

Thermische und Photo-induzierte Substitutionsreaktionen an der Eisen-ethyl-Verbindung $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Et}$. Die Molekülstruktur von $\text{CpFe}(\text{PMe}_3)_2\text{COEt}$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)

Thermal and Photo-Induced Substitution Reactions of the Iron Ethyl Compound $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Et}$.
The Molecular Structure of $\text{CpFe}(\text{PMe}_3)_2\text{COEt}$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)

H. G. Alt, M. E. Eichner und B. M. Jansen

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth,
D-8580 Bayreuth

U. Thewalt

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm,
D-7900 Ulm

Z. Naturforsch. **37b**, 1109–1115 (1982); eingegangen am 2. April 1982

Photolysis, Molecular Structure

The photo-induced reaction of $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Et}$ (**1**) with either trimethylphosphane or trimethylphosphite (**L**) in solution results in formation of the substitution products $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{L})\text{Et}$ (**3**), $\text{CpFe}(\text{L})_2\text{Et}$ (**5**), and the hydrido complexes $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{L})\text{H}$ (**4**), and $\text{CpFe}(\text{L})_2\text{H}$ (**6**). In contrast, the thermal reaction of **1** with **L** yields the adduct $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{L})\text{COEt}$ (**7**) and the dimeric compound $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{L}$. Under photochemical conditions, the terminal carbonyl ligand in **7** can be replaced by **L** to give the derivative $\text{CpFe}(\text{L})_2\text{COEt}$ (**8**).

According to a crystal structure determination of $\text{CpFe}(\text{PMe}_3)_2\text{COEt}$, the complex possesses a η^1 -bonded propionyl ligand. The IR and NMR data, however, are indicative for a η^2 -bonded propionyl ligand.

1. Einführung

Photo-induzierte Desalkylierungsreaktionen an Übergangsmetallalkyl-Komplexverbindungen sind in den letzten Jahren fast ausschließlich an Methyl-derivaten durchgeführt worden [1–6]. Dabei stabilisiert sich das photochemisch abgesprengte Methyl-fragment nahezu immer zu Methan; der benötigte Wasserstoff wird entweder von anderen Liganden oder vom Lösungsmittel abstrahiert.

Demgegenüber wird beim photo-induzierten Abbau der Ethylverbindung $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Et}$ – über eine β -Eliminierung – der Olefin-hydrido-Komplex $\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}$, der Hydrido-Komplex $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$ und schließlich das zweikernige Endprodukt $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ gebildet [7]. Wir hatten bereits früher die photo-induzierte Desalkylierung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Et}$ (**1**) untersucht und als Reaktionsmechanismus eine β -Eliminierung am Alkylliganden postuliert [8].

Bei dieser Reaktion ließ sich zwar der Olefin-Hydrido-Komplex $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}$ nicht direkt nachweisen, wohl aber die Dicarbonyl-Hydridover-

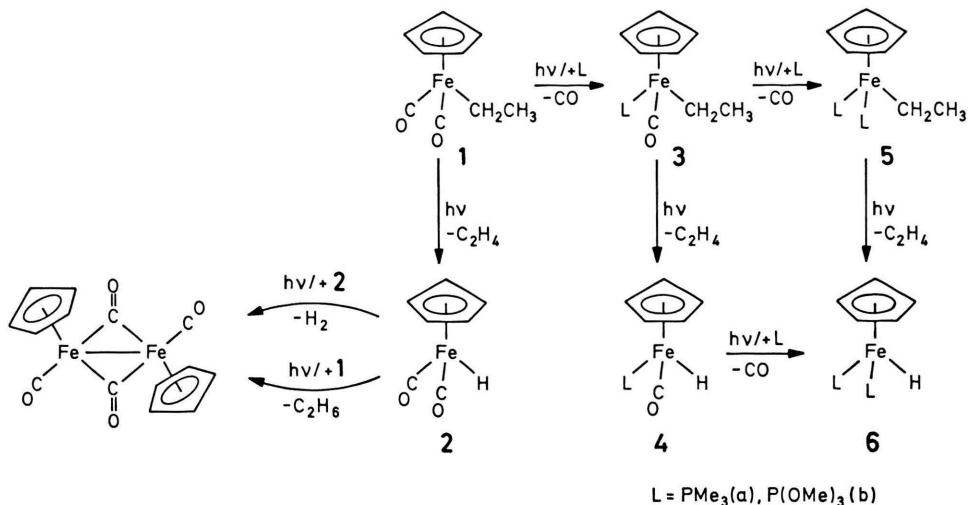
bindung $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{H}$ (**2**), wenn die Reaktion bei -30°C durchgeführt wurde. In dieser Arbeit berichten wir über die thermischen und photochemischen Umsetzungen von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Et}$ mit den phosphorhaltigen Nukleophilen Trimethylphosphan und Trimethylphosphit.

