Journal of Organometallic Chemistry, 320 (1987) 325–338
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

NEUE METHODEN ZUR HERSTELLUNG VON TRIALKYLPHOSPHAN-ALKADIEN-EISEN(0)-KOMPLEXEN

H. HOBERG *, K. JENNI, E. RAABE **, C. KRÜGER ** und G. SCHROTH ***

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 10 13 53, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 16. September 1986)

Summary

Mono(1,3-diene)tris(PR_3)iron(0) complexes and bis(1,3-diene)mono(PR_3)iron(0) complexes can be synthesized by reduction of $FeCl_2$ with magnesacyclopent-3-ene or activated Mg in the presence of 1,3-dienes and the appropriate PR_3 (R = Me, Et, Pr^n, Cy) ligand. How the various substituted bis(1,3-diene)PR_3-Fe^0 complexes can be obtained from the thermally unstable 1,3-butadiene-tris(PR_3)Fe^0 complexes by addition of 1,3- or 1,5-dienes is shown. The NMR spectra of these complexes indicate that they are square-pyramidal. This geometry was confirmed by a crystal structure analysis of 1,5-COD-1,3-butadiene-iron(0)-PEt_3. The probable mechanism of formation of these novel iron(0) complexes is discussed and their characteristic properties are described.

Zusammenfassung

Durch Reduktion von $FeCl_2$ mit Magnesacyclopent-3-en oder aktiviertem Mg in Gegenwart von 1,3-Dienen lassen sich unter Zusatz von geeigneten Liganden PR_3 (R = Me, Et, Pr^n, Cy) sowohl die Mono(1,3-dien)tris(PR_3)eisen(0)- als auch die Bis(1,3-dien)mono(PR_3)eisen(0)-Komplexe darstellen. Es wird aufgezeigt, wie aus den thermisch instabilen 1,3-Butadien-tris(PR_3)Fe^0-Komplexen unter Zusatz von 1,3- als auch 1,5-Dienen unterschiedlich substituierte Bis(dien)PR_3-Fe^0-Komplexe hergestellt werden können. Die quadratisch-pyramidalen Geometrien dieser Komplexe werden durch NMR-Spektren gedeutet und am Beispiel des 1,5-COD-1,3-Butadien-Eisen(0)-PEt_3 durch eine Kristallstrukturanalyse belegt. Wahrscheinliche Bildungsmechanismen dieser neuartigen Fe^0-Komplexe werden diskutiert und ihre charakteristischen Eigenschaften beschrieben.

---

* Korrespondenzautor.
** Kristallstrukturanalyse.
*** ^{1}H-NMR-Spektroskopie.

0022-328X/87/$03.50 © 1987 Elsevier Sequoia S.A.

Einleitung

Nach umfangreichen Untersuchungen über 1/1 CC-Kupplungsreaktionen von Kohlendioxid mit ungesättigten Substraten wie z.B. Alkenen, Alkadienen und Alkinen am Ligand-Ni^0-System [1] wollen wir dieses neuartige Kupplungsprinzip auch auf andere Übergangsmetallkomplexe übertragen. Verknüpfungsreaktionen am Nickel(0) gelingen nur dann, wenn die durch den Ni^0-Startkomplex vorgegebene hohe effektive Elektronendichte am Metall zusätzlich durch stark basische Liganden unterstützt wird. Will man in diesem Sinne CC-Kupplungsreaktionen auch am Eisen erreichen, so ist es sicherlich sinnvoll, von Fe^0-Komplexen auszugehen, die z.B. durch Amine oder Phosphane stabilisiert sind. Da die meisten Fe^0-Komplexe jedoch Kohlenmonoxid, eine starke π-Säure, als Liganden enthalten, sind sie für die angestrebten Reaktionen nicht sonderlich gut geeignet. Deshalb kann das Augenmerk nur auf CO-freie Eisen(0)-Komplexe gerichtet sein, von denen in der Literatur bereits einige, darunter besonders 1,3-Diolefin-Eisen(0)-Komplexe mit Phosphanliganden wie $(PMe_3)_3Fe(C_4H_6)$ (I) [2], $(PMe_3)Fe(C_4H_6)_2$ (II) [3], $(PMe_3)_3Fe$(Isopren) [4], $(PBu^n_3)Fe(C_4H_6)_2$ [5], $PPh_3Fe(C_4H_6)_2$ und $PPh_3Fe(Isopren)_2$ [6] beschrieben sind.

Es ist unlängst belegt worden, dass der Komplex I mit Kohlendioxid unter 1/1 CC-Kupplung reagiert, wobei das entstandene Fe-Carboxylat im Vergleich zur korrespondierenden Ni-Verbindung ein abweichendes Reaktionsverhalten aufweist [7]. Wir haben auch gezeigt, dass beim $(Lig)_3$-η^4-1,3-Butadien-Eisen(0) der Ligandentausch von Lig = PMe_3 mit Lig = PEt_3 den raschen Ersatz von zwei PEt_3-Einheiten durch π-Systeme (Alkene oder 1,3-Diene) bewirkt [8].

Hier beschreiben wir nun verschiedene Methoden zur Herstellung von neuen, durch PR_3 stabilisierten Alkadien-Eisen(0)-Komplexen mit R = Me, Et, Pr^n, Cy und einige ihrer Eigenschaften. Über das Reaktionsverhalten dieser neuen Verbindungen mit CO_2 werden wir gesondert berichten.

Ergebnisse

Herstellung, Charakterisierung und Eigenschaften

Eine bekannte Methode zur Darstellung von Ligand-Alkadien-Eisen(0)-Komplexen ist die Reduktion von $FeCl_2$ mit Magnesacyclopent-3-en in Gegenwart der Liganden [2b,3]. In Anlehnung an dieses Verfahren haben wir noch weitere PR_3-Alkadien-Eisen(0)-Komplexe hergestellt (Schema 1).

