische Koordinierung dieser Liganden am System $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}']\text{BF}_4$ (zum

Chelateffekt und der Bestimmung des Ringeffektes vergleiche [3a,20]. Substitution der CO-Gruppe durch den sterisch etwas anspruchsvolleren Liganden $P(CH_3)_3$ [21] führt bei dem Vierringchelate-Komplex Va unter Erhalt der Äquivalenz der Chelat-Phosphorgruppen zu XIa (Gl. 8). Hingegen wird diese Äquivalenz im Falle des Fünfring-Chelat-Komplexes XIb bei der Substitution aufgehoben; Ursache hierfür ist die stärkere Raumerfüllung um das Eisen in XIb als im gespannteren Komplex XIa. Bei Verwendung des wesentlich stärker raumerfüllenden Liganden $P(t-C_4H_9)_3$ bei der Substitution des koordinierten CO-Gruppe wird hingegen ausser Zersetzung des Ausgangsmaterials keine Reaktion beobachtet.

Innerhalb der Serie der Komplexe IX und X ordnen wir durch Vergleich mit den entsprechenden ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe IV und VII den jeweils tieferfeldigen Signalen (ca. 64 bis 69 ppm bei IX bzw. ca. 41 bis 60 ppm bei X) dem koordinierten Phosphor- bzw. Chalkogenophosphoran-Teil am kationischen Cyclopentadienyleisendicarbonyl-System zu. Auf eine Diskussion der Kopplung $J(PP)$ innerhalb der Komplexeserien IV und VII bis X soll an dieser Stelle verzichtet werden, da diese Kopplung von einer Reihe unterschiedlicher Faktoren abhängt [22].

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in Schlenkgefässen unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden gereinigt und absolutiert. Als Bestrahlungsquelle diente ein Hg-Hochdruckstrahler (Hanau-Heraeus 36E80). Die Entfernung vom äusseren Mantel der Lampe zu den Bestrahlungsgefässen (Duranglas) betrug ca. 12 cm.

Die Ausgangsverbindungen $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ (I), $(C_5H_5)_2Fe$ und $(C_6H_5)_2P(CH_2)_nP(C_6H_5)_2$ (IIIa-c; $n = 1-3$) wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet. Die nachfolgend genannten Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften erhalten: $[(C_5H_5)_2Fe]BF_4$ (III; [23]) und $(C_6H_5)_2P(X)(CH_2)_n(X)P(C_6H_5)_2$ (VI; X = O [24]; X = S, Se [25]). Für die freundliche Überlassung einer Probe von $(C_6H_5)_2PCH_2As(C_6H_5)_2$ danke ich Herrn Dr. M. Winter.

1. $[C_5H_5Fe(CO)_2L-L]BF_4$ (IVa-d). Zu einer Lösung von 1.0 g (2.8 mmol) I und 7 mmol des jeweiligen Liganden II in 30 ml CH_2Cl_2 werden 1.5 g (5.6 mmol) III unter intensiven Rühren hinzugegeben. Die Farbe der Lösung schlägt dabei sehr schnell von rot (I) zu gelborange (IV) um. Nach 1 h wird die Lösung filtriert, auf 1/3 eingengt und in 100 ml Ether eingetropfelt. Die Komplexe fallen hierbei als mikrokristalline Pulver aus, die nach der Umkristallisation aus Aceton/Ether (2/1) analysenrein erhalten werden.

2. $[C_5H_5Fe(CO)L-L]BF_4$ (Va-d). Eine Lösung von 3 mmol des jeweiligen Dicarbonylkomplexes IVa-d in 50 ml CH_2Cl_2 wird unter Verfolgung der Reaktion im IR ($\nu(CO)$ -Banden) 4-16 h bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgt analog 1.

3. $[C_5H_5Fe(CO)_2(X)L-L(X)]BF_4$ (VII d-i). Entsprechend 1. werden 1.0 g (2.8 mmol) I und 7 mmol des jeweiligen Liganden VI in 30 ml CH_2Cl_2 mit 1.5 g (5.6 mmol) VI umgesetzt.