2. Photo-induzierte und thermische Reaktionen von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Et}$ (**1**) mit PMe_3 und $\text{P}(\text{OMe})_3$ in Lösung

Bei der photochemischen Umsetzung von **1** mit $\text{L} = \text{PMe}_3$ bzw. $\text{P}(\text{OMe})_3$ in Pentanlösung bei -30°C wird die Bildung des Hydrido-Komplexes **2** unterdrückt. Statt dessen entstehen nebeneinander das Monosubstitutionsprodukt $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{L})\text{Et}$ (**3**), das Disubstitutionsprodukt $\text{CpFe}(\text{L})_2\text{Et}$ (**5**) und die Hydrido-Komplexe $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{L})\text{H}$ (**4**) und $\text{CpFe}(\text{L})_2\text{H}$ (**6**). Ähnliche Resultate wurden kürzlich auch von R. J. Kazlauskas und M. S. Wrighton erhalten [9].

Wir interpretieren den Reaktionsablauf so, daß zunächst durch die photo-induzierte Abspaltung eines Carbonylliganden das koordinativ ungesättigte Komplexfragment $[\text{CpFe}(\text{CO})\text{Et}]$ entstehen kann. In Gegenwart eines Liganden **L** stabilisiert sich

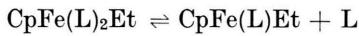
* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. G. Alt.
0340-5087/82/0900-1109/\$ 01.00/0



dieses zum Monosubstitutionsprodukt **3**, bevor es eine β -Eliminierung erleidet. Komplex **3** kann entweder im gleichen Sinne in das Disubstitutionsprodukt **5** übergeführt werden oder eine photoinduzierte β -Eliminierung eingehen, wobei unter Ethylen-Abspaltung der Hydrido-Komplex **4** gebildet wird. Ein dabei als Zwischenprodukt zu erwartender Olefin-hydrido-Komplex des Typs $\text{CpFe}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}$ ließ sich allerdings nicht beobachten.

Eine solche β -Eliminierung wurde bereits früher bei der photo-induzierten Umsetzung von **1** mit PPh_3 vermutet. Der zu erwartende Komplex $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{H}$ ließ sich allerdings nicht fassen, weil er sofort mit dem Solvens Chloroform zu $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ abreagierte [10].

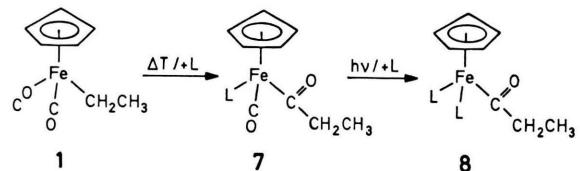
Es ist bemerkenswert, daß sich das Disubstitutionsprodukt **5a** nicht desalkylieren läßt, solange noch überschüssiger, freier Ligand zur Verfügung steht. Offenbar wird dadurch die Dissoziation



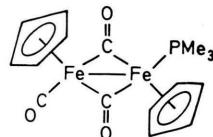
so stark zurückgedrängt, daß die β -Eliminierung nicht zum Zuge kommt, weil am Eisen keine freie Koordinationsstelle zur Verfügung steht. Reines **5a** kann hingegen innerhalb weniger Minuten nahezu quantitativ zu **6a** desalkyliert werden.

Darüber hinaus konnte bei der photo-induzierten Umsetzung von **1** mit PMe_3 auch der Propionylkomplex **8a** als Nebenprodukt isoliert werden. Er läßt sich gezielt als Hauptprodukt erhalten, wenn das bei der thermischen Umsetzung von **1** mit PMe_3

entstehende Addukt $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{L})\text{COEt}$ (**7a**) photochemisch mit überschüssigem PMe_3 zur Reaktion gebracht wird.



