

CYCLOPENTADIENYLEISEN-KOMPLEXE MIT P(OR)₃-LIGANDEN; SYNTHESE UND SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG

HANS SCHUMANN

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

(Eingegangen den 4. April 1985)

Summary

Reactions of reactive cyclopentadienyliron complexes $C_5H_5Fe(CO)_2I$, $[C_5H_5Fe(CO)_2THF]BF_4$, $[C_5H_5Fe(CO)((CH_3)_2S)_2]BF_4$ and $[C_5H_5Fe(p-(CH_3)_2C_6H_4)]PF_6$ with $P(OR)_3$ as ligands ($R = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7$ and C_6H_5) lead to the formation of the complex compounds $C_5H_5Fe(CO)_{2-n}(P(OR)_3)_nI$ and $[C_5H_5Fe(CO)_{3-n}(P(OR)_3)_n]X$ ($n = 1, 2$ and $n = 1-3$, $X = BF_4, PF_6$). Spectroscopic investigations (IR, 1H , ^{13}C and ^{31}P NMR) indicate an increase of electron density on the central metal with increasing substitution of CO groups by $P(OR)_3$ ligands. The stability of the compounds increase in the same way.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung reaktiver Cyclopentadienyleisen-Komplexe $C_5H_5Fe(CO)_2I$, $[C_5H_5Fe(CO)_2THF]BF_4$, $[C_5H_5Fe(CO)((CH_3)_2S)_2]BF_4$ und $[C_5H_5Fe(p-(CH_3)_2C_6H_4)]PF_6$ mit den Liganden $P(OR)_3$ ($R = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7$ und C_6H_5) lassen sich die Komplexverbindungen $C_5H_5Fe(CO)_{2-n}(P(OR)_3)_nI$ bzw. $[C_5H_5Fe(CO)_{3-n}(P(OR)_3)_n]X$ ($n = 1, 2$ und $n = 1-3$, $X = BF_4, PF_6$) erhalten. Spektroskopische Untersuchungen (IR, 1H , ^{13}C - und ^{31}P -NMR) zeigen eine Zunahme der Elektronendichte am Zentralmetall mit zunehmender Substitution der CO-Gruppen durch $P(OR)_3$ -Liganden. In gleicher Richtung nimmt die Stabilität der Komplexe zu.

Einleitung

Phosphite, $P(OR)_3$, mit Alkyl- oder Arylsubstituenten sind aufgrund ihrer guten Donor-/Akzeptoreigenschaften in der metallorganischen Chemie häufig verwendete Liganden, mit denen eine Vielzahl von Metallen der verschiedensten Oxidationsstufen stabile Komplexe bilden [1].

Systematische Untersuchungen über den Einfluss zunehmender Substitution von koordinierten CO-Gruppen gegen $P(OR)_3$ -Liganden in Cyclopentadienylmetall-Komplexen sind dagegen bis heute kaum beschrieben [2].

Es war nun von Interesse, solche Untersuchungen an einem präparativ leicht zugänglichen System durchzuführen und aus den ermittelten spektroskopischen und physikalischen Daten Rückschlüsse auf die Änderung der elektronischen Struktur und der Stabilität des Systems zu ziehen. Als Verbindungsklasse für die genannte Zielsetzung erwies sich das Cyclopentadienyleisen-System, von dem in der Literatur bereits sowohl für die Reihe der Neutralkomplexe $[C_5H_5Fe(CO)_{2-n}(P(OR)_3)_n]I$ ($n = 1$, II; $n = 2$, III) als auch für die Reihe der Komplexkationen $[C_5H_5Fe(CO)_{3-n}(P(OR)_3)_n]X$ ($n = 1$, IV; $n = 2$, V; $n = 3$, VI; $X = BF_4, PF_6$) Vertreter bekannt sind [3], als gut geeignet.

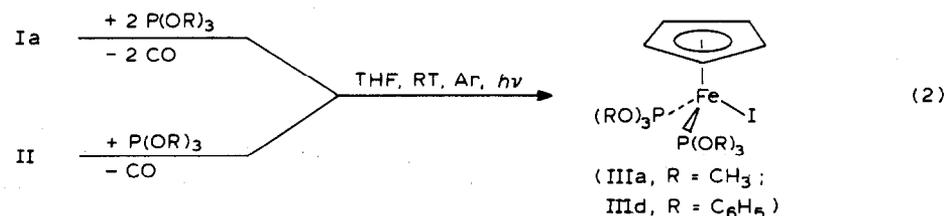
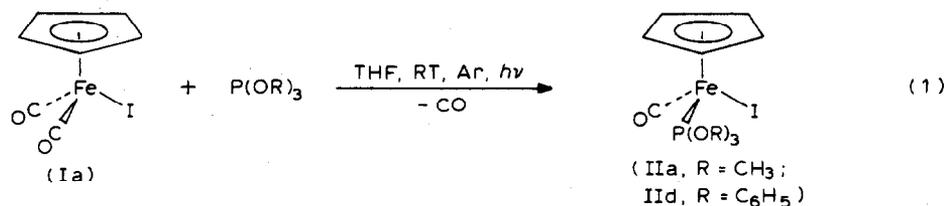
Synthese und chemische Eigenschaften

Zur Synthese von Vertretern der Komplexserie $C_5H_5Fe(CO)_{2-n}(P(OR)_3)_nI$ ($n = 1$, II; $n = 2$, III) finden in der Literatur hauptsächlich zwei Verfahren breitere Anwendung:

- (a) Die thermische Substitution von koordinierten CO-Gruppen in $C_5H_5Fe(CO)_2I$ durch $P(OR)_3$ in einem inerten Lösungsmittel [4–7] und
 (b) die photochemische Substitution von CO-Gruppen in $C_5H_5Fe(CO)_2I$ durch $P(OR)_3$ -Liganden in geeigneten Lösungsmitteln [8].