Die im Schema 1 aufgeführten Verbindungen lassen sich jedoch nur dann in guten Ausbeuten isolieren, wenn bei der Umsetzung bestimmte Bedingungen eingehalten werden.

Während die Darstellung von η^4-1,3-Butadien-tris(trimethylphosphan)Eisen(0) (I) noch bei Raumtemperatur möglich ist, gelingt sie beim entsprechenden PEt_3-Komplex nur bei −10°C. Lässt man bei dieser Temperatur Magnesacyclopent-3-en · 2THF (III) [9] auf eine Suspension von $FeCl_2$ (IV) und PEt_3 (V) in THF (Molverhältnis III/IV/V = 1/1/3) einwirken, so erhält man den Komplex VI nun in 68% Ausbeute [8]. Eine noch tiefere Temperatur muss eingehalten werden, wenn als stabilisierender Ligand PPr^n_3 eingesetzt wird; es ensteht dann bei −40°C der Komplex VII in 38% Ausbeute.

(Fortsetzung s. S. 330)

TABELLE 1. AUSBEUTEN UND CHARAKTERISIERUNG DER TRIALKYLPHOSPHAN-DIEN-EISEN(0)-KOMPLEXE

Komplex	$(R_3P)_x Fe$ [R'', R', R'] $Y_{a,b}$					Ausbeuten (%) nach Methode			Fp. (Zers.) (°C)	Elementaranalysen (gef. (ber.)(%))			
						A	B	C		C	H	P	Fe
	x	R	y	R'	R''								
I	3	Me	1	H	H	78	[b]	[a]	(120)				
II	1	Me	2	H	H	19	12	[a]	161–162 (200)	55.08 (55.00)	8.76 (8.75)	12.84 (12.99)	23.14 (23.33)
VI	3	Et	1	H	H	68	42	[a]	(48)	56.94 (56.89)	10.93 (10.99)	20.14 (20.04)	12.10 (12.07)
VII	3	Pr^n	1	H	H	38	[b]	[a]	44 (65)	59.80 (63.05)	11.20 (11.69)	15.02 (15.76)	8.92 (9.49)
IX	1	Et	2	H	H	75	[b]	82	67 (170)	59.57 (59.60)	9.57 (9.74)	11.90 (10.99)	19.64 (19.86)
X	1	Cy	2	H	H	34	38	[a]	(117–120)	71.20 (70.27)	10.40 (10.14)	6.46 (6.98)	11.81 (12.61)
XI	3	Me	1	H	Me	[a]	49	[a]	(110–120)	47.86 (47.73)	10.08 (9.94)	26.32 (26.42)	15.80 (15.90)
XII	3	Me	1	Me	H	[a]	24	[a]	(160)	49.36 (49.18)	9.66 (10.11)	25.41 (25.41)	15.46 (15.30)
XIV	1	Et	2 a 2 b	H H	H Me	[b]	[b]	66	107 (125–130)	60.69 (60.81)	9.80 (9.78)	10.41 (10.47)	18.89 (18.92)
XV	1	Et	2	H	Me	[a]	35	[a]	68 (128–132)	61.72 (61.94)	9.40 (10.00)	10.36 (10.00)	18.50 (18.06)
XVI	1	Et	2 a 2 b	H 1,5-COD	H	[b]	[b]	85	(82)	64.18 (64.29)	9.01 (9.82)	9.28 (9.23)	16.68 (16.67)

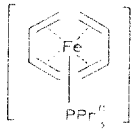
[a] Methode nicht anwendbar. [b] Versuch nicht durchgeführt.

TABELLE 2

IR, MS, ^{31}P-NMR UND ^{1}H-NMR DER TRIALKYLPHOSPHAN-DIEN-EISEN(0)-KOMPLEXE

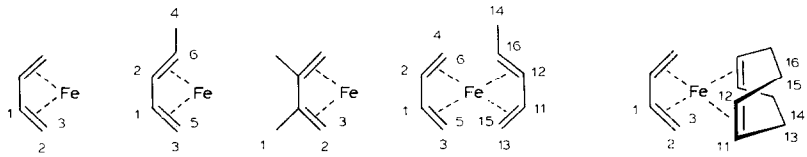
Komplex	IR (KBr) (cm^{-1})		MS (70 eV)
	1,3-Dien	Trialkylphosphan	m/z (M^+)
I			338
II	3038, 1208, 1185, 650, 540, 465	1425, 1278, 945, 752 [a]	240
VI	3028, 669, 592, 473, 430	1458, 1419, 1373, 1260, 1030, 758 [b]	kein Molekülpeak grösstes Bruchstück: 346 (M^+ − PEt_3)
VII	3015, 663, 473, 433	1455, 1411, 1371, 1080, 726 [c]	Zersetzung neben 324 [d]
IX	3038, 3025, 1210, 1185, 645, 615, 533, 455	1455, 1430, 1370, 1255, 1030, 758	282
X	3040, 1218, 640, 460, 430	1440, 1005, 895, 885, 849, 720, 529, 500	444
XI	3040, 3010, 1365, 1270, 650, 470	1290, 930, 690	352
XII	3050, 3005, 650, 599, 475, 430,	1270, 930, 725	366
XIV	3038, 1213, 1188, 650, 613, 535, 458	1373, 1258, 1034, 760	296
XV	3020, 1220, 1190, 650, 615, 530, 455	1258, 1030, 890, 760 [d]	310
XVI	695, 612, 465, 410 1480, 1465, 1320, 880, 490 [e] 3050, 3020 [f]	1450, 1430, 1375, 1245, 1030, 765	336

[a] Kap. in Nujol gemessen. [b] −40°C. [c] −50°C. [d] Kap. gemessen. [e] 1,5-COD. [f] olef. CH. [g] In C_6D_6, 2.09 ppm. gemessen. [h] In C_4D_8O, 3.58 ppm. gemessen. [i] 400 MHz. [k]



