

Koordination und Chemie von Acetylenen an Dicarboxylbis(trimethylphosphit)eisen-Fragmenten

Reiner Birk, Ulrich Grössmann, Hans-Ulrich Hund und Heinz Berke*

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, 7750 Konstanz (B.R.D.)

(Eingegangen den 4. November 1987)

Abstract

The μ -dinitrogenbis[dicarbonylbis(trimethylphosphite)iron] complex (**1**) reacts with acetylenes $R^1C\equiv CR^2$ ($R^1, R^2 = H, Ph$) to yield the acetylene substitution products, $(OC)_2[P(OMe)_3]_2Fe(R^1C\equiv CR^2)$ ($R^1, R^2 = Ph$, **2a**; $R^1 = H, R^2 = Ph$, **2b**; $R^1 = R^2 = H$, **2c**) under elimination of N_2 . **2b** and **2c** undergo reversible insertion into the acetylenic C–H bond to yield the acetylide hydrido species ($R^2 = Ph$, **3b**; $R^2 = H$, **3c**). The reaction of **1** with methyl propiolate leads to a carbonyl-2,4,6-tris(methoxycarbonyl)hexa-1,3,5-triene-1,5-diyl-bis(trimethylphosphite)iron compound (**5**), which has been characterized by an X-ray diffraction study.

Zusammenfassung

Der μ -Distickstoffbis[dicarbonylbis(trimethylphosphit)eisen]-Komplex (**1**) reagiert mit Acetylenen $R^1C\equiv CR^2$ ($R^1, R^2 = H, Ph$) unter Eliminierung von N_2 zu Acetylen-Substitutionsprodukten, $(OC)_2[P(OMe)_3]_2Fe(R^1C\equiv CR^2)$ ($R^1, R^2 = Ph$, **2a**; $R^1 = H, R^2 = Ph$, **2b**; $R^1 = R^2 = H$, **2c**). **2b** und **2c** unterliegen reversiblen Insertionen in die acetylenische C–H-Bindung unter Bildung von Acetylidhydrido-Spezies ($R^2 = Ph$, **3b**; $R^2 = H$, **3c**). Die Umsetzung von **1** mit Propiolsäuremethylester führt zu einer Carbonyl-2,4,6-tris(methoxycarbonyl)hexa-1,3,5-trien-1,5-diyl-bis(trimethylphosphit)eisen-Verbindung (**5**), die durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde.