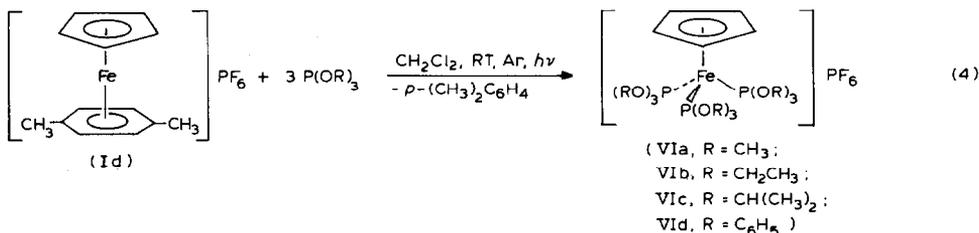
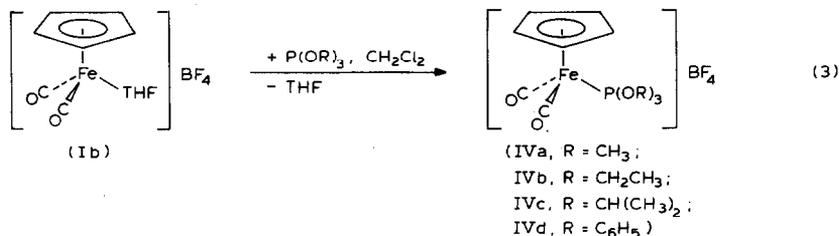
Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich, dass Verfahren (b) aufgrund der schonenden Bedingungen reinere Produkte liefert. Bei der photochemischen Umsetzung gemäss Gl. 1 werden die Komplexe II als luftstabile, mässig kristalline dunkelbraune Feststoffe, die in polaren Lösungsmitteln wie Aceton und DMSO sowie in Benzen und chlorierten Kohlenwasserstoffen gut löslich sind, in guten Ausbeuten erhalten.

Die weitere Umsetzung von II bzw. Ia mit überschüssigem $P(OR)_3$ liefert unter sonst gleichen Bedingungen die carbonylfreien Komplexe III als luftstabile, kristalline hellbraune Feststoffe, die wie II in Benzen, chlorierten Kohlenwasserstoffen und polaren Lösungsmitteln gut löslich sind [9] (Gl.2).



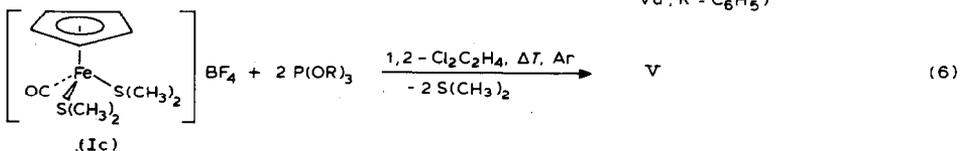
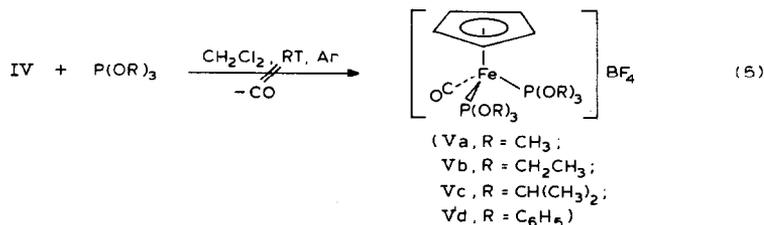
Kationische Cyclopentadienyleisen-Phosphit-Komplexe des Typs $[C_5H_5Fe(CO)_{3-n}(P(OR)_3)_n]X$ sind für $n = 1$ (IV; Gl.3) bzw. $n = 3$ (VI; Gl.4) problemlos ausgehend von $[C_5H_5Fe(CO)_2THF]BF_4$ (Ib; [10]) und $[C_5H_5Fe(p-(CH_3)_2C_6H_4)]PF_6$

(Id; [11,12]) in sehr guten Ausbeuten erhältlich (Tabelle 1).



Die Verbindungen IV und VI fallen als hellgelbe bis gelbe luftstabile mikrokristalline Feststoffe an, die in allen polaren Lösungsmitteln gut löslich sind. Alle Versuche, ausgehend von IV unter thermischen oder photochemischen Bedingungen [2] in Gegenwart eines Überschusses an P(OR)₃ eine zweite CO-Gruppe unter Bildung der Komplexe V zu substituieren, führten unter den gewählten Bedingungen nicht zum Erfolg (Gl. 5).

Hingegen führt die Umsetzung von [C₅H₅Fe(CO)((CH₃)₂S)₂]BF₄ (Ic [13]), einem reaktiven Monocarbonylkomplex [14], unter thermischen Bedingungen mit Phosphiten zur Substitution der Sulfoliganden in guten Ausbeuten zu den gewünschten Monocarbonyl-Komplexen V (Gl. 6). Die Verbindungen wurden hierbei als orangefarbene, schwer kristallisierbare Öle erhalten, die gleiche Lösungseigenschaften wie IV und VI aufweisen.



Bereits ein geringer Überschuss an Phosphit-Ligand führt unter Verdrängung der letzten koordinierten CO-Gruppe zur Bildung der Komplexe VI als wohl stabilste Vertreter im kationischen Cyclopentadienyleisen-Phosphit-System. Die Komplexe VI werden im Verlauf dieser Umsetzung auch bei längerer Reaktionsdauer in zunehmender Menge beobachtet. Die Bestimmung der Komplexe VI als wohl stabilste Vertreter in diesem System wird auch durch physikalische und chemische

(Fortsetzung s. S. 80)

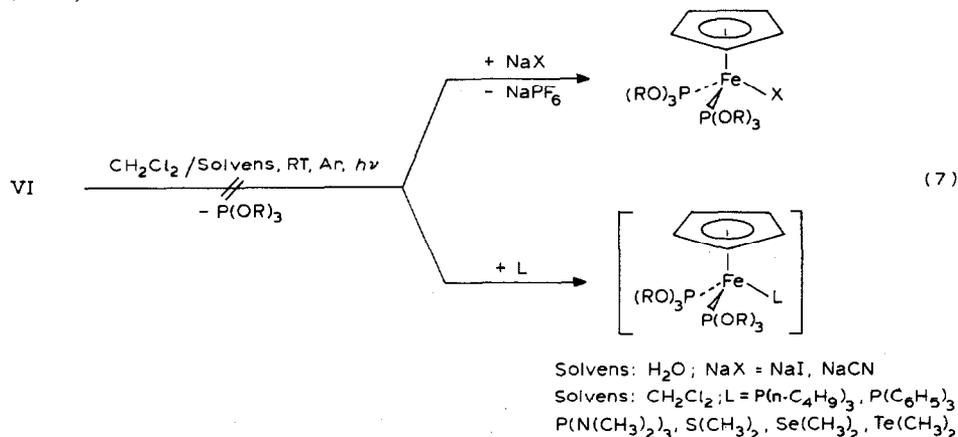
TABELLE 1
PHYSIKALISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE II-VI