^{31}P-NMR [32 MHz, $(CD_3)_2CO$]		^{1}H-NMR [200 MHz, $(CD_3)_2CO$, 2.04 ppm]	
Messtemperatur (°C)	δ (ppm)	Messtemperatur (°C)	δ (ppm)
−30	26.5 (1P), 24.8 (d, 2P; *J*(PP) 7.9 Hz) [g]	−30	4.14 (2H, H(1)); 1.41 (9H, H(7)); 1.08 (18H, H(7)); 0.31 (2H, H(2)); −1.88 (2H, H(3))
		28	4.40 (4H, H(1)); 1.77 (9H, H(7)); 0.81 (4H, H(2)); −1.33 (4H, H(3)) [i]
−40	44.7 (t, 1P), 38.4 (d, 2P; *J*(PP) 4.3 Hz) [g]	−40	4.94 (2H, H(1)); ca. 0.8 (2H, H(2)); −1.63 (2H, H(3)); 1.88, 1.47, 1.20, 0.91 (45H, H(7,8)) [g]
−30	39.0 (t, 1P), 33.6 (d, 2P; *J*(PP) 4.3 Hz)		
28	53.4	28	4.45 (4H, H(1)); 2.10 (6H, H(7)); 1.24 (9H, H(8)); 0.88 (4H, H(2)); −1.41 (4H, H(3))
28	58.7 [h]	28	4.43 (4H, H(1)); 2.13, 1.80, 1.34 (33H, 3Cy); 0.97 (4H, H(2)); −1.39 (4H, H(3)) [h]
−50	27.7(*d*, P_A), 24.4 (d, P_B), 19.5 (dd, P_C); *J*(AB) −0.2, *J*(AC) 58.0, *J*(BC) 10.2 Hz)	−30	4.10 (1H, H(2)); 4.01 (1H, H(1)); 1.42, 1.17, 1.06 (9H, H(7)); 1.13 (3H, H(4)); 0.19 (1H, H(3)); −1.29 (1H, H(6)); −2.37 (1H, H(5)) [i]
−40	25.7 (br, 1P), 21.1 (br, 2P) [g]	28	−2.06 (2H, H(3)); H(1), H(2), und H(7) nicht eindeutig identifiziert.
28	49.3	28	4.51 (1H, H(1)); 4.41 (1H, H(2)); 4.38 (1H, H(11)); 4.22 (1H, H(12)); 2.12 (6H, H(7)); 1.25 (9H, H(8)); 0.85 (3H, H(14)); 0.79 (1H, H(3)); 0.76 (1H, H(4)); 0.64 (1H, H(13)); −0.82 (1H, H(16)); −1.41 (1H, H(6)) −1.42 (1H, H(5)); −1.51 (1H, H(15)) [i]
28	45.6	0	4.48 (2H, H(2)); 4.30 (2H, H(1)); 2.23 (6H, H(7)); 1.26 (9H, H(8)); 0.95 (6H, H(4); 0.44 (2H, H(3)); −0.89 (2H, H(6)); −1.70 (2H, H(5))
		28	5.80 (2H, H(1)); 2.52, 2.39 (2H, H(11,12)); 2.27 (6H, H(7)); 1.69 (2H, H(15)); 1.58 (2H, H(14)); 1.10 (9H,. H(8)); −0.17 (2H, H(2); −1.97 (2H, H(3)); H(13) und H(16) nicht identifiziert

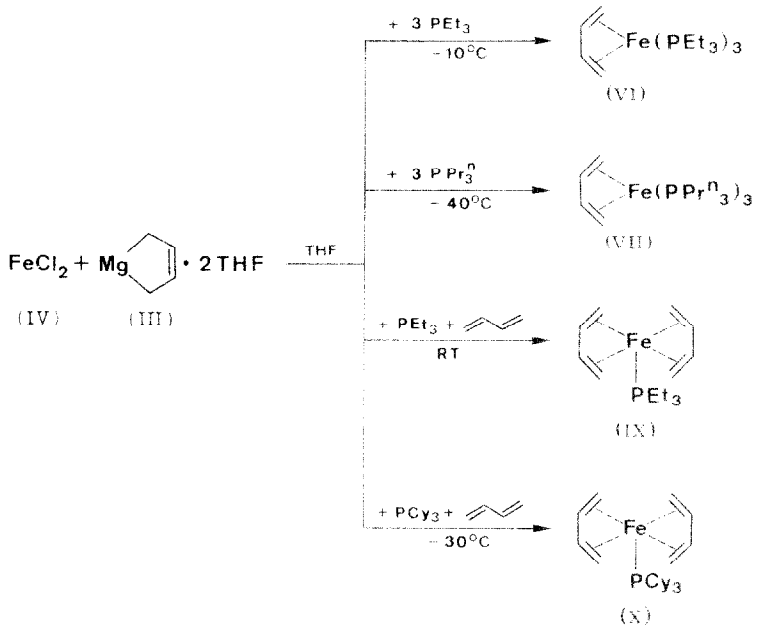
Diolefin-Eisen Substrukturen



(I, II, VI, VII, IX, X) (XI, XV) (XII) (XIV) (XVI)

Bezifferung der Ligand-H-Atome: $Fe\,P(CH_3)_3$ (7); $Fe\,P(CH_2-CH_3)_3$ (7, 8)

(Die Bezifferung ist unsystematisch und dient nur zur Zuordnung der ^{1}H-NMR-Signale)