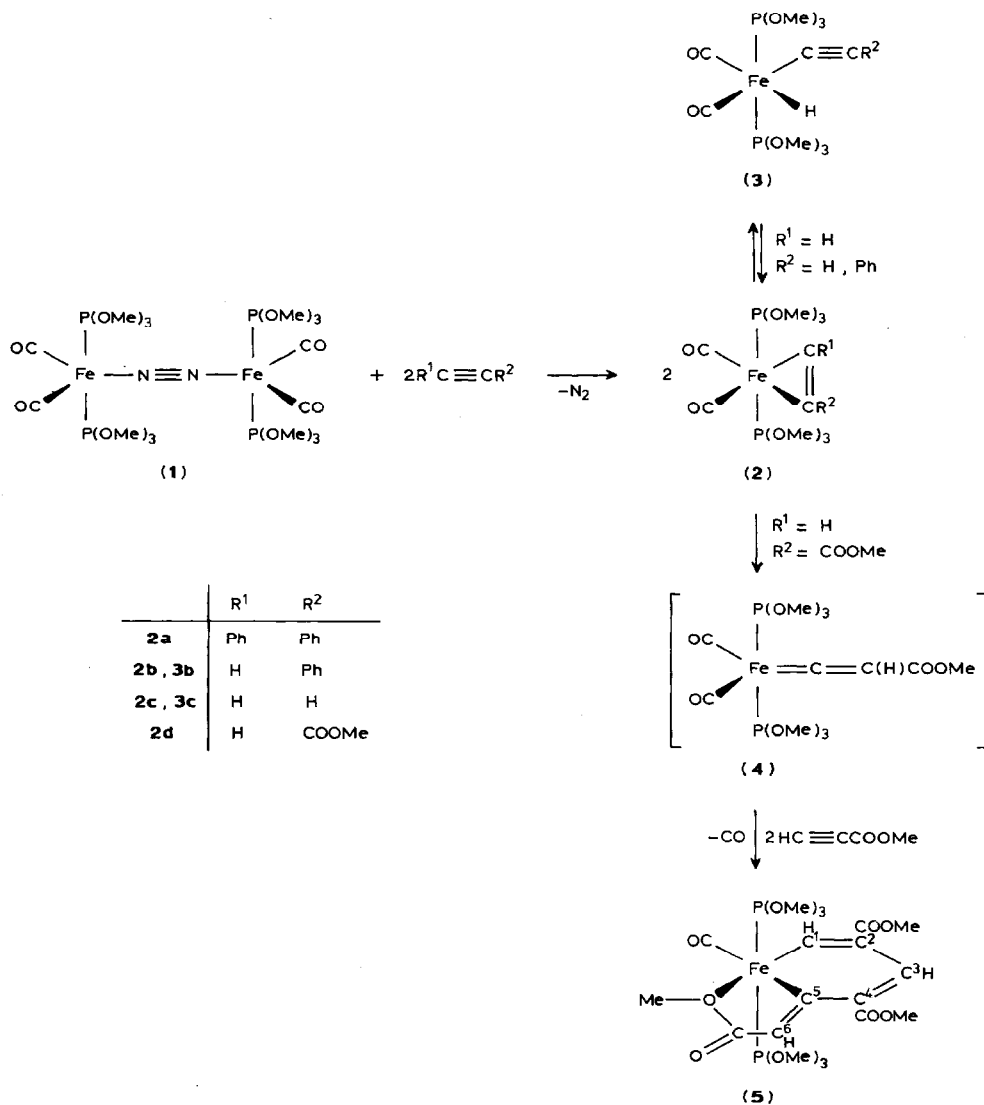
Einleitung

Aufgrund theoretischer Erwägungen sind Acetylenliganden gut geeignet sich an d^8 - ML_4 -Übergangsmetallfragmente anzubinden [1]. Mit $Fe(CO)_4$ -Einheiten konnten bislang allerdings nur selten Acetylenkomplexe isoliert werden [2]. Im allgemeinen beobachtet man in der Acetylenchemie mit Eisencarbonylfragmenten die bevorzugte Bildung von Clustergerüsten [3]. In diesem Zusammenhang schien die

Frage von Bedeutung, ob die Blockierung von zwei Positionen mit festhaftenden Phosphordonoratoren im $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment zur Unterdrückung der Clusterbildung führt und ob die substituierten, unterkoordinierten Partikel zur Clusterchemie vergleichbare Reaktionsabläufe induzieren können.

Resultate und Diskussion

In früheren Arbeiten [4] konnten wir den einfachen Zugang zu μ -Distickstoffbis[dicarbonylbis(phosphordonor)eisen]-Verbindungen beschreiben. Die Umsetzung von μ -Distickstoffbis[dicarbonylbis(trimethylphosphit)eisen] (1) mit Tolan, Phenylacetylen und Acetylen führt zu den orangen bis braunen, kristallinen Acetylen-Komplexen 2 (vgl. Schema 1).



Schema 1

Das nach Schema 1 erhaltene **2a** wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten [5] identifiziert. Für **2b** liess sich der Aufbau im Festkörper mit einer η^2 -Acetylen-Einheit durch IR-Spektroskopie ableiten. Aufgrund der schwierigen Handhabbarkeit von **2c** konnten für diese Verbindung nur ^1H -NMR-spektroskopische Belege in Lösung erhalten werden, so dass die Struktur im Festkörper ungeklärt bleibt. Löst man **2b** und **2c** in organischen Lösungsmitteln, so stellt man nach IR- oder ^1H -NMR-spektroskopischen Befunden die Bildung von Acetylid-hydrido-Spezies **3** fest. Offensichtlich findet ausgehend von **2b** und **2c** eine reversible Einschiebung in eine C–H-Bindung statt, die für mononukleare Eisen(0)-Komplexe bisher nur selten beobachtet wurde [6]. Solche Elementarschritte hatte man bislang eher als Domäne der Clusterchemie angesehen. IR-spektroskopisch lässt sich das Gleichgewicht $\mathbf{2b} \rightleftharpoons \mathbf{3b}$ durch zwei Sätze von $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungen erkennen. Ausserdem tritt eine Absorption für einen η^2 -gebundenen Acetylenliganden auf. Eine $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung für einen η^1 -koordinierten Acetylid-Rest konnte möglicherweise wegen zu geringer Intensität nicht identifiziert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum von **2b** belegt wie dasjenige von **2c** die Existenz der Spezies **3** durch eine phosphorgekoppelte Resonanz für das eisengebundene Wasserstoffatom.