Komplex	Ausbeute (%)	Farbe	Schmp. ^a (K)	Dichte ^b (g cm ⁻³)	Leitfähigkeit ^c (Ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Analysen (gef.(ber.X%))		
						C ^d	H ^d	Fe ^e
IIa	65	braun	348-351	-	2 <	27.21 (27.01)	3.60 (3.50)	14.2 (14.0)
IIc	71	braunschwarz	407-409	-	2 <	49.65 (49.16)	3.49 (3.41)	9.6 (9.5)
IIIa	67	braun	/	-	2 <	26.55 (26.46)	4.66 (4.64)	11.3 (11.3)
IIIc	48	hellbraun	/	-	2 <	57.01 (56.70)	4.10 (4.03)	6.5 (6.4)
IVa	93	hellgelb	383-385	1.287	29.0	30.98 (30.96)	3.65 (3.61)	14.4 (14.4)
IVb	97	gelb	353-356	1.260	31.0	36.40 (36.31)	4.71 (4.66)	13.1 (13.0)
IVc	87	gelb	451-453	1.104	34.1	40.67 (40.70)	5.49 (5.51)	11.7 (11.8)
IVd	95	gelb	403-404	1.248	24.2	52.24 (52.30)	3.38 (3.45)	9.7 (9.7)

Va ^a	92	orange	-	-	-	30.15 (29.76)	4.87 (4.75)	11.6 (11.5)
Vb ^a	88	orangerot	-	-	-	38.41 (38.04)	6.16 (6.16)	10.0 (9.8)
Vc ^a	83	orangerot	-	-	-	44.35 (44.19)	7.38 (7.21)	8.6 (8.6)
Vd ^a	89	rot	-	-	-	59.02 (58.89)	4.15 (4.19)	6.6 (6.5)
Vla	97	hellgelb	526	1.636	60.7	26.41 (26.35)	5.10 (5.02)	8.7 (8.7)
Vlb	90	gelb	479-480	1.405	64.6	36.26 (36.14)	6.55 (6.55)	7.4 (7.3)
Vlc	89	gelb	447	1.373	64.2	43.33 (43.17)	7.63 (7.64)	6.3 (6.3)
Vld	76	gelb	386-387	1.331	48.6	59.06 (59.22)	4.31 (4.18)	4.7 (4.7)

^a Büchi 510 Melting Point; die Werte wurden nicht korrigiert. ^b Pycnometrische Bestimmung bei 296 K mit Cyclohexan als Hilfsflüssigkeit. ^c Digitalmeter Digi 610 mit Leitfähigkeitsmesszelle der WTW Weilheim: 1×10^{-3} M in CH_2Cl_2 bei 296 K. ^d Durchgeführt im Mikroanalytischen Labor Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr. ^e Nach Aufschluss mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ mittels AAS (Perkin-Elmer Atom-Absorptionsspektrometer 300) bestimmt. ^f Langsame Zersetzung beim Aufheizen. ^g Die Verbindungen wurden als nicht kristallisierbare Öle erhalten.

Eigenschaften gestützt: Schmelzpunkte, Dichten und Leitfähigkeiten dieser Komplexe zeigen in der Reihe der Komplexe IV–VI in den Komplexen VI ein Maximum (Tabelle 1). Ursache dafür ist die hohe Symmetrie und damit die hohe mögliche Packungsdichte der Verbindungen. Verdrängungsversuche an Vertretern von VI mit koordinierbaren Anionen (I^- , CN^-) bzw. mit neutralen Liganden ($L = P(n-C_4H_9)_3$, $P(C_6H_5)_3$, $P(N(CH_3)_2)_3$, $S(CH_3)_2$, $Se(CH_3)_2$ und $Te(CH_3)_2$) unter verschiedenen Bedingungen führten nicht zur Substitution der koordinierten $P(OR)_3$ -Gruppen (Gl. 7).



Diskussion der spektroskopischen Daten

Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe II–VI (Tabelle 2, 3) zeigen bei zunehmender Substitution der koordinierten CO-Gruppen durch $P(OR)_3$ -Liganden ($R = \text{Alkyl}$) eine annähernd lineare Verschiebung der Cyclopentadienyl-Signale zu höherem Feld, die auch in geringerem Masse für die Signale der direkt am Phosphor gebundenen OCH_x -Gruppen ($x = 1-3$) beobachtet wird (Fig. 1, 2). Dagegen werden die Signale der koordinierten Phosphit-Gruppen in den ^{31}P -NMR-Spektren mit zunehmender Substitution annähernd linear zu tiefem Feld verschoben (Tabelle 4, 5; Fig. 3). Eine der möglichen Deutungen der in den NMR-Spektren gemachten Beobachtung ist, dass die stetige Verminderung des Elektronendefizits am metallischen Zentrum bei zunehmender Substitution der koordinierten CO-Gruppen durch die vergleichsweise guten Donorliganden $P(OR)_3$ erklärbar ist. Diese Substitution führt zu einer Erhöhung der Elektronendichte in der Cyclopentadienylgruppe, die sich in Einklang mit den gängigen Vorstellungen zur Theorie der Verschiebung in der NMR-Spektroskopie in einer diamagnetischen Verschiebung der betreffenden Signale äußert [15]. Entsprechende Untersuchungen an Komplexen des Typs $[C_5H_5Fe(CO)_{3-n}(E(CH_3)_3)_n]^+$ ($E = N, P, As, Sb$; [14]) bestätigen diesen Trend. Die geringfügige diamagnetische Verschiebung der am Phosphor angebotenen OCH_x -Gruppe ist dagegen nach jetzigem Kenntnisstand nicht eindeutig interpretierbar, da in den entsprechenden $E(CH_3)_3$ -Komplexen der gegenläufige Trend gefunden wird [14].

Die paramagnetische Verschiebung der ^{31}P -NMR-Signale kann als Folge des zunehmenden Elektronentransfers von den koordinierten Phosphoratomen zum metallischen Zentrum hin bei zunehmender Substitution der CO-Gruppen gedeutet

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE II–VI (δ in ppm; J in Hz)^a

Komplex	C ₅ H ₅		Ligand		
	δ	$J(\text{PH})$	δ	$J(\text{PH})$	$J(\text{HH})$
IIa	4.74 (d)	1.0	CH ₃ : 3.73 (d)	10.8	
IIId	4.18 (d)	1.0	C ₆ H ₅ : 7.38 (m)		
IIIa	4.21 (t)	1.0	CH ₃ : 3.65 (^b)	11.6	
IIIId	3.97 (t)	0.8	C ₆ H ₅ : 7.29 (m)		
IVa	5.70 (d)	1.4	CH ₃ : 3.95 (d)	11.6	
IVb	5.62 (d)	1.5	CH ₃ : 1.36 (t)		7.0
			CH ₂ : 4.26 (q(^c sep.))	7.0	7.0
IVc	5.68 (d)	1.8	CH ₃ : 1.39 (d)		6.0
			CH: 4.86 (sep. (^c m))	9.5	6.0
IVd	5.45 (d)	1.4	C ₆ H ₅ : 7.43 (m)		
Va	5.23 (t)	1.2	CH ₃ : 3.87 (d)	11.0	
Vb	5.18 (t)	1.1	CH ₃ : 1.35 (t)		6.7
			CH ₂ : 4.16 (m)		
Vc	5.20 (t)	1.3	CH ₃ : 1.42 (d)		6.0
			CH: 4.91 (m)		
Vd	4.97 (t)	1.0	C ₆ H ₅ : 7.37 (m;br)		
VIa	4.83 (q)	1.2	CH ₃ : 3.78 (^d)	10.8	
VIb	4.72 (q)	1.2	CH ₃ : 1.38 (t)		7.0
			CH ₂ : 4.28 (m(^d))	6.5	7.0
VIc	4.61 (q)	1.5	CH ₃ : 1.43 (d)		6.1
			CH: 4.98 (sep. (^d))	8.0	6.1
VId	5.06 (q)	1.6	C ₆ H ₅ : 7.05–7.20 (m)		