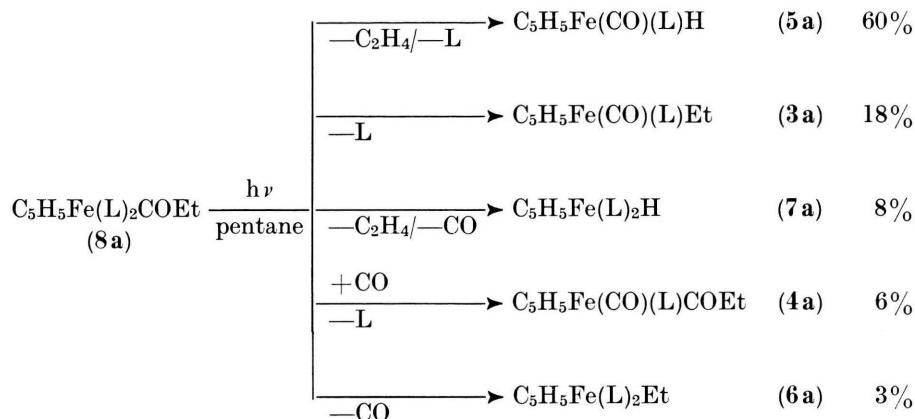
Als Nebenprodukt konnte dabei auch in geringen Ausbeuten (<1%) der carbonylverbrückte Zweikernkomplex $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{PMe}_3$ in Form dunkelgrün bis schwarzer Kristalle erhalten werden.



IR (in KBr): 1910, 1720 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (in Aceton-d₆): δ 4,76 (5, s), 4,55 (5, d; $J_{\text{P},\text{H}}$ 1,7 Hz), 1,01 (9, d; $J_{\text{P},\text{H}}$ 9,4 Hz) ppm; $^{31}\text{P-NMR}$ (in Aceton-d₆): 36,6 ppm. MS: m/z 402 (M⁺).

Derartige Zweikernkomplexe sind nicht nur thermisch, sondern auch photochemisch aus $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ und Liganden darstellbar [vgl. 11–15].

Reines **8a** wird in Lösung photochemisch abgebaut, wobei 5 Produkte entstehen:



Wir folgern aus dieser Produktverteilung, daß beim Photoabbau von **8a** mindestens 3 Mechanismen miteinander konkurrieren:

- die Dissoziation eines Phosphanliganden,
- die photo-induzierte Zerlegung eines Propionyl-liganden in einen terminalen Ethylliganden und Kohlenmonoxid und
- die photo-induzierte Desalkylierung metallständiger Ethylgruppen.

3. Spektroskopische Charakterisierung von 1–7

Die IR-Lösungsspektren der Monocarbonylverbindungen **3**, **4** und **7** zeigen für die terminalen CO-Liganden eine Frequenz, die niedriger liegt als die der beiden CO-Banden der Ausgangsverbindung **1**. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man die Cyclopentadienylsignale der phosphan- und phosphit-substituierten Derivate bei höherem Feld als im Falle von **1**. Analog sind die Protonen der terminalen

Tab. I. Charakteristische IR- und NMR-Daten^a.

(Abk.: d = Dublett, t = Triplet, vt = virtuelles Triplet, q = Quartett, m = Multiplett).