4. $[C_5H_5Fe(CO)(X)L-L(X)]BF_4$ (VIII d,e,g,h). Eine Lösung von 2 mmol des jeweiligen Komplexes VII in 40 ml CH_2Cl_2 wird 16 h lang bestrahlt. Anschliessend wird die Lösung über Al_2O_3 (5 cm) filtriert, auf 1/3 eingengt, erneut filtriert und

in 100 ml Ether eingetropf. Nach Umkristallisation aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Ether}$ (1/2) werden die Komplexe VIII als Gemische mit den Ausgangsverbindungen VII erhalten. Versuche zur chromatographischen Trennung der Gemische (Al_2O_3 ; Aceton/Ether als Eluent) führen zur Zersetzung der Komplexe.

5. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-L-L})\text{Ni}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ (IXa-d). 0.5 mmol des jeweiligen Komplexes IV werden mit 1.5 ml einer 1.5 M Lösung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Aceton- d_6 versetzt und 10 min lang bestrahlt. Die Proben werden unmittelbar nach der Präparation filtriert und in ein 5 mm NMR-Röhrchen überführt. Die Komplexe IX wurden nicht isoliert und nur mittels ^{31}P -NMR charakterisiert.

6. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-X})\text{L-L}(\text{X})\text{Ni}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ (Xd-i). Entsprechend 5. werden anstelle der Komplexe IV die entsprechende Mengen der jeweiligen Komplexe VII eingesetzt und entsprechend behandelt bzw. charakterisiert.

7. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)(\text{L-L})]\text{BF}_4$ (XIa,b). Eine Lösung von 2 mmol V in 20 ml CH_2Cl_2 wird mit 2.2 mmol $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ versetzt und 24 h lang bestrahlt. Die weitere Aufarbeitung der Ansätze erfolgt analog 4.

Als Beiprodukt, das weder durch Chromatographie (vergl. 4) noch durch Umkristallisation abgetrennt werden konnte, wird stets $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_3]\text{BF}_4$ beobachtet (vergl. Text).

Dank

Prof. Dr. P. Sartori und Prof. Dr. N. Kuhn danke ich für ihr freundliches Interesse an dieser Arbeit. Den Herren Dr. R. Mynott, W. Wisniewski und J. Diemer (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung; Mühlheim/Ruhr) danke ich für hilfreiche Diskussionen sowie für die Messung der ^{13}C - und ^{31}P -NMR Spektren der nichtkoordinierten Liganden. Herrn Dipl. Ing. W. Riemer, Herrn J. Bitter und Frau B. Slikers (Max-Planck-Institut für Strahlenchemie; Mülheim/Ruhr) bin ich für die Messung der ^1H , ^{13}C -NMR sowie der IR-Spektren der Komplexe zu Dank verpflichtet.

Für die freundliche Überlassung von Trimethylphosphinhydrochlorid bzw. Nickeltetraacarbonyl danke ich Herrn Klose (Hoechst AG, Werk Knapsack) bzw. Herrn Dr. P.W. Jolly (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung; Mülheim/Ruhr). Der Studienstiftung des Deutschen Volkes danke ich für ein Stipendium.

Literatur

- 1 (a) C.A. McAuliffe, Transition Metal Complexes of Phosphorous, Arsenic and Antimony Ligands, Macmillan Press, London, 1973; (b) C.A. McAuliffe und W. Levason, Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements (Studies in Inorganic Chemistry 1), Elsevier, Amsterdam, 1979.
- 2 R.B. King, J. Coord. Chem., 1 (1971) 62.
- 3 (a) M.L. Brown, T.J. Meyer und N. Winterton, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1971) 309; (b) R.J. Haines und A.L. Du Preez, Inorg. Chem., 11 (1972) 330; (c) M.L. Brown, J.L. Cramer, J.A. Ferguson, T.J. Meyer und N. Winterton, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 8707; (d) E.E. Isaacs und W.A.G. Graham, J. Organomet. Chem., 120 (1976) 407.
- 4 (a) Vergl. Lit. 3a; (b) Vergl. 3c.
- 5 u.a.: (a) G.B. Jacobsen, B.L. Shaw und M. Thornton-Pett, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1986) 13; (b) S. Guesmi, P.H. Dixneuf, N.J. Taylor und A.J. Carty, J. Organomet. Chem., 303 (1986) C47; (c) S. Aime, R. Gabetto, G. Jannon und D. Ozella, J. Organomet. Chem., 309 (1986) C51; (d) R.H. Dawson und A.K. Smith, J. Organomet. Chem., 309 (1986) C56.