^a Bruker WM 300 (300 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz); ³¹P-Breitbandentkopplung und selektive Entkopplungsexperimente in den ¹H-NMR-Spektren) und JEOL PMX 60 Si (60 MHz); Lösungsmittel: CDCl₃ (II, III) und Aceton-*d*₆ (IV–VI) Verwendete Abkürzungen. d Dublett; m Multipllett; q Quartett; s Singulett; sep. Septett; t Triplett; br breit. ^b ca. 1/1/1-Triplett. ^c Multiplizität im nicht ³¹P-entkoppelten ¹H-NMR-Spektrum. ^d Multiplizität nach selektiver ¹H-Entkopplung; ca. 1/1/1/1-Quartett.

werden, da die ausgleichende Wirkung der CO-Gruppe bei der Verteilung der Elektronendichte zwischen Phosphit und Zentralmetall abnimmt [16].

Eine Diskussion der Kopplungskonstanten ³ $J(\text{PH})$ und ² $J(\text{PC})$ ist an dieser Stelle nicht möglich, da, wie bereits aus der Literatur bekannt ist [17] die Anwesenheit von zwei oder mehr Phosphor-Liganden, die am selben Metall koordiniert sind, zu sehr komplexen NMR-Spektren führt. Versuche zur Computersimulation [18] bzw. zur Abschätzung der Kopplungskonstanten [19] führen im Falle der symmetrischen Bis- und Tris-Phosphitkomplexe III, V und VI nicht zu einem eindeutigen Ergebnis, da es sich aufgrund der chemischen Äquivalenz, der magnetischen Inäquivalenz der Phosphoratom und durch die sehr grosse $J(\text{PP})$ -Kopplung um Spinsysteme des Typs $A_n A'_n XX'$ (III und V) bzw. $A_n A'_n A''_n XX'X''$ (VI; $A = {}^1\text{H}$, $X = {}^{31}\text{P}$) handelt. Zusätzliche Schwierigkeiten bereitet die Tatsache dass in keiner der untersuchten Verbindungen alle Linien gefunden werden konnten, die erst eine eindeutige Analyse der Spektren zulassen würden. Bei dem Versuch der Korrelation der Verschiebungen der Cyclopentadienyl-Gruppen in den ¹³C-NMR-Spektren mit den ³¹P-NMR-Daten der entsprechenden Komplexe IV–VI (Fig. 4) zeigen die Komplexkationen mit

(Fortsetzung s. S. 84)

TABELLE 3
¹³C-NMR-DATEN DER KOMPLEXE II-VI (δ in ppm; J in Hz) "

Komplex	C ₁ H ₅		CO		Koordinierter Ligand			
	δ	² J(CH)	δ	J(PCO)	δ	² J(PC)	¹ J(CH)	³ J(PC)
IIa	83.90		^b		CH ₃ : 52.67 (br)	8.3		
IIc	81.44		217.38	(d) 45	C(1): 151.53 (d) o-C: 121.64 (d) m-C: 129.67; p-C 125.17			4.4
IIIa	77.42		-		CH ₃ : 53.05 (br)			
IIIc	77.69		-		C(1): 152.41 (t) ¹ J(PC) 6.1; o-C: 121.96; m-C: 129.26; p-C: 124.30			
IVa	88.63	(d) 186	208.63	(d) 39	CH ₃ : 55.28 (q)	6	143	
IVb	88.57	(d) 186	208.98	(d) 38	CH ₃ : 16.16 (q)		128	7.1
IVc	88.61	(d) 186	209.54	(d) 39	CH ₂ : 65.42 (t) CH ₃ : 24.02 (q)	7.4	151	3.7
IVd	88.93	(d) 187	207.12	(d) 35	CH: 75.14 (d) C(1): 151.06 (d)	8.7	149	
					o-C: 121.88 (d)	8.7	164	4.6
					m-C: 131.68 (d)		164	
					p-C: 127.75 (d)		167	

Va	85.24	(d) 182	6.7	215.55	(d) 42	CH ₃ : 54.54 (q)	73	141	
Vb	85.37	(d) 183	6.6	^b		CH ₃ : 16.40 (q)		127	4.0
Vc	85.44	(d) 182	6.6	^b		CH ₃ : 63.58 (t)	6.6	149	
						CH ₃ : 24.20 (q)		126	3.0
Vd	85.51	(d) 183	6.6	214.50	(d) 42	CH: 72.55 (d)	8.0	149	
						C(1): 151.80 (t)	7.3		
						<i>o</i> -C: 121.40 (d)		165	6.6
						<i>m</i> -C: 131.95 (d)		166	
						<i>p</i> -C: 127.10 (d)		166	
VIa	81.70	(d) 181	6.6	-		CH ₃ : 53.93 (q ^(c))	5.7	147	
VIb	82.25	(d) 180	6.8	-		CH ₃ : 16.43 (°)		127	2.1
						CH ₃ : 62.93 (t ^(c))	3.0	147	
VIc	82.45	(d) 180	5.9	-		CH ₃ : 24.95 (q)		128	1.4
						CH: 71.45 (d ^(c))	3.4	148	
VId	82.82	(d) 188	7.0	-		C(1): 152.70 (s ^(c))	5.2		
						<i>o</i> -C: 121.96 (d)		168	
						<i>m</i> -C: 130.86 (d)		167	
						<i>p</i> -C: 126.34 (d)		165	

^a Bruker WM 300 (75.5 MHz), Bruker WP 80 WG SY (20.15 MHz) und Varian XL-100 FT (25.16 MHz); Lösungsmittel: CDCl₃ (II,III) und Aceton-*d*₆ (IV-VI). Zu den verwendeten Abkürzungen siehe Tabelle 2. ^b Nicht lokalisiert. ^c In den Protonen-breitbandenkoppelten ¹³C-NMR-Spektren erscheinen die Signale als 1/1/1/1 - Quartett.