Die Umsetzung von **1** mit Propiolsäuremethylester führt vermutlich über einen Komplex analog der Spezies **2** mit side-on-koordiniertem Acetylenliganden unter

Tabelle 1

IR- und ^1H -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **2**, **3** und **5**

IR	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ bzw. $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	Phase	^1H -NMR		
			δ (ppm) rel. TMS	$J(\text{P,H-H})$ (Hz)	Solvens
2b	1970sst	KBr	7.71 (<i>o</i> -C ₆ H ₅)	8.5 (d)	Aceton- <i>d</i> ₆
	1892st		7.29 (<i>m</i> -C ₆ H ₅)	7.1 (t)	
	1765st		7.17 (<i>p</i> -C ₆ H ₅)	6.1 (t)	
			5.87 ($\equiv\text{CH}$)	4.6 (t)	
	1950st	CS ₂	3.47 (–OCH ₃)	5.5 (t)	
	1884st				
2c			4.43 (C ₂ H ₂)	14.2 (t)	Aceton- <i>d</i> ₆
			3.68 (–OCH ₃)	5.8 (t)	
3b	2010st	CS ₂	7.71 (<i>o</i> -C ₆ H ₅)	8.5 (d)	Aceton- <i>d</i> ₆
	1950st		7.29 (<i>m</i> -C ₆ H ₅)	7.1 (t)	
			7.16 (<i>p</i> -C ₆ H ₅)	6.1 (t)	
			3.81 (–OCH ₃)	5.8 (t)	
			–8.66 (Fe–H)	57.7 (t)	
3c			5.29 ($\equiv\text{CH}$)	4.9 (t)	Aceton- <i>d</i> ₆
			3.55 (–OCH ₃)	5.5 (t)	
			–8.78 (Fe–H)	58.3 (t)	
5	1954sst	CH ₂ Cl ₂	10.82 (H)		CDCl ₃
	1708sst		7.95 (H)		
	1688st		6.59 (H)	7.3 (t)	
			3.76 (–COOCH ₃)		
			3.68 (–COOCH ₃)		
			3.61 (–COOCH ₃)		
			3.46 (–OCH ₃)	4.8 (t)	

weiterer Aufnahme von 2 Äquivalenten Propiolsäuremethylester zur violett-roten Verbindung **5**, deren Aufbau vor allem durch eine Röntgenstrukturbestimmung abgeleitet wurde. Aus der Topologie von **5** lässt sich vermuten, dass sich über die Spezies **2d** zunächst ein sehr reaktiver Vinylidenkomplex **4** bildet, der einer sukzessiven Kopf-Schwanz-Insertion von Propiolsäureestermolekülen unterliegt. Eine abschliessenden Eliminierung eines CO-Liganden wird durch den starken Chelateffekt des Esterrestes an der Vinylideneinheit bewirkt (vgl. Schema 1). Die Struktur von **5** ist mit den IR-spektroskopischen Daten insofern in Einklang, als man im Bereich von $2200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ eine $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bande und mehrere $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionen zuordnen kann. Das ^1H -NMR-Spektrum von **5** spricht eindeutig für 3 chemisch verschiedene Methylesterfunktionen (vgl. Tab. 1). Ein Triplet bei δ 6.6 ppm wird dem Proton an C(1) zugeordnet. Durch die Nachbarschaft zu zwei Esterfunktionen sind die Wasserstoffatome an C(6) und C(3) acider. Ihnen werden deshalb die Signale bei δ 7.95 bzw. 10.82 ppm zugeschrieben. Die Interpretation des ^{13}C -NMR-Spektrums [7*] erfolgte unter der Annahme, dass bei -10°C behinderte Rotation für die beiden nicht metallfixierten Methylesterfunktionen vorliegt. Die später zu diskutierende Röntgenstrukturbestimmung von **5** macht deutlich, dass die bevorzugte Orientierung der COOMe-Einheiten an C(4) und C(5) diejenige in der Ebene des Ferrahexadien-Gerüsts ist.