- 6 (a) Vergl. Lit. 3c; (b) D. Sellmann und E. Kleinschmidt, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 595; (c) Vergl. Lit. 3d; (d) D. Sellmann und E. Kleinschmidt, *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977) 211; (e) P.E. Riley, C.E. Capshaw, R. Pettitt und R.E. Davis, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 408; (f) P.M. Treichel und D.C. Molzahn, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 9 (1979) 21; (g) S.G. Davies, J. Hibberd, S.J. Simpson, S.U. Thomas und O. Watts, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 701.
- 7 Zum Versuch der Synthese von Liganden des Typs $\text{Te}=\text{Pt}(\text{Aryl})_2$; vergl. R.A. Zingaro, B.H. Steeves und K. Irgolic, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 320.
- 8 (a) T.S. Labana und S.S. Sandhu, *Chem. Sci. (India)*, 4 (1978) 37; (b) H.L. Gysling in S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.), *Ligand properties of organic selenium and tellurium compounds in The Chemistry of Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 1, J. Wiley and Sons London, 1986.
- 9 (a) H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 75; (b) H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 169; (c) H. Schumann, *Chemiker-Ztg.*, 110 (1986) 121; (d) H. Schumann, *Chemiker-Ztg.*, 110 (1986) 161; (e) H. Schumann, *Chemiker-Ztg.*, im Druck.
- 10 (a) N. Kuhn und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 55; (b) N. Kuhn und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 345; (c) N. Kuhn und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) C51; (d) N. Kuhn und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 181; (e) N. Kuhn und H. Schumann, *Inorg. Chim. Acta*, 116 (1986) L11; (f) N. Kuhn und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 93.
- 11 (a) T. Reger und C. Coleman, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 153; (b) H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 341.
- 12 (a) H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) C34; (b) Vergl. Lit. 11b.
- 13 (a) C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2953; (b) G.M. Bodner, *Inorg. Chem.*, 14 (1975), 1932.
- 14 Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organoiron Compounds B11/B12, Springer Verlag, Berlin 1984/85 und dort zitierte Literatur.
- 15 F. Kober, *Grundlagen der Komplexchemie*, O. Salle Verlag, Frankfurt a. M. 1979.
- 16 (a) Vergl. Lit. 10d; (b) N. Kuhn, H. Schumann und E. Zauder, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 17 N. Kuhn und H. Schumann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Druck.
- 18 (a) H. Felkin, P.J. Knowles, B. Meunier, A. Mitschler, L. Ricard und R. Weiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 44; (b) Vergl. Lit. 6e und dort zitierte unveröffentlichte Daten; (c) R.B. English und M.M. De V. Steyn, *Acta Cryst.*, B35 (1979) 954.
- 19 E.W. Ainscough, A.M. Brodie und K.L. Brown, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1042.
- 20 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 21 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 513.
- 22 P.S. Pregosin und R.W. Kunz in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), ^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes (NMR - Basic Principles and Progress, Vol. 16), Springer Verlag, Berlin, 1979.
- 23 (a) H. Schumann, *Chemiker-Ztg.*, 107 (1983) 65; (b) 108 (1984) 289.
- 24 N.P. Nesterova, T.Y. Medved, Y.M. Polikaspov und M.I. Kabaschnik, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, (1974) 2295.
- 25 P.W. Dean, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 754. Die entsprechenden Liganden mit $\text{X} = \text{S}$ wurden analog durch Verwendung stöchiometrischer Mengen elementaren Schwefels anstelle von Selenpulver dargestellt.