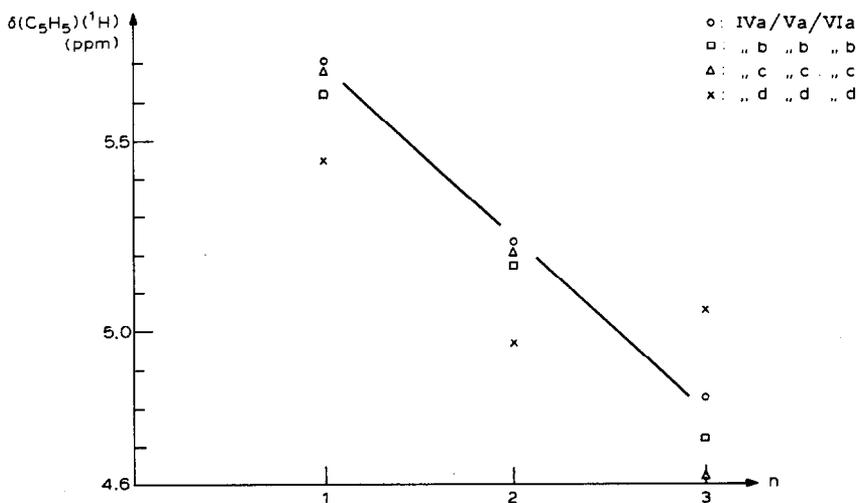


Fig. 1a. Korrelation der Verschiebung der C_5H_5 -Gruppe in der ^1H -NMR-Spektroskopie und der Anzahl der koordinierten $\text{P}(\text{OR})_3$ -Gruppen (n) in den Komplexen IVa-d-VIa-d.

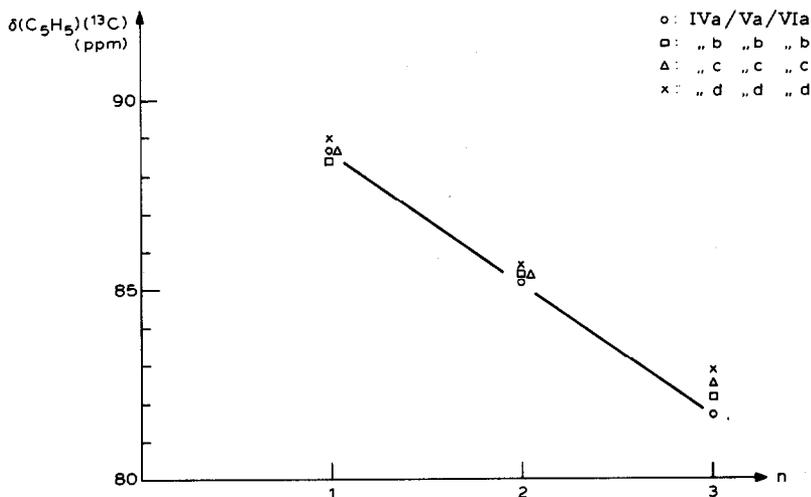


Fig. 1b. Korrelation der Verschiebung der C_5H_5 -Gruppe in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie und der Anzahl der koordinierten $\text{P}(\text{OR})_3$ -Gruppen (n) in den Komplexen IVa-d-VIa-d.

Trimethyl- bzw. Triethylphosphit als Liganden einen annähernd linearen Verlauf, während die entsprechenden Verbindungen mit Triisopropyl- und Triphenylphosphit von diesem Verlauf deutlich abweichen.

Im Falle des Triisopropylphosphits scheint die Ursache für die Beobachtung die zunehmende Raumerfüllung in der Ligandensphäre des Zentralmetalls zu sein. Dagegen sollte in den Komplexen mit Triphenylphosphit als Ligand dieser Faktor nicht ausschlaggebend sein, da die Phenylringe untereinander ihre Raumerfüllung durch Verdrehung minimieren können. Schränkt man diese Minimierungsmöglichkeit durch Verwendung von substituierten Triphenylphosphiten, die in *ortho*-Stellung einen anderen raumerfüllenden Substituenten tragen, ein, so gelingt die Synthese

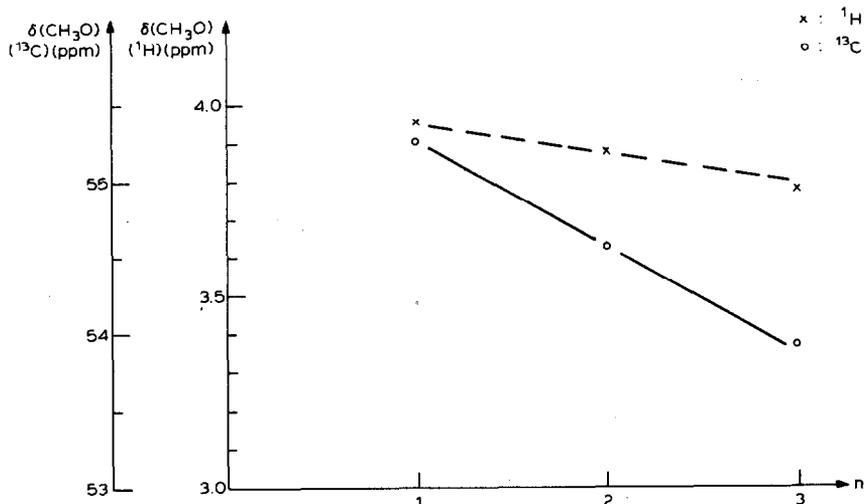


Fig. 2. Korrelation der ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Verschiebungen der OCH_3 -Gruppen in den Komplexen IVa–VIa und der Anzahl der koordinierten $\text{P}(\text{OR})_3$ -Liganden.

von Komplexationen des Typs VI bereits mit Tri-*o*-tolylphosphit nicht mehr [14]. Inwieweit elektronische Effekte für diese Abweichung verantwortlich sind, lässt sich zu diesem Zeitpunkt nicht eindeutig bestimmen. Erst weitere Untersuchungen können den Einfluss dieses Faktors eindeutig klären.