Röntgenstrukturbestimmung von **5** [8*]

Die Umsetzung von Eisencarbonyl-Verbindungen mit Acetylderivaten führt i. A. zu komplexen Gemischen von Clusterverbindungen, die sich u. a. im Oligomerisierungsgrad der Acetylenkomponenten unterscheiden [3,9]. Nachdem kaum mononukleare Komplexe aufgefunden wurden, lag es nahe anzunehmen, dass zumindest für eine dreifache oder höhere Verknüpfung von Acetyleneinheiten polynukleare Reaktionssysteme erforderlich sind. Mit der Isolierung der Verbindung **5** scheint diese Annahme weniger plausibel. Der Aufbau einer mononuklearen (Propiolsäureester)₃-Verbindung kann sich unter der Voraussetzung, dass grössere topologische Umordnungsprozesse weniger wahrscheinlich sind, nur über einzentrigte Zwischenstufen vollzogen haben. Aus den spektroskopischen Daten konnten wir die Verknüpfung der Acetylenbausteine nicht zweifelsfrei ableiten. Deshalb wurde **5** einer Röntgenstrukturuntersuchung unterzogen. Darüberhinaus schien interessant, ob das gebildete Polyendiyl-Gerüst in einer Weise vergleichbar zur Clusterchemie zusammengefügt wurde. Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturuntersuchung wurden von **5** durch langsames Abkühlen einer Lösung in CH_2Cl_2 /Pentan (1/1) auf -80°C erhalten. Die Kristall- und Molekülstruktur von **5** konnte auf einem Syntex-P3-Diffraktometer [10] ermittelt werden. Die Kristallparameter und die Messbedingungen sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Für eine der beiden Phosphitgruppierungen beobachtet man eine statistische Fehlordnung in zwei Rotationsstellungen der OCH_3 -Reste, wobei die beiden Positionen zu gleichen Teilen besetzt sind. Eine Interpretation der Abstände und Winkel in diesem Bereich des Moleküls ist wegen der ungenügenden Genauigkeit dieser Parameter nicht angebracht.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 2

Kristall- und Verfeinerungsdaten der Verbindung 5

Formel	$C_{19}H_{30}O_{13}P_2Fe$	Farbe	rotbraun
Kristallsystem	monoklin	Strahlung	Mo- K_α , Graphit-Monochromator, λ 0.71069 Å
Raumgruppe	$C2/c$	Diffraktometer	Syntex P3
a (Å)	33.83(1)	μ (cm $^{-1}$)	7.6
b (Å)	10.454(5)	$\dot{\omega}$ (°/min)	$2.0 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$
c (Å)	14.855(7)	2θ (°)	$4.0 \leq 2\theta \leq 52.0$
β (°)	100.38(3)	Scan-Technik	ω -Scan
V (Å 3)	5167(4)	$\Delta\omega$ (°)	1
ρ_{ber} (g/cm 3)	1.5	Gesammelte	
Z	8	Reflexe	5464
Temperatur (°C)	−35	Reflexe mit $I \geq 3\sigma$	3975
Kristallgrösse (mm)	$0.5 \times 0.4 \times 0.2$	Lösung	Shelxtl, Patterson
R_f (%)	4.7		
R_{f2} (%)	4.6		

Die Atomkoordinaten und die Temperaturfaktoren für 5 können Tab. 3 entnommen werden.

Die Koordinationsgeometrie um das Eisenzentrum ist in 5 annähernd oktaedrisch mit den Phosphitliganden in *trans*-Stellung und dem fast völlig planaren, trimeren Propiolsäuremethylester-Substituenten in "equatorialer" Position (vgl. Fig. 1).