Komplex	IR	$^1\text{H-NMR}$				
	$\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹] (in Pentan)	$\delta(\text{Cp})$ [J(P, H)]	$\delta(\text{PM}_{\text{e}3})$ bzw. $\delta(\text{P}(\text{OMe})_3)$ [J(P, H)]	$\delta(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ [J(P, H)] CH ₂	bzw. bzw. [J(H, H)]	$\delta(\text{M}-\text{H})$ CH ₃
1 CpFe(CO) ₂ CH ₂ CH ₃	2010/1952	4,87	—	1,52(q)	[7,7]	2,22(t) [7,7]
2 CpFe(CO) ₂ H	2022/1962	4,80 ^b	—	—12,16 ^b		
3a CpFe(CO)(PM _e ₃)Et	1912	4,37(d) [1,4]	1,32(d) [9,5]	1,2 (m), 0,3(m)		
3b CpFe(CO)[P(OMe) ₃]Et	1922	4,52(d) [1,1]	3,54(d) [11,4]	1,2 (m)		
4a CpFe(CO)(PM _e ₃)H	1925	4,46(d) [1,5]	1,36(d) [9,5]	—14,70(d)	[80,6]	
4b CpFe(CO)[P(OMe) ₃]H	1935	4,59(d) [1,1]	3,51(d) [11,7]	—13,72(d)	[90,8]	
5a CpFe(PM _e ₃) ₂ Et	—	3,87(t) [1,7]	1,26(vt)	1,3 (m), 0,3(m)		
5b CpFe[P(OMe) ₃] ₂ Et	—	4,14(t) [1,0]	3,54(vt)[10,2]	0,5–2,0 (m)		
6a CpFe(PM _e ₃) ₂ H	—	3,87(t) [1,9]	1,25(vt) [8,1]	—16,79(t)	[75,3]	
6b CpFe[P(OMe) ₃] ₂ H [vgl. 21]	—	4,23(t) [1,1]	3,43(vt)[11,4]	—15,21(t)	[84,9]	
7a CpFe(CO)(PM _e ₃)COEt	1915/1608	4,49(d) [1,5]	1,36(d) [9,9]	2,80(q) 2,76(q)	[7,6] [7,2]	0,81(t) [7,3]
7b CpFe(CO)[P(OMe) ₃]COEt	1935/1618	4,66(d) [1,0]	3,59(d) [11,5]	2,76(q) 2,75(q)	[7,0] [7,0]	0,78(t) [7,1]
8a CpFe(PM _e ₃) ₂ COEt	1520 ^c	4,16(t) [1,7]	1,24(vt) [8,6]	2,72(q)	[7,3]	0,64(t)
8b CpFe[P(OMe) ₃] ₂ COEt	1528 ^c	4,38(t) [1,1]	3,58(vt)[10,5]	2,79(q)	[7,3]	0,73(t)

^a In [D₆]-Aceton (alle 3 Werte in ppm rel. i.-Lösungsmittelsignal bzw. ext. H₃PO₄/D₂O bei Raumtemperatur).

^b —30 °C.

^c In KBr.

Ethylliganden von **3** und **5** stärker abgeschirmt als die von **1**. Ähnlich erfährt der metallständige Wasserstoff in den Hydrido-Komplexen **4** und **6** eine höhere Abschirmung als in **2**. Diese Befunde weisen darauf hin, daß die Elektronendichte am Metall durch den Eintritt der phosphorhaltigen Liganden L zunimmt. Trimethylphosphan besitzt dabei bessere Donoreigenschaften als Trimethylphosphit. Besonders beim Disubstitutionsprodukt **5a** ist daher ein ausgeprägter Lewis-Basen-Charakter zu erwarten. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erscheinen die Signale der Phosphan- bzw. Phosphit-Liganden bei den Monosubstitutionsprodukten als Doublets, – bei den Disubstitutionsprodukten als virtuelle Triplets [16]. Das ^{13}C -NMR-Signal des Cp-Rings im Disubstitutionsprodukt **5b** läßt ferner eine ^{31}P - ^{13}C -Kopplung erkennen (vgl. Tab. I), die man sonst in phosphan- oder phosphit-substituierten Übergangsmetallkomplexen nicht beobachtet. In den Propionylkomplexen **7a** und **7b** sind die beiden Methylenprotonen infolge des Chiralitätszentrums am Metall diastereotop. Die Signale werden zusätzlich durch eine Wechselwirkung mit der benachbarten Methylgruppe aufgespalten.

4. Molekülstruktur von $\text{CpFe}(\text{PMe}_3)_2\text{COEt}$ (**8a**)

Bedingt durch die nur mäßige Qualität der Kristalle ist die Genauigkeit der Strukturbestimmung nicht hoch. Dies spiegelt sich in den relativ großen Standardfehlern der Bindungsabstände wider (s. Abb. 1).