TABELLE 4

^{31}P -NMR-DATEN DER KOMPLEXE II–VI (δ in ppm; J in Hz)^a

Komplex	$\delta(^{31}\text{P})$	$^3J(\text{PH})$	$J(\text{PH})_{\text{C}_5\text{H}_5}$
IIa	181.9		
IIId	164.3		
IIIa	185.4		
IIIId	173.1		
IVa	161.9	11.7	1.3
IVb	154.2	6.8	1.6
IVc	147.6	9.7	1.6
IVd	158.7 ^b		
Va	168.8 ^b		
Vb	162.7 ^b		
Vc	157.8 ^b		
Vd	162.8 ^b		
VIa ^c	176.6 ^b		
VIb ^c	170.9 ^b		
VIc ^c	164.7 ^b		
VId ^c	177.0 ^b		

^a Bruker WP 80 bzw. WP 80 WG SY (32 MHz); Lösungsmittel: CDCl_3 (II,III) und Aceton- d_6 (IV–VI) Verschiebungen bezogen auf externe 85% wässrige Phosphorsäure in D_2O ; positive Vorzeichen liegen zu tiefen Feld. ^b Protonen-gekoppelte ^{31}P -NMR-Spektren dieser Substanzen ergaben breite Signale ohne Feinstruktur. ^c Daten des PF_6^- -Anions: ^{19}F -NMR (Perkin–Elmer R12B, 56,4 MHz; Aceton- d_6 intern. Standard CFCl_3) -70.1 ± 0.6 ppm; ^{31}P -NMR (^a) 144.0 ppm; $^1J(\text{PF})$ 707.5 Hz.

TABELLE 5
NMR-DATEN DER NICHT KOMPLEXIERTEN LIGANDEN (δ in ppm; J in Hz)

Ligand	¹ H-NMR ^a		¹³ C-NMR ^b		³¹ P-NMR ^c		
	δ	$J(\text{PH})$	$J(\text{HH})$	δ	² $J(\text{PC})$	³ $J(\text{PC})$	³ $J(\text{PH})$
P(OCH ₃) ₃	CH ₃ : 3.46 (d)	10.8		CH ₃ : 48.8	10.1		142.1
(a) P(OCH ₂ CH ₃) ₃	CH ₃ : 1.33 (t)		6.8	CH ₃ : 17.2		5.0	139.8
(b) P(OCH(CH ₃) ₂) ₃	CH ₂ : 3.84 (m)	8	6.8	CH ₂ : 58.0	11.5		
(c) P(OC ₆ H ₅) ₃	CH ₃ : 1.38 (d)		6.2	CH ₃ : 24.9		3.2	140.4
	CH: 4.36 (m)	9	6.2	CH: 65.8	11.9		
(d) P(OC ₆ H ₅) ₃	C ₆ H ₅ : 7.12 (m, br)			C(1): 151.2	3.6		129.4 (d)
				<i>o</i> -C: 120.6		7.1	
				<i>m</i> -C: 129.5			
				<i>p</i> -C: 124.1			

^a JEOL PMX 60 SI (60 MHz); Lösungsmittel: CDCl₃. Zu den verwendeten Abkürzungen siehe Tabelle 2. ^b ¹³C-NMR-Spektrenkartei des Max-Planck-Institutes für Kohlenforschung; vermessen als 25–30% Lösung in C₆D₆. ^c Bruker WP 80 WG SY (32 MHz); Lösungsmittel: CDCl₃. Verschiebungen bezogen auf externe 85% wässrige Phosphorsäure in D₂O; positive Verschiebungen liegen zu tiefen Feld. ^d Breites Signal ohne Feinstruktur im Protonen-gekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum.

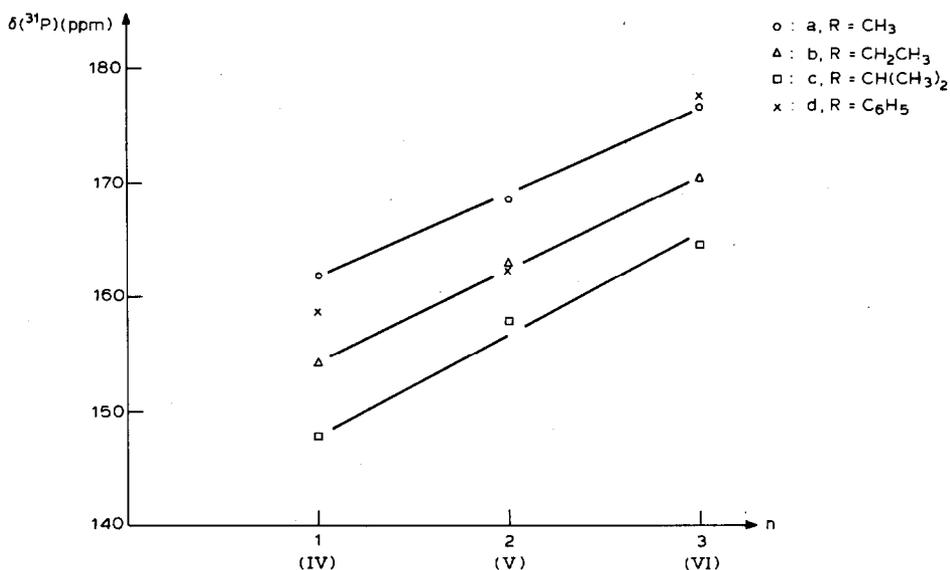


Fig. 3. Korrelation der ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Komplexe IVa-d-VIa-d und der Anzahl der am metallischen Zentrum koordinierten $\text{P}(\text{OR})_3$ -Liganden (n).

Da Bindungswinkelwerte für freie Liganden nur sehr schwierig in der Literatur zu finden sind, sollen als Vergleichsparameter für den sterischen Anspruch der einzelnen Gruppen die Minimumkegelwinkel nach Tolman [20] herangezogen werden:

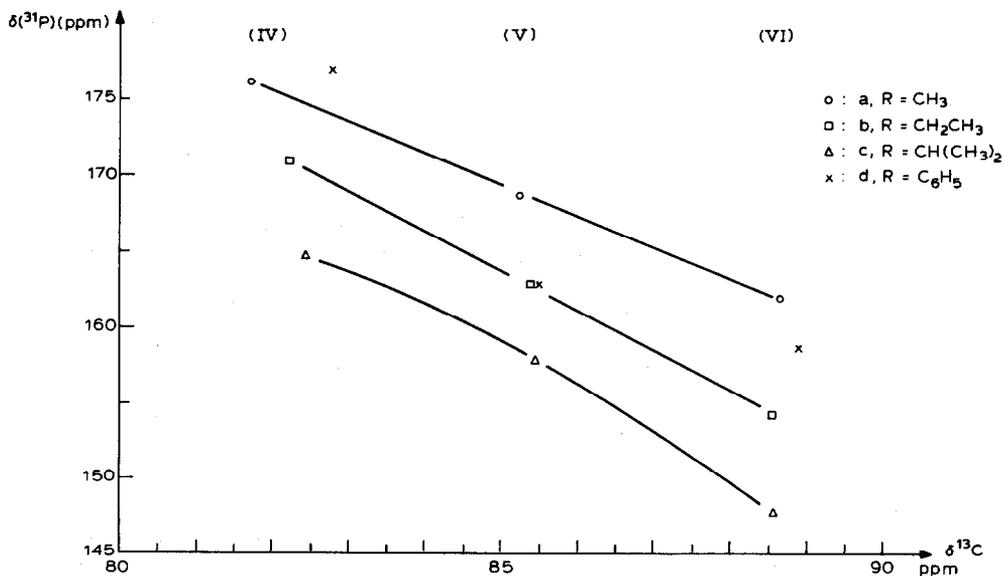
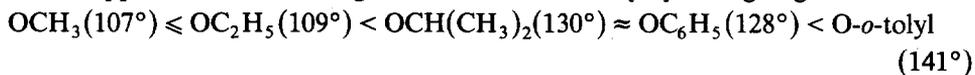