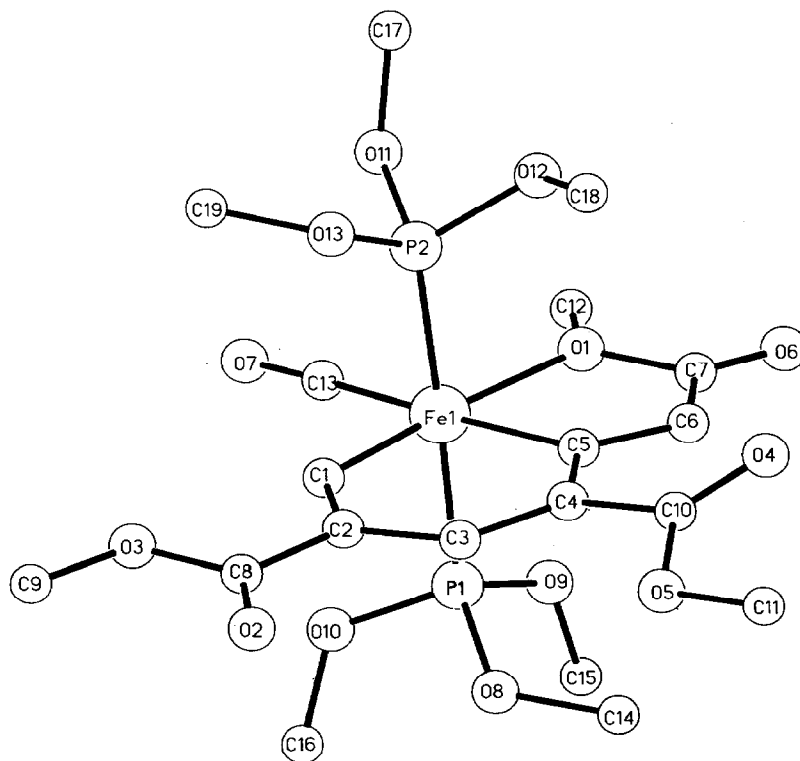


Fig. 1. Strukturmodell der Verbindung 5.

Tabelle 3

Lageparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) ($\text{\AA}^2$) der Verbindung 5. Die Atomkennzeichnung folgt dem Strukturmodell in Fig. 1. In Klammern Standardabweichungen der jeweils letzten Dezimalstellen. $\star U_{eq}$ definiert durch $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	U
Fe(1)	3849(1)	7356(1)	5772(1)	23(1) $\star$
C(1)	4134(1)	8914(3)	5710(2)	26(1) $\star$
C(2)	3994(1)	10133(3)	5743(2)	26(1) $\star$
C(3)	3592(1)	10455(3)	5869(2)	27(1) $\star$
C(4)	3294(1)	9625(3)	5987(2)	24(1) $\star$
C(5)	3341(1)	8237(3)	5929(2)	25(1) $\star$
C(6)	3024(1)	7420(1)	5928(2)	31(1) $\star$
C(7)	3080(1)	6054(4)	5847(3)	33(1) $\star$
O(1)	3482(1)	5780(2)	5853(2)	29(1) $\star$
C(8)	4258(1)	11256(4)	5691(3)	34(1) $\star$
O(2)	4150(1)	12348(3)	5622(3)	59(1) $\star$
O(3)	4649(1)	10937(3)	5730(2)	51(1) $\star$
C(9)	4920(2)	11997(5)	5714(5)	73(2) $\star$
C(10)	2913(1)	10186(3)	6206(2)	29(1) $\star$
O(4)	2675(1)	9639(3)	6584(2)	45(1) $\star$
O(5)	2861(1)	11431(3)	5958(2)	41(1) $\star$
C(11)	2495(1)	12018(4)	6136(3)	46(1) $\star$
O(6)	2833(1)	5210(3)	5805(2)	53(1) $\star$
C(12)	3585(1)	4463(3)	5684(3)	39(1) $\star$
C(13)	4287(1)	6463(3)	5624(2)	30(1) $\star$
O(7)	4574(1)	5937(3)	5527(2)	49(1) $\star$
P(1)	3661(1)	7531(1)	4280(1)	26(1) $\star$
O(8)	3420(1)	8727(3)	3791(2)	36(1) $\star$
C(14)	2993(1)	8930(4)	3762(3)	44(1) $\star$
O(9)	3401(1)	6312(3)	3898(2)	39(1) $\star$
C(15)	3238(1)	6051(4)	2942(3)	47(1) $\star$
O(10)	4043(1)	7597(3)	3786(2)	38(1) $\star$
C(16)	4037(1)	8021(5)	2856(3)	57(2) $\star$
P(2)	4049(1)	7308(1)	7272(1)	35(1) $\star$
O(11)	4287(2)	5949(5)	7559(4)	41(1)
O(11F)	4090(2)	5983(5)	7677(4)	44(1)
C(17)	4348(2)	5558(6)	8533(4)	81(2) $\star$
O(12)	3711(2)	7068(5)	7929(3)	34(1)
O(12F)	3890(2)	8304(7)	7940(5)	66(2)
C(18)	3497(2)	8121(5)	8227(3)	66(2) $\star$
O(13)	4302(2)	8401(6)	7730(4)	51(2)
O(13F)	4525(2)	7879(7)	7497(5)	70(2)
C(19)	4724(4)	8727(14)	8003(10)	103(4)
C(19F)	4514(4)	8700(13)	8569(10)	95(4)