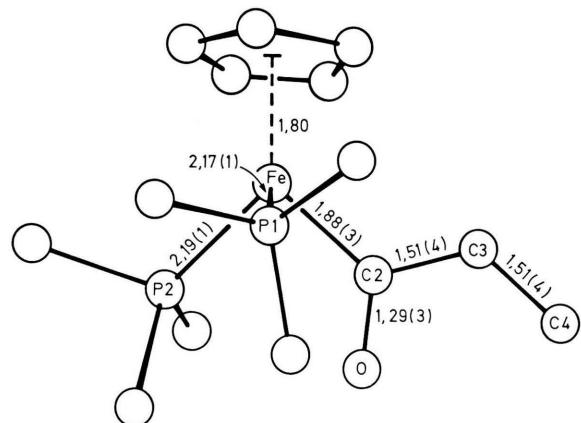
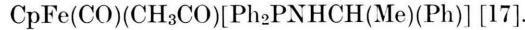


Abb. 1. Ein einzelnes Moleköl von **8a** mit den wesentlichen Bindungsabständen.

^{13}C -NMR (^1H -entkoppelt)						^{31}P -NMR	
$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{PMe}_3)$ bzw. $\delta[\text{P}(\text{OMe})_3]$ [$J(\text{P}, \text{C})$]	$\delta(\text{CO})$ [$J(\text{P}, \text{C})$]	$\delta(\text{CH}_2)$ [$J(\text{P}, \text{C})$]	$\delta(\text{CH}_3)$ [$J(\text{P}, \text{C})$]		$\delta(\text{PMe}_3)$ bzw. $\delta[\text{P}(\text{OMe})_3]$	
86,4	–	218,8	— 2,9	22,5		—	
82,8 ^b	–	216,6 ^b	—	—		—	
83,4	19,2(d) [27,3]	223,0(d) [35,2]	— 4,3(d) [22,5]	23,3(d) [3,9]	43,9		
83,8	51,7(d) [4,3]	222,0(d) [47,9]	— 6,3(d) [30,8]	22,9(d) [3,4]	195,2		
79,2	22,8(d) [30,3]	221,5(d) [30,3]	—	—	46,0		
79,9	51,4(d) [2,9]	219,0(d) [41,0]	—	—	202,6		
77,6	21,5(vt) [19,5]	—	— 6,7(t) [23,4]	22,7 [6,0]	41,1		
79,8(t) [2,0]	51,7(vt) [6,9]	—	— 10,0(t) [33,2]	22,5 [4,5]	193,2		
73,5	25,7(vt) [23,2]	—	—	—	41,3		
76,1	50,9(vt) [4,4]	—	—	—	206,2		
83,8	19,1(d) [29,3]	220,2(d) [34,2] 274,5(d) [25,6]	58,2(d) [4,9]	10,0	47,0		
84,8	52,3(d) [3,7]	219,7(d) [46,4] 266,7(d) [35,4]	58,2(d) [6,1]	10,0	189,2		
79,6	21,9(vt) [24,4]	286,5(t) [27,3]	53,9(t) [3,5]	10,6	39,8		
80,9	52,4(vt) [5,9]	256,1(t)	55,3(t) [2,9]	10,5	191,8		

Wie Abb. 1 zeigt, liegt die C₅H₅-Gruppe als η^5 -Ligand und die COC₂H₅-Gruppe als η^1 -Ligand vor. Die Abstände zwischen dem Fe-Atom und den C-Atomen des C₅-Rings liegen zwischen 2,08(3) und 2,22(3) Å (Mittelwert 2,15 Å). Der Fe-Z-Abstand beträgt 1,80 Å. Das C2-Atom der Propionylgruppe und die drei daran gebundenen Atome Fe, O und C3 liegen innerhalb der Fehlergrenzen in einer gemeinsamen Ebene. Die Anordnung der Liganden um das Fe-Atom lässt sich als oktaedrisch auffassen, wenn man annimmt, daß die Cp-Gruppe drei Koordinationsstellen besetzt. Dementsprechend sind die Winkel Z-Ti-Ligand (Z = C₅-Ringzentrum) relativ groß (121° für Z-Fe-P2 bis 126° für Z-Fe-C2) und die übrigen Bindungswinkel an Fe relativ klein (89° für P1-Fe-C2 bis 99° für P1-Fe-P2). Eine gleichartige Disposition der Liganden um das Zentralatom wird auch bei anderen Fe-Komplexen mit einem Cp-Liganden angetroffen – beispielsweise bei dem kürzlich untersuchten



Tab. II. Ortsparameter der Atome. C1' bis C5' sind die Atome des C₅-Rings; C11 bis C23 sind die an P1 und P2 gebundenen C-Atome.