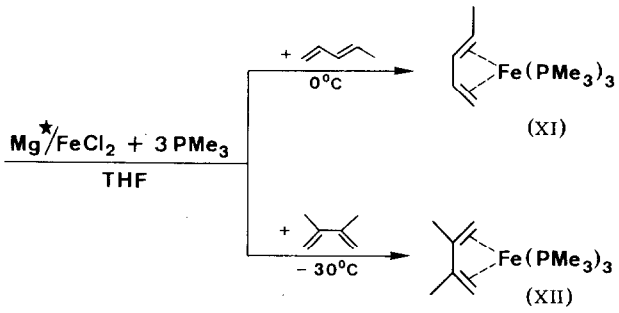
SCHEMA 1

Führt man die Reduktion von IV mit III in Gegenwart von PR_3 nicht im Molverhältnis 1/1/3, sondern 1/1/1, jedoch unter Zugabe von 1,3-Butadien (VIII) durch, so lassen sich sowohl mit R = Et als auch mit R = Cy bei Raumtemperatur bzw. −30°C die Bis(Butadien)Mono(Phosphan)Eisen(0)-Komplexe IX (75%) und X (32%) herstellen. Einige Eigenschaften, physikalische und spektroskopische Daten der Eisen(0)-Komplexe VI, VII, IX und X sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

Durch das Reduktionsverfahren $FeCl_2/PR_3$ (+1, 3-Butadien) + Magnesacyclopent-3-en sind somit eine Reihe von $(PR_3)_xFe(1,3\text{-Butadien})_y$-Komplexen in guten Ausbeuten zugänglich (Methode A). Es ist jedoch nicht möglich, dieses Verfahren auch auf substituierte 1,3-Butadiene auszudehnen, da die entsprechenden Magnesacyclopent-3-ene nicht ohne weiteres erhältlich sind. So reagiert z.B. 1,3-Pentadien mit Magnesium gar nicht [10], während z.B. Myrcen zwar reagiert, jedoch Polymere bildet [11], die nicht mehr als Reduktionsmittel verwendet werden können.

Als alternative Darstellungsmethode für 1,3-Butadien-PR_3-Fe^0-Komplexe, die am Kohlenwasserstoff-Gerüst Alkylsubstituenten tragen, bietet sich die Reduktion von $FeCl_2$ in Gegenwart des Diens und des zur Stabilisierung erforderlichen PR_3 mit aktiviertem Magnesium an, das in Form von Mg-Anthracen (Mg^*) schon vielfach für Übergangsmetallsalz-Reduktionen eingesetzt worden ist [12].

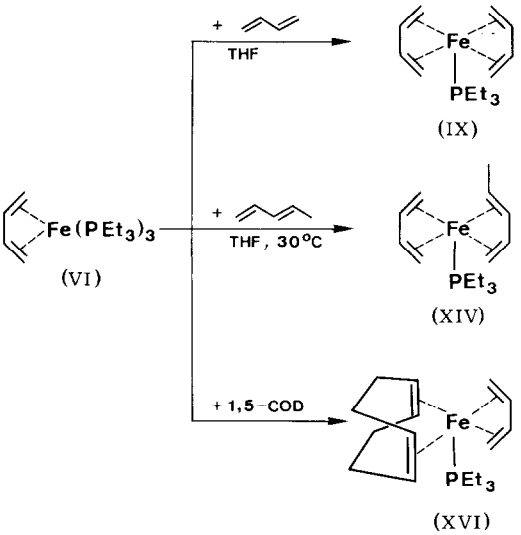
Gibt man zu einer Suspension von Mg^*, PMe_3 und 1,3-Pentadien (0°C) bzw. 2,3-Dimethylbutadien (−30°C) (Molverhältnis 1/3/1) in THF portionsweise die äquimolare Menge $FeCl_2$, so lassen sich nun auch die Tris(trimethylphosphan)-η^4-1,3-Diolefin-Eisen(0)-Komplexe XI (48% Ausbeute) und XII (24% Ausbeute) kristallin isolieren (Schema 2). Eigenschaften und Daten der nach dieser Methode (Methode B) hergestellten Komplexe sind ebenfalls in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.



SCHEMA 2

Nachdem es gelungen ist, unter Anwendung der Methoden A oder B eine breitere Palette verschiedener Alkadien-Fe^0-Komplexe mit PR_3-Liganden darzustellen, sollte es nun auch möglich sein, den Einfluss von R (R = Me, Et, Pr^n, Cy) auf das Reaktionsverhalten dieser Komplexe zu erkennen.

Ein besonders gravierender Unterschied zwischen den beiden trisubstituierten Monobutadien-Komplexen I und VI zeigt sich im gelösten Zustand. Während der Trimethylphosphan-Komplex I in Toluol noch bei 80°C längere Zeit stabil ist [2a], bildet der entsprechende Triethylphosphan-Komplex VI in THF schon bei 5°C elementares Eisen und den Bis(Butadien)Komplex IX (40% Ausbeute). Löst man hingegen VI in THF unter Zugabe von zwei Moläquivalenten VIII, so erfolgt keine Eisenabscheidung mehr, sondern es ensteht jetzt IX in 85% Ausbeute. Hieraus folgt, dass der Bis(Butadien)Komplex IX in Lösung stabiler ist also der Mono(Butadien) Komplex VI. Obwohl beide Verbindungen 18e-Komplexe sind, wird die Stabilisierung von IX gegenüber VI offenbar durch den zweifachen Chelat-Effekt des 1,3-Butadiens in IX hervorgerufen.



SCHEMA 3

Die Umsetzung von VI plus Butadien zu IX stellt somit eine neuartige Basisreaktion zur Herstellung von weiteren Bis(Dien)Eisen-Triethylphosphan-Komplexen dar (Methode C, Schema 3).

Nach dieser Methode lassen sich sogar zwei unterschiedliche Diene am zentralen PEt_3-Fe^0-Komplexrumpf fixieren. So entsteht bei der Einwirkung von 1,3-Pentadien (XIII) auf VI (Molverhältnis XIII/VI = 5/1) in THF bei 30°C der 1,3-Pentadien-1,3-Butadien-PEt_3-Eisen(0)-Komplex XIV in 66% Ausbeute. Bemerkenswert ist, dass bei dieser Umsetzung auch dann nur XIV und nicht der Bis(1,3-Pentadien)Komplex XV entsteht, wenn der 1,3-Pentadien-Anteil auf das Doppelte erhöht wird.