Für die spezielle Verknüpfung der terminalen Acetyleneinheiten von einer Vinylidengruppe und zwei Kopf-Schwanz-gekoppelten Acetylsystemen gibt es aus der Eisenreihe nur ein weiteres Beispiel [11], das durch eine Röntgenstrukturanalyse untersucht wurde und die Zusammensetzung $(OC)_8Fe_3(HC\equiv CMe)_3$ besitzt. Die Strukturparameter von 5 vergleichen sich gut mit denjenigen anderer Polyendy-leisen-Komplexe [12] (s. Tab. 4).

Die Koordination einer Esterfunktion muss aufgrund des relativ langen Fe-O(1)-Bindungsabstandes als schwach angesehen werden, sodass die Triebkraft

Tabelle 4

Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Verbindung 5. In Klammern Standardabweichungen der jeweils letzten Dezimalstelle

Fe(1)–C(1)	1.902(4)	C(1)–Fe(1)–C(5)	93.7(1)	C(1)–Fe(1)–O(1)	173.5(1)
Fe(1)–O(1)	2.081(3)	C(5)–Fe(1)–O(1)	79.8(1)	C(1)–Fe(1)–C(13)	90.2(2)
Fe(1)–P(1)	2.200(1)	C(5)–Fe(1)–C(13)	176.0(1)	O(1)–Fe(1)–C(13)	96.3(1)
C(1)–C(2)	1.363(5)	C(1)–Fe(1)–P(1)	86.4(1)	C(5)–Fe(1)–P(1)	88.9(1)
C(2)–C(8)	1.486(5)	O(1)–Fe(1)–P(1)	93.2(1)	C(13)–Fe(1)–P(1)	90.9(1)
C(4)–C(5)	1.465(5)	C(1)–Fe(1)–P(2)	90.1(1)	C(5)–Fe(1)–P(2)	90.3(1)
C(5)–C(6)	1.370(5)	O(1)–Fe(1)–P(2)	90.1(1)	C(13)–Fe(1)–P(2)	90.1(1)
C(7)–O(1)	1.390(4)	P(1)–Fe(1)–P(2)	176.4(1)	Fe(1)–C(1)–C(2)	128.1(3)
O(1)–C(12)	1.453(4)	C(1)–C(2)–C(3)	124.2(3)	C(1)–C(2)–C(8)	121.4(3)
C(8)–O(3)	1.354(5)	C(3)–C(2)–C(8)	114.3(3)	C(2)–C(3)–C(4)	127.1(3)
C(10)–O(4)	1.207(4)	C(3)–C(4)–C(5)	122.1(3)	C(3)–C(4)–C(10)	117.5(3)
O(5)–C(11)	1.449(5)	C(5)–C(4)–C(10)	120.4(3)	Fe(1)–C(5)–C(4)	124.6(2)
Fe(1)–C(5)	2.002(4)	Fe(1)–C(5)–C(6)	113.7(2)	C(4)–C(5)–C(6)	121.6(3)
Fe(1)–C(13)	1.797(4)	C(5)–C(6)–C(7)	120.1(3)	C(6)–C(7)–O(1)	110.2(3)
Fe(1)–P(2)	2.209(1)	C(6)–C(7)–O(6)	128.8(3)	O(1)–C(7)–O(6)	121.0(3)
C(2)–C(3)	1.446(5)	Fe(1)–O(1)–C(7)	115.5(2)	Fe(1)–O(1)–C(12)	125.2(2)
C(3)–C(4)	1.365(5)	C(7)–O(1)–C(12)	117.4(3)	C(2)–C(8)–O(2)	125.4(3)
C(4)–C(10)	1.503(5)	C(2)–C(8)–O(3)	113.3(3)	O(2)–C(8)–O(3)	121.3(4)
C(6)–C(7)	1.448(5)	C(8)–O(3)–C(9)	115.5(3)	C(4)–C(10)–O(4)	125.8(3)
C(7)–O(6)	1.208(5)	C(4)–C(10)–O(5)	112.9(3)	O(4)–C(10)–O(5)	121.2(3)
C(8)–O(2)	1.199(5)	C(10)–O(5)–C(11)	115.4(3)	Fe(1)–C(13)–O(7)	177.4(3)
O(3)–C(9)	1.441(6)				
C(10)–O(5)	1.355(4)				
C(13)–O(7)	1.147(5)				