Fig. 4. Korrelation der ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Komplexe IVa-d-VIa-d und der ^{13}C -NMR-Verschiebung der C_5H_5 -Gruppen in diesen Komplexen.

Diese Werte bestätigen die bereits getroffenen Anmerkungen zur Raumerfüllung der Liganden.

Die Lage der Valenzschwingung $\nu(\text{CO})$ im IR-Spektrum von Carbonylkomplexen

TABELLE 6

IR-DATEN DER KOMPLEXE II–VI (ν in cm^{-1})^a

Komplex	$\nu(\text{CO})$ ^b	IR-Daten ^c
IIa	1981	–
IIId	1974	–
IVa	2067; 2025	3110w;sh, 3010w-m, 2945w-m;sh, 2860w-m, 1615w, 1470m;sh, 1455m-s;sh, 1440m-s, 1415s, 1295m, 1185vs;br, 1070vs;br, 1030vs;br, 885m-s, 820vs, 796vs;sh, 748vs, 608vs, 585vs, 575vs, 533vs, 518m;sh, 507s, 450w
IVb	2064; 2020	3100w;sh, 2970w;br, 2900w;br, 1615w;br, 1475w-m;sh, 1430m;sh, 1420m-s, 1408m-s, 1385m-s, 1285w-m, 1100vs;br;sh, 1010vs;br, 955vs, 885m-s, 780s, 730m-s, 606s, 585vs, 575vs, 530s;sh, 518m-s, 505m-s
IVc	2062; 2015	3110w-m, 3020w;sh, 2980m, 2930w-m, 2870w, 1615w;br, 1465m-s;sh, 1445m-s;sh, 1430s, 1415s, 1385s-vs;sh, 1375s-vs, 1330m-s, 1286w-m, 1180s-vs, 1140s-vs;sh, 1100m-s;br;sh, 1040vs;br, 980vs;br, 895s-vs;br, 885vs, 875vs;sh, 835m, 767vs, 715s, 610vs, 580vs, 560vs, 545s-vs, 522s, 500s-vs, 485m-s, 450m-s
IVd	2083; 2034	3120m, 3055m;sh, 1587vs, 1480vs, 1455m;sh, 1430m-s; sh, 1420s, 1285m, 1210vs, 1165vs;br, 1100vs;sh, 1030vs;br, 940vs;br, 885vs;sh, 835m-s;sh, 775vs, 745s;sh, 726s;sh, 695vs, 610s-vs, 600vs, 580vs;br, 525s;sh, 504vs, 498vs; sh, 480s-vs;br, 430w-m
Va	1988	–
Vb	1986	–
Vc	1979	–
Vd	1998	–
VIa	–	2988m-w, 2950m-s, 2900m;sh, 2840m-w, 1460m-s, 1440m-s;sh, 1425m;sh, 1175s, 1080vs;sh, 1035vs, 835vs, 782vs, 718s, 655s, 465m, 440m
VIb	–	2970m-s, 2928m;sh, 2900m;sh, 2835m;sh, 1475w, 1440m, 1385m-s, 1150m-s, 1090s, 1025vs;br, 945vs, 875s;sh, 835vs, 770vs, 718s-vs, 555vs, 465m;br
VIc	–	2990s, 2930s, 2870m-s, 1445m-s, 1385vs, 1370s-vs;sh, 1335m;sh, 1175s, 1140s, 1105vs, 1080vs;sh, 970vs;br, 880vs, 835vs, 750vs, 735s-vs;sh, 695m-s, 560vs, 545vs;sh, 500m, 445m
VId	–	3115vw, 3067w, 3040vw, 3018vw, 1590m-s, 1488s, 1210m, 1190s-vs, 1155s, 1025s, 925s;br, 850vs;br, 775s, 695m, 590m, 560m-s, 505m-s

^a Perkin–Elmer 397; die Eichung des Gerätes erfolgte mit einem Polystyrolstandard. Verwendete Abkürzungen: br breit; sh Schulter; Intensitätsangaben: w schwach, m mittel, s stark, v sehr. ^b Vermessen als CH_2Cl_2 -Film zwischen KBr-Platten. Reproduzierbarkeit: $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ oberhalb 2000 cm^{-1} , $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ unterhalb 2000 cm^{-1} . ^c Vermessen als KBr-Pressling gegen Luft.

gilt allgemein als Indikator für die Elektronendichte am metallischer Zentrum [21]. Tolman konnte an Komplexen des Typs $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ zeigen, dass aus der Lage der höherfrequenten $\nu(\text{CO})$ -Bande abgeleiteten Reihenfolge der Elektronendichten am metallischen Zentrum in Übereinstimmung stehen mit den Vorstellungen über den induktiven Effekt des Substituenten R [20,22]. Die für die Komplexe IV und V gemessenen Lagen der CO-Valenzschwingungen (Tabelle 6) stehen mit der von Tolman gefundenen Reihenfolge in Einklang und lassen sich über den induktiven Effekt des Restes R erklären. Auf eine genauere Interpretation der IR-Spektren der Komplexe IV und VI wird aufgrund von deren komplexer Struktur verzichtet.

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 betrug ca. 12 cm.

Die Liganden, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ sowie AgBF_4 wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet. Die nachfolgend genannten Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften erhalten: $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ (Ia; [23]), $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{THF}]\text{BF}_4$ (Ib; [10a]), $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})((\text{CH}_3)_2\text{S})_2]\text{BF}_4$ (Ic; [13]) und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(p\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (Id; [12])

1. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{P}(\text{OR})_3\text{I}$ (II). 2.0 g (6.6 mmol) Ia werden in 25 ml THF vorgelegt und mit 7 mmol $\text{P}(\text{OR})_3$ versetzt. Die so erhaltene Lösung wird 12 h unter Rühren bestrahlt, anschliessend filtriert und zur Trockne eingeeengt. Der ölige Rückstand wird mehrmals mit Petrolether (40–70°C) gerührt, worauf das Öl erstarrt. Die Komplexe fallen nach zweimaliger Umkristallisation aus Petrolether/Methylenchlorid (15/1) als analysenreine Produkte an.

2. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{OR})_3)_2\text{I}$ (III). 2.0 g (6.6 mmol) Ia werden in 25 ml THF vorgelegt und mit 33 mmol $\text{P}(\text{OR})_3$ 12 h unter Rühren bestrahlt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog 1.

Alternativ können auch 4 mmol II mit 12 mmol $\text{P}(\text{OR})_3$ unter sonst gleichen Bedingungen umgesetzt werden.

3. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OR})_3]\text{BF}_4$ (IV). 1.0 g (3.0 mmol) Ib werden in 15 ml CH_2Cl_2 vorgelegt, mit 5 mmol $\text{P}(\text{OR})_3$ versetzt und 2 h gerührt. Die Farbe der Lösung hellt sich nach der Zugabe schnell von rot nach gelb orange auf. Die so erhaltene Lösung wird in 150 ml Diethylether filtriert, wobei die Produkte als mikrokristalline blassgelbe bis gelbe Pulver anfallen. Die Umkristallisation erfolgt aus CH_2Cl_2 /Diethylether (1/4).

4. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}(\text{OR})_3)_2]\text{BF}_4$ (V). 1.0 g (2.8 mmol) Ic wird mit 5.8 mmol $\text{P}(\text{OR})_3$ in 15 ml 1,2- $\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_4$ gelöst und 15 min unter Rückfluss gekocht. Die zu Anfang braungrüne Farbe der Lösung ändert ihre Farbe schnell nach orange. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel im Hochvakuum zusammen mit überschüssigem $\text{P}(\text{OR})_3$ abgezogen und der ölige Rückstand mehrmals mit Petrolether/Diethylether (1/1) gerührt, wobei die Produkte als hochviskose, schwer kristallisierbare Öle anfallen. Die Produkte werden im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5. $C_5H_5Fe(P(OR)_3)_3 PF_6$ (VI). 1.0 g (2.7 mmol) Id werden mit 40.5 mmol $P(OR)_3^*$ in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst und 4–12 h lang bestrahlt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog 3.

Verdrängungs- bzw. Substitutionsversuche an Komplexen des Typs VI. 1 mmol VI wird in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und 12 h lang mit 3 mmol des jeweiligen Liganden gerührt (Raumtemperatur) bzw. bestrahlt. Die Lösung wird im Hochvakuum zur Trockne eingengt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert, zur Trockne eingengt und aus Methylenechlorid/Diethylether (1/4) umkristallisiert. Die so erhaltenen Produkte waren identisch (IR, NMR) mit den eingesetzten.

Dank

Prof. Dr. P. Sartori und Prof. Dr. N. Kuhn danke ich für die gewährte grosszügige Unterstützung dieser Arbeit. Den Herren Dr. R. Mynott, W. Wisniewski und J. Diemer (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr) bin ich für die Messung eines Teiles der NMR-Spektren sowie für eine Reihe von hilfreichen Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 C.A. McAuliffe and W. Levason, Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements (Studies in Inorganic Chemistry 1), Elsevier, Amsterdam, 1979.
- 2 C.H. Thiel, Dissertation Bochum 1980.
- 3 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie; Organoiron Compounds B11/B12, Springer Verlag Berlin 1983/84 und die dort zitierte Literatur.
- 4 M.A. Jenings und A. Wojcicki, Inorg. Chim. Acta, 3 (1969) 335.
- 5 D.A. Brown, H.J. Lyons, A.R. Martin und J.M. Rowley, Inorg. Chim. Acta, 3 (1969) 346.
- 6 R.J. Haines, A.L. Du Preez und I.L. Mareis, J. Organomet. Chem., 28 (1971) 405.
- 7 D.J. Jones und R.J. Mayby, Inorg. Chim. Acta, 6 (1972) 157.
- 8 D.A. Brown, H.J. Lyons und A.R. Martin, Inorg. Chim. Acta, 4 (1970) 428.
- 9 D.L. Reger und C.J. Coleman, Inorg. Chem., 18 (1979) 3155.
- 10 (a) D.L. Reger und C. Coleman, J. Organomet. Chem., 131 (1977) 153; (b) E.K.G. Schmidt und C.H. Thiel, J. Organomet. Chem., 220 (1981) 87 und [2] S.60 ff.
- 11 H. Schumann, Chemiker-Ztg., 108 (1984) 239.
- 12 (a) T.P. Gill und R.K. Mann, Inorg. Chem., 19 (1980) 3007; (b) T.P. Gill und R.K. Mann, J. Organomet. Chem., 216 (1981) 65; (c) C.C. Lee, U.S. Gill, M. Iqbal, C.I. Azogu und R.G. Sutherland, J. Organomet. Chem., 231 (1982) 151.
- 13 N. Kuhn und H. Schumann, J. Organomet. Chem., 276 (1984) 55.
- 14 H. Schumann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 15 (a) H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2. Aufl. Georg. Thieme Verlag, Stuttgart, 1983; (b) E. Breitmaier und W. Voelter, ^{13}C NMR Spectroscopie, Monographs in Modern Chemistry 5, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
- 16 (a) J.P. Collman and L.S. Hegedus, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley (California) 1980; (b) P.S. Pregosin und R.W. Kunz, ^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, Springer Verlag, Heidelberg, 1979.
- 17 (a) J.J. Bonnet, A. Thorez, A. Maismat, J. Galey und R. Poilblanc, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 5940; (b) V.V. Mainz und R.A. Anderson, Organometallics, 3 (1984) 675

* Variation des Verhältnisses Id/ $P(OR)_3$ in einem weiten Bereich führten zu keiner Änderung der Ausbeuten. Zu gleichen Ausbeuten gelangt man durch Photolyse von $[C_5H_5Fe(Aren)]PF_6$ (Aren = subst. Naphthalen, Anthracen und Pyren) [14].

- 18 Computersimulationen wurden an der Grossrechenanlage des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, durchgeführt. Als Simulationsprogramm diente LAMDIS, eine verbesserte LAOCOON Version. $J(\text{PP})$ wurde mit 141 Hz als konstant angenommen; der Wert wurde folgender Arbeit entnommen: T.P. Gill und R.K. Mann, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1986.
- 19 R.K. Harris, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2275.
- 20 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 21 P.S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London, 1977.
- 22 (a) C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2953; (b) C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2956.
- 23 G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*. Enke Verlag, Stuttgart, 1981 (3. Aufl.), Bd. 3.