Der Komplex XV lässt sich jedoch in guter Ausbeute erhalten, wenn IV mit V, XIII und Mg-Anthracen (Molverhältnis IV/V/XIII/Mg* = 1/1/3/1) bei −30°C in THF nach Methode B umgesetzt wird (Ausbeute 72%).

Wie bereits erwähnt, führt die Umsetzung von VI mit 1,3-Pentadien bei jedem Molverhältnis nur zu XIV und nicht zu XV. Dies verdeutlicht die starke Fixierung des unsubstituierten 1,3-Butadiens an das PEt_3-Eisen(0)-System. Ein Ersatz von 1,3-Butadien in VI durch andere 1,3-Diolefine ist somit unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich.

Jedoch lassen sich aus VI zwei der PEt_3-Liganden glatt durch den Chelat-Bildner 1,5-COD verdrängen; der Komplex XVI wird hierbei in 85% Ausbeute gebildet (Schema 3). Auch hier gelingt es nicht, das in XVI fixierte 1,3-Butadien durch ein weiteres 1,5-COD zum Bis(1,5-COD)Eisen-triethylphosphan zu ersetzen, selbst dann nicht, wenn man unverdünntes 1,5-COD bei Raumtemperatur auf VI einwirken lässt.

Geometrie der Komplexe

Aus den ^{31}P-NMR-Spektren der Komplexe I, VI, VII, XI und XII lassen sich Hinweise auf die Strukturen dieser Verbindungen ableiten. So weisen die Vertreter mit symmetrischen (unsubstituierten bzw. disubstituierten) 1,3-Dienen AX_2- oder AB_2-Systeme auf.

Dieser Befund kann nur mit einer quadratisch-pyramidalen Konfiguration erklärt werden, in der sich zwei Phosphor-Atome an den Ecken der Grundfläche und eines auf der Spitze des Polyeders befinden. Bei den beiden denkbaren trigonal-bipyramidalen Konfigurationen müssten drei unterschiedliche ^{31}P-NMR-Verschiebungen erhalten werden.

Diese beobachtet man nur beim 1,3-Pentadien-Komplex XI, dessen Spektrum jedoch aufgrund der unsymmetrischen Substitution am 1,3-Dien ebenfalls mit einer quadratisch pyramidalen Geometrie in Einklang gebracht werden kann.

Mit ergänzenden Informationen aus den ^{1}H-NMR-Spektren (nur drei unterschiedliche Protonen-Resonanzen für die einfachen 1,3-Diene) kann gefolgert werden, dass auch die Bis-1,3-Dien-Komplexe II, IX, X, XIV und XV in Form quadratischer Pyramiden vorliegen. Im Falle des 1,5-COD- 1,3-Butadien-triethylphosphan-eisen(0) (XVI) wurde dies schliesslich durch eine Kristallstrukturanalyse belegt.

Kristallstrukturanalyse von XVI

$C_{18}H_{33}FeP$, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), a 13.304(1), b 10.009(1), c 13.233(1) Å, β 94.46(1)°, V 1757 Å^3, $Z = 4$, D_{ber} 1.27 g cm^{-3}, μ(Mo-K_α) 9.37 cm^{-1},

Strukturlösung nach der Patterson-Methode mit 3413 Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$. $R = 0.029$, $R_w = 0.041$ für 181 verfeinerte Parameter [13].

Die Koordinationsgeometrie am zentralen Eisen-Atom lässt sich als quadratisch-pyramidal beschreiben. Demnach besetzen die Kantenmitten der Verbindungslinien C(1)–C(2), C(5)–C(6), C(20)–C(21) und C(22)–C(23) die Basisfläche, aus der das Eisen-Atom um 0.54 Å in Richtung des die apikale Position besetzenden Phosphor-Atoms herausgehoben ist.

Der 1,5-COD-Ligand liegt in der Wannenkonformation vor. Wie bei mehrfach gebundenen Ringsystemen üblich, liegen die C–C-Winkel oberhalb der sonst für sp^2- und sp^3-hybridisierten C-Atome gefundenen Werte: hier 126.2(2) bis 122.9(2)° für sp^2 und 111.3(2) bis 112.9(1)° für sp^3. Die Fe–C-Abstände zum η^4-gebundenen COD sind im Rahmen der Messgenauigkeit gleich (Mittelwert 2.129 Å). Am tetrahapto-gebundenen Butadien-Liganden deutet sich schwach eine lang-kurz-lang-Abfolge der C–C-Bindungslängen an (1.419(3), 1.402(3), 1.424(3) Å), verbunden mit den dazugehörigen unterschiedlichen Fe–C-Bindungslängen (2.099(2), 2.068(2), 2.081(2), 2.112(2) Å).

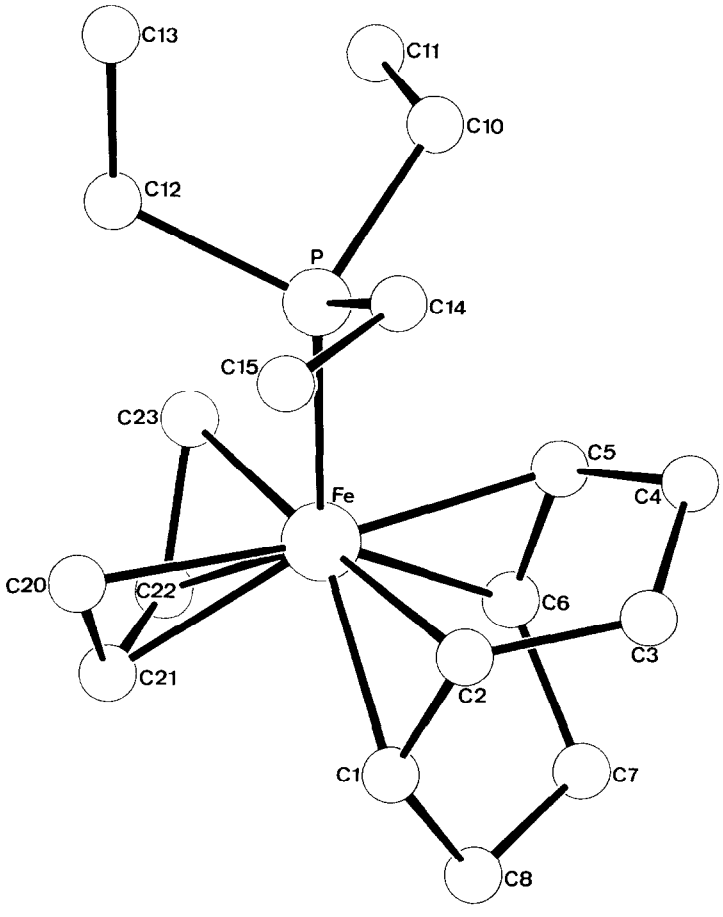


Fig. 1. Molekülstruktur von XVI.