für die Besetzung dieser Koordinationsstelle stärker durch entropische Effekte bestimmt sein sollte. Die C,C-Bindungsabstände im Hexatriengerüst alternieren stark. Dies weist daraufhin, dass das konjugierte π -System nur in geringer Rückbindungswechselwirkung zum Eisenzentrum steht.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden mit getrockneten Lösungsmitteln unter N₂ oder Ar als Schutzgas durchgeführt. Tolan, Phenylacetylen und Propiolsäuremethylester waren im Handel erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Acetylen wurde vor Gebrauch mittels Aktivkohle und P₂O₅ getrocknet und von anhaftendem Aceton befreit. Als stationäre Phase für die Säulenchromatographie diente Al₂O₃, Akt.-Stufe II–III, neutral, der Firma Merck. Bestrahlungen wurden mit einer Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125 in einem Fallfilmphotoreaktor der Firma NORMAG durchgeführt.

Geräte: ¹H-, ¹³C-NMR: Bruker WM250FT; ³¹P-NMR: JEOL JNM-GX 400 FT; IR: Zeiss IMR40; Massenspektrometer: Varian MAT 112 (Ionenquellentemp. 230 °C, Beschleunigungsspannung 70 eV).

Dicarbonyltolanbis(trimethylphosphit)eisen (2a)

1.5 g (2 mmol) **1** [6] werden zusammen mit 713 mg (4 mmol) Tolan vorgelegt. Bei –80 °C werden ca. 100 ml Et₂O zukondensiert und man lässt unter Rühren

langsam auf RT aufwärmen. Die zunächst blassgelbe Lösung färbt sich später intensiv orangerot. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man weitere 2 h bei RT. Durch Kristallisation bei -80°C aus konzentrierterer Etherlösung erhält man **2a** als orangerote Kristalle. Ausb. 1.5 g (85%).

Gef.: C, 49.00; H, 5.18; $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{FeO}_8\text{P}_2$ (538.25) ber.: C, 49.09; H, 5.24%.

Dicarbonylphenylacetylenbis(trimethylphosphit)eisen (2b)

1.5 g (2 mmol) **1** werden bei -20°C in 100 ml Et_2O aufgenommen und mit 1 ml (9.1 mmol) Phenylacetylen versetzt. Unter Rühren lässt man auf RT aufwärmen. Die Reaktionslösung färbt sich dabei braunrot. Nach weiteren 2 h wird auf ca. 20 ml eingeeengt und über Kieselgel abfiltriert. Kristallisation bei -80°C liefert in 64%iger Ausbeute (1.18 g) **2b** als braune Kristalle.