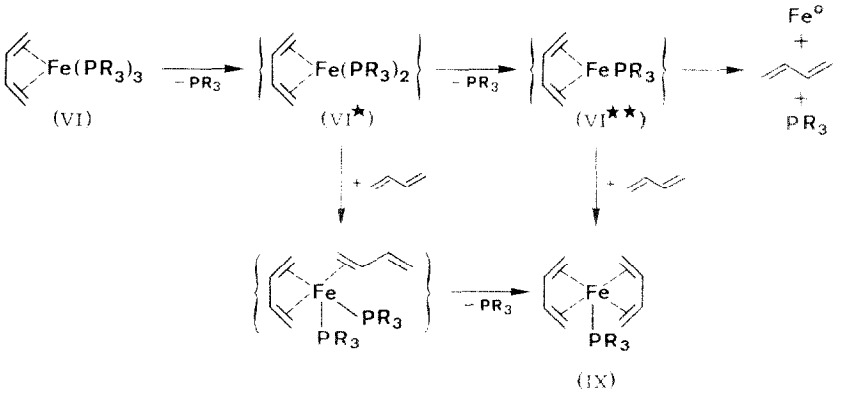
TABELLE 3

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND BINDUNGSWINKEL (°) VON XVI (Standardabweichungen in Klammern)

Fe–P	2.284(1)	C(23)–Fe–C(22)	39.8(1)
Fe–C(1)	2.131(2)	C(23)–Fe–C(5)	96.5(1)
Fe–C(2)	2.152(2)	C(23)–Fe–P	87.4(1)
Fe–C(5)	2.113(2)	C(22)–Fe–C(21)	39.5(1)
Fe–C(6)	2.120(2)	C(21)–Fe–C(20)	39.7(1)
Fe–C(20)	2.112(2)	C(21)–Fe–C(1)	79.6(1)
Fe–C(21)	2.081(2)	C(20)–Fe–C(1)	88.1(1)
Fe–C(22)	2.068(2)	C(6)–Fe–C(5)	38.5(1)
Fe–C(23)	2.099(2)	C(5)–Fe–P	85.3(1)
P–C(10)	1.858(2)	C(2)–Fe–C(1)	38.1(1)
P–C(12)	1.857(2)	C(14)–P–C(12)	99.9(1)
P–C(14)	1.849(2)	C(14)–P–C(10)	98.4(1)
C(1)–C(2)	1.399(3)	C(14)–P–Fe	118.3(1)
C(1)–C(8)	1.512(3)	C(12)–P–C(10)	99.4(1)
C(2)–C(3)	1.524(3)	C(12)–P–Fe	118.0(1)
C(3)–C(4)	1.537(3)	C(10)–P–Fe	119.0(1)
C(4)–C(5)	1.517(3)	C(8)–C(1)–C(2)	126.2(2)
C(5)–C(6)	1.395(3)	C(3)–C(2)–C(1)	123.4(2)
C(6)–C(7)	1.525(3)	C(4)–C(3)–C(2)	112.9(1)
C(7)–C(8)	1.521(4)	C(5)–C(4)–C(3)	112.3(2)
C(10)–C(11)	1.526(3)	C(6)–C(5)–C(4)	122.9(2)
C(12)–C(13)	1.521(3)	C(7)–C(6)–C(5)	123.2(2)
C(14)–C(15)	1.531(3)	C(8)–C(7)–C(6)	111.3(2)
C(20)–C(21)	1.424(3)	C(7)–C(8)–C(1)	112.0(2)
C(21)–C(22)	1.402(3)	C(11)–C(10)–P	115.8(2)
C(22)–C(23)	1.419(3)	C(13)–C(12)–P	118.6(2)
		C(15)–C(14)–P	114.7(1)
		C(22)–C(21)–C(20)	118.6(2)
		C(23)–C(22)–C(21)	119.2(2)

Zur thermodynamischen Stabilität von Tris(trialkylphosphan)eisen-Komplexen

Die grosse Veränderung der Stabilitätseigenschaften von η^4-1,3-Butadien-tris(trialkylphosphan)eisen(0)-Komplexen beim Übergang von Ethyl- zu Methylsubstituenten am Phosphor erscheint zunächst überraschend.



SCHEMA 4

TABELLE 4

θ-WERTE UND ELEKTRONISCHE PARAMETER ν EINIGER PR_3-LIGANDEN

Lig	ν (cm^{-1})	θ (°)
PCy_3	2056.4	170
PEt_3	2061.7	132
PMe_3	2064.1	118

Während VI mit PEt_3 in THF schon bei 5°C zu IX, elementarem Eisen und freiem Ligand abreagiert, ist I mit PMe_3 in THF noch bis 60°C stabil und zeigt auch oberhalb dieser Temperatur in Gegenwart von 1,3-Butadien (2 bar) die bei VI beobachtete Umbildung nicht, sondern zersetzt sich vollständig. Folgende Teilschritte können diese Reaktion recht einfach beschreiben (Schema 4).

Durch schrittweise Abdissoziation von Phosphan-Liganden entstehen zunächst aus VI die 16- bzw. 14e- Rumpfkomplexe VI* und VI**, welche dann zu Butadien, elementarem Eisen und freiem Liganden zerfallen. Vorher können sich jedoch die postulierten Intermediate VI* bzw. VI** durch Fixierung eines zweiten 1,3-Butadiens zum 18e-Komplex IX stabilisieren, der nun zwei η^4-gebundene 1,3-Diene enthält.

Eine solche Stabilisierungsreaktion kann offenbar durch zwei unterschiedliche Faktoren der PR_3-Liganden gesteuert werden:

(a) Wie an Pd^0-Komplexen [14] nachgewiesen werden konnte, nehmen die Geschwindigkeitskonstanten der Ligand-Abdissoziation in derselben Reihenfolge zu, wie sich die von Tolman [15] zuerst definierten Kegelöffnungswinkel θ der Phosphane aufweiten.

(b) Die nachfolgende Stabilisierung wird um so leichter ablaufen, je weniger elektronegativ (schwächere Retro-Dativ-Bindung HOMO(Fe^0) → LUMO(PR_3)) der Ligand ist.

Einige charakteristische ν- und θ-Werte sind in Tab. 4 aufgeführt.

Aus den vorstehenden Daten erklärt sich auch die Beobachtung, dass die entsprechend VI* und VI** ebenfalls zu diskutierenden Rumpfkomplexe I* bzw. I** mit PMe_3 nicht von 1,3-Butadien zu II abgefangen werden können. Damit in Einklang steht, dass sich II nur in max. 19% Ausbeute (Methode B) darstellen lässt, wohingegen dies bei IX in 75% Ausbeute gelingt.

Der Einfluss der Kegelöffnungswinkel θ zeigt sich sehr drastisch bei Einsatz des sterisch sehr anspruchsvollen PCy_3-Liganden. Hierbei wird nur noch der Bis(1,3-butadien)komplex XII und nicht mehr der $(PCy_3)_3$-Mono(1,3-butadien)komplex gebildet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in ausgeheizten Apparaturen unter Argon durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Nicolet 7199 FT-IR; Massenspektren: Finnigan MAT 311a (70 eV); ^{1}H-NMR-Spektren: Bruker WP 80 bei 200 MHz und Bruker WH 400 bei 400 MHz; ^{31}P-NMR-Spektren: (H_3PO_4 externer Standard): Bruker WP 80 bei 32.4 MHz. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr durchgeführt.

Herstellung von Magnesacyclopent-3-en · 2THF (III)

Zu einer Suspension von 39.76 g (1.636 mol) Mg in 50 ml THF werden zunächst 4 ml Ethylbromid getropft. Zu dem so aktivierten Mg werden nun bei −20°C weitere 550 ml THF und 43.4 g (70 ml, 804 mmol) 1,3-Butadien gegeben. Das Reaktionsgefäss wird mit einem Intensivkühler (festes CO_2/Aceton, −78°C) versehen und bei 20°C gerührt. Dabei geht das Mg weitgehend in Lösung, während sich gleichzeitig ein hellgelber Niederschlag ausbildet. Nach 5 d wird der Feststoff von den nicht umgesetzten Mg-Spänen vorsichtig abdekantiert, vom THF abfiltriert und am Hochvakuum (10^{-5} bar) getrocknet.

Erhalten: 145.6 g (655 mmol, 82%) III.

Herstellung des Mono(1,3-Butadien)Eisen(0)-Komplexes VI (typische Arbeitsvorschrift, Methode A)

Zu einer Suspension von 6.08 g (47.99 mmol) $FeCl_2$ in 150 ml THF werden bei 20°C 18.14 g (153.56 mmol) PEt_3 gegeben, wobei der grösste Teil des Feststoffs unter Braunfärbung in Lösung geht. Nach Abkühlen auf −10°C setzt man dann unter Rühren 10.87 g (48.69 mmol) Magnesacyclopent-3-en · 2THF portionsweise zu. Nach ca. 36 h wird das THF bei −10°C (10^{-5} bar) abdestilliert.

Zur Abtrennung der unlöslichen Magnesiumsalze wird der Rückstand in ca. 300 ml Pentan (−10°C) aufgenommen, filtriert, das Filtrat auf ein Drittel seines Volumens eingeengt und auf −78°C abgekühlt. Die nach 1 d ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und zur Reinigung in wenig Diethylether (−78°C) umkristallisiert.

Erhalten: 15.14 g (32.62 mmol, 68%) VI.

Die Herstellung der in Tab. 1 aufgeführten Komplexe I und VII erfolgt analog, wobei jedoch zur Gewinnung von I 20°C eingehalten werden können, VII hingegen bei −40°C dargestellt werden muss. Die Reinigung von VII erfolgt durch Umkristallisation in Aceton (−78°C).

Herstellung des Bis(1,3-Butadien)Eisen(0)-Komplexes IX (typische Arbeitsvorschrift, Methode A)

Zu einer Suspension von 2.78 g (21.94 mmol) $FeCl_2$ in 70 ml THF werden bei 0°C 2.59 g (21.93 mmol) PEt_3 und 1.78 g (2.87 ml, 32.96 mmol) 1,3-Butadien gegeben. Das Reaktionsgefäss wird mit einem Intensivkühler festes CO_2/Aceton, −78°C) versehen und unter Rühren 5.31 g (23.92 mmol) Magnesacyclopent-3-en · 2THF portionsweise zugesetzt. Nach 24 h wird das THF bei RT (10^{-3} bar) abdestilliert.

Zur Abtrennung der Magnesiumsalze wird der Rückstand in ca. 200 ml Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat zur Trockene eingeengt. Zur Reinigung wird in wenig Diethylether (−78°C) umkristallisiert.

Erhalten: 4.65 g (16.50 mmol, 75.2%) IX.

Die Herstellung der in Tab. 1 aufgeführten Komplexe II und X erfolgt analog, wobei zur Gewinnung von X jedoch −30°C erforderlich sind.