Gef.: C, 41.82; H, 5.44; $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{FeO}_8\text{P}_2$ (462.16) ber.: C, 41.58; H, 5.23%.

Acetylendicarbonylbis(trimethylphosphit)eisen (2c)

1.5 g (2 mmol) **1** werden bei -20°C in 100 ml Ether gelöst und unter 1 atm Acetylen über Nacht gerührt. Anschliessend wird auf die Hälfte eingeeengt, abfiltriert und bei -80°C zur Kristallisation kaltgestellt. Man erhält **2b** in ca. 42%iger Ausbeute (649 mg) als dunkelbraunes, luft- und temperaturlabiles Kristallinat, das sich im Vakuum unter spontaner Verpuffung zersetzt.

Carbonyl-2,4,6-tris(methoxycarbonyl)hexa-1,3,5-trien-1,5-diyl-bis(trimethylphosphit)-eisen (5)

1.5 g (2 mmol) **1** werden bei -20°C in 100 ml Aceton gelöst und mit 2 ml (22.14 mmol) Propiolsäuremethylester versetzt. Unter Rühren lässt man auf RT kommen. Die Reaktionslösung färbt sich dabei rot. Nach weiteren 2 h wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und an Al_2O_3 bei -25°C chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 /Essigsäureethylester (10/1) eluiert man die rote Zone von **5**. Nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert man aus Pentan/ CH_2Cl_2 (5/1) bei -80°C um (Ausb. 1.52 g (65%)).

Gef.: C, 39.21; H, 5.11. $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{FeO}_{13}\text{P}_2$ (584.24) ber.: C, 39.06; H, 5.18%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 A.R. Rossi und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 365.
- 2 K.M. Pannell und G.M. Crawford, *J. Coord. Chem.*, **2** (1973) 251.
- 3 I. Wender und P. Pino (Hrsg.), *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, Wiley Interscience, New York, 1968, Vol. 1, S. 343.
- 4 H. Berke, G. Huttner, W. Bankhardt, J. v. Seyerl und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, **114** (1981) 2754; H. Berke, R. Birk, G. Huttner und L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B*, **39** (1984) 1380; R. Birk, H. Berke, G. Huttner und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 5 T.V. Harris, J.W. Rathke und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 6966.
- 6 R. Birk, H. Berke, G. Huttner und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, im Druck.

- 7 ^{13}C -NMR-Daten von **5** (-20°C , CDCl_3 , δ (ppm) rel. TMS): δ 235.5 (t, $J(\text{P}-\text{C})$ 41 Hz, CO), 210.8 (t, $J(\text{P}-\text{C})$ 30 Hz, C(5)), 208.9 (t, $J(\text{P}-\text{C})$ 36 Hz, C(1)), 169.7 (t, $J(\text{P}-\text{C})$ 4 Hz, C(6)), 168.6/161.5* (C(10)), 161.6 (C(3)), 142.8 (t, $J(\text{P}-\text{C})$ 4 Hz, C(2)), 134.7 (C(7)), 122.4 (C(8)), 113.6 (t, $J(\text{P}-\text{C})$ 8 Hz, C(4)), 56.8 (C(12)), 53.1/53.0* (C(9)), 53.06 ($\text{P}(\text{OCH}_3)_3$), 51.5/51.3* (C(11)).
* Zwei Signale aufgrund von Rotationsisomerie. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **5** (-20°C , Aceton- d_6 , rel. H_3PO_4): 147.4 ppm.
- 8 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52828, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 J. Holton, M.F. Lappert, R. Pierce und P.I.W. Yarrow, Chem. Rev., 83 (1983) 135.
- 10 G. Sheldrick, Programmsystem SHELXTL, Revision 4, Göttingen, 1983.
- 11 E. Sappa, L. Milone und A. Tirpicchio, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1976) 1843.
- 12 E.A. Koerner v. Gustorf, F.-W. Grevels und I. Fischler, The Organic Chemistry of Iron, Vol. I, Academic Press, New York, 1978.