Zur Isolierung von X hat sich folgende Reinigungsmethode als besonders zweckmässig erwiesen: Der nach der Pentan-Extraktion verbleibende Rückstand wird bei 20°C kurz in Aceton digeriert, filtriert und das Filtrat verworfen. Der so erhaltene Rückstand wird mit 200 ml siedendem Pentan pro g Substanz erwärmt, erneut filtriert, der Filterrückstand (elementares Eisen) verworfen und das Filtrat

auf −20°C abgekühlt. Aus der Pentan-Lösung kristallisiert X dann analysenrein aus [16].

Herstellung des Eisen(0)-Komplexes XI (typische Arbeitsvorschrift, Methode B)

Zu einer Suspension von 291.7 mg (12 mmol) Magnesium und 128.3 mg (0.72 mmol) Anthracen in 12 ml THF [12] wird bei 0°C 2.32 g (30.51 mmol) PMe_3 und 0.69 g (10.17 mmol) *E*-1,3-Pentadien gegeben. Die Suspension wird nun mit 25 ml THF verdünnt und dann portionsweise 1.289 g (10.17 mmol) $FeCl_2$ zugesetzt. Nach 24 h Rühren wird das THF bei 0°C (10^{-3} bar) abdestilliert und der Rückstand zur Abtrennung der unlöslichen Magnesium-Salze in 60 ml Pentan (−20°C) aufgenommen. Nach der Filtration wird die Pentan-Lösung auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt und die nach 1 d bei −78°C ausgeschiedenen Kristalle zur Reinigung in wenig Diethylether (−78°C) umkristallisiert.

Erhalten: 1.71 g (4.87 mmol, 47.9%) XI.

Die Herstellung der in Tab. 1 aufgeführten Komplexe II, VI, X, XII und XV erfolgt analog, wobei zu ihrer Gewinnung mit Ausnahme von II jedoch Temperaturen von −30°C eingehalten werden müssen. Der Komplex X wird wie vorstehend beschrieben isoliert.

Herstellung des Eisen(0)-Komplexes XIV (typische Arbeitsvorschrift, Methode C)

2.19 g (4.72 mmol) VI (nach Methode A erhalten) wird in 50 ml THF (−10°C) gelöst, mit 1.28 g (18.88 mmol) *E*-1,3-Pentadien versetzt und auf 32°C erhitzt. Nach 3 d Rühren wird das THF bei RT (10^{-3} bar) abdestilliert, der braune, ölige Rückstand in 15 ml Diethylether aufgenommen und filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich nach 1 d bei −78°C orangerote Kristalle ab, die filtriert und getrocknet werden.

Erhalten 0.92 g (3.09 mmol, 65.5%) XIV.

Die Herstellung der in Tab. 1 aufgeführten Komplexe IX und XVI erfolgt analog jeweils bei 20°C. Bei der Darstellung von XVI wurde als Lösungsmittel 1,5-COD eingesetzt.

Dank

Herrn T. Böckler danken wir für die sorgfältige Mithilfe bei der Durchführung der Experimente.

Literatur

1 H. Hoberg, Y. Peres und A. Milchereit, J. Organomet. Chem., 307 (1986) C38; H. Hoberg, Y. Peres und A. Milchereit, J. Organomet. Chem., 307 (1986) C41; H. Hoberg und B. Apotecher, J. Organomet. Chem., 270 (1984) C15; H. Hoberg und B.W. Oster, J. Organomet. Chem., 266 (1984) 321; H. Hoberg, D. Schaefer und B.W. Oster, J. Organomet. Chem., 266 (1984) 313; H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger und M.J. Romão, J. Organomet. Chem., 266 (1984) 203; H. Hoberg und D. Schaefer, J. Organomet. Chem., 255 (1983) C15; H. Hoberg und D. Schaefer, J. Organomet. Chem., 251 (1983) C51; H. Hoberg und D. Schaefer, J. Organomet. Chem., 238 (1982) 383; H. Hoberg und D. Schaefer, J. Organomet. Chem., 236 (1982) C28; H. Hoberg, D. Schaefer und G. Burkhart, J. Organomet. Chem., 228 (1982) C21.

2 (a) T.V. Harris, J.W. Rathke und E.L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 6966; (b) S.S. Wreford und J.F. Whitney, Inorg. Chem., 20 (1981) 3918.

3 J.M. McCall, J.R. Morton und K.F. Preston, Organometallics, 3 (1984) 238.

4 H.H. Karsch, H.F. Klein und H. Schmidbaur, Chem. Ber., 110 (1977) 2200.
5 J. Buchkremer, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1973.
6 W. Schäfer, H.J. Kerrines und U. Langbein, Z. Anorg. Allg. Chem., 406 (1974) 101.
7 H. Hoberg, K. Jenni, C. Krüger und E. Raabe, Angew. Chem., 98 (1986) 819, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25 (1986) 810.
8 H. Hoberg und K. Jenni, J. Organomet. Chem., 301 (1986) C59.
9 K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda und H. Tani, J. Organomet. Chem., 113 (1978) 201; verbesserte Arbeitsvorschrift des Max-Planck-Institutes für Kohlenforschung, vgl. Experimenteller Teil.
10 H. Yasuda, K. Nagasuna, M. Akita, K. Lee und A. Nakamura, Organometallics, 3 (1984) 1470.
11 S. Akutagawa und S. Otsuka, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 7420.
12 H. Bönnemann, B. Bogdanovic, R. Brinkmann, D.-W. He und B. Spliethoff, Angew. Chem., 95 (1983) 749, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 728.
13 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52194, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
14 W. Kuran und A. Musco, Inorg. Chim. Acta, 12 (1975) 187.
15 C.A. Tolman, Chem. Rev., 77 (1977) 313, vgl. dort weitere Literatur.
16 J. Buchkremer [5] beschreibt, geringe Mengen von X auf einem anderen Weg erhalten zu haben. Es war ihm jedoch nicht gelungen, den Komplex rein darzustellen.