Atome	x	y	z
Fe	0,3306(2)	0,2054(2)	0,1826(4)
P1	0,3203(5)	0,3335(5)	0,0429(9)
P2	0,4431(5)	0,2537(6)	0,3343(8)
O	0,5097(14)	0,1792(14)	0,0461 23)
C2	0,4215(20)	0,1561(21)	0,0495(33)
C3	0,3996(25)	0,0830(23)	—0,0723(38)
C4	0,4703(26)	0,0507(26)	—0,1885(39)
C1'	0,1784(23)	0,2046(24)	0,2063(38)
C2'	0,2108(22)	0,1189(20)	0,1222(32)
C3'	0,2714(20)	0,0701(20)	0,2278(31)
C4'	0,2685(22)	0,1167(21)	0,3582(34)
C5'	0,2135(22)	0,1987(23)	0,3471(34)
C11	0,4244(22)	0,3856(21)	—0,0537(37)
C12	0,2401(25)	0,3192(24)	—0,1119(39)
C13	0,2751(26)	0,4421(23)	0,1308(36)
C21	0,5228(29)	0,1508(29)	0,4031(43)
C22	0,5312(20)	0,3486(20)	0,2880(31)
C23	0,4054(27)	0,3061(28)	0,5243(42)

5. Spektroskopische Charakterisierung von 8

Die $\nu(\text{CO})$ -Banden der Propionylliganden von **8a** und **8b** liegen mit 1520 bzw. 1528 cm⁻¹ (in KBr) sehr niedrig. Dieser Bereich ist für CO-Valenzschwingungen η^2 -gebundener Acetyligranden, wie z.B. in Cp₂ZrMe(COMe) [18] oder Cp₂Ti(CO)(COR) [19], charakteristisch. Im Einklang damit sind auch die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome im ¹³C-NMR-Spektrum mit $\delta = 286,5$ bzw. 258,1 ppm

sehr stark entschirmt, wie dies von η^2 -gebundenen Acetyl- [19] bzw. Aroylliganden [20] bekannt ist. Aufgrund dieser spektroskopischen Daten ist eine Klassifizierung des Propionylliganden in Lösung nicht eindeutig.

6. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren über Kalium/Natriumlegierung getrocknet und unter Argon destilliert. Die Reaktionslösungen wurden in einem gekühlten Schlenkrohr aus Duranglas mit einem Hg-Hochdruckbrenner Hanovia L 450 W bestrahlt.

Die IR-Spektren wurden an einem Spektrometer Perkin-Elmer, Modell 297, die NMR-Spektren an einem FT-NMR-Spektrometer Jeol JNM-FX 90 Q bzw. Bruker WP 250 aufgenommen. Die Ausgangsverbindungen CpFe(CO)₂Et [22] und PMe₃ [23] wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt.

Darstellung von CpFe(CO)(PMe₃)Et (3a)

500 mg (2,5 mmol) **1** wurden mit ca. 1 ml (10 mmol) PMe₃ 25 min lang bei —30 °C belichtet. Das Reaktionsprodukt wurde auf eine etwa 15 cm hoch mit Kieselgel beschichtete Säule gegeben. Mit Pentan ließ sich zunächst unumgesetztes Ausgangsmaterial **1** eluieren, dann folgte mit Benzol **3a**. Die Lösung wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand mit wenig Pentan aufgenommen, die Lösung über Filterflocken filtriert und zur Trockne gebracht.

Ausbeute: 235 mg tiefrotes Öl (Ausbeute 37% d.Th.).

C₁₁H₁₉FeOP (254,1)
Molmasse (massenspektr.): 254
Ber. C 52,00 H 7,54 P 12,18,
Gef. C 52,07 H 7,41 P 12,36.

Darstellung von CpFe(CO)(PMe₃)H (4a)

Die Reaktionsführung erfolgte wie bei der Darstellung von **3a**. Die erhaltene Reaktionslösung wurde bei —30 °C zur Trockne gebracht und in wenig Pentan aufgenommen. Nach der Filtration über Filterflocken kristallisierte **4a** bei Trockeneis-temperatur in Form hellbrauner Nadeln.

Ausbeute: 115 mg (20% d.Th.); Schmp. 61–63 °C.

C₉H₁₅FeOP (226,0)
Molmasse (massenspektr.): 226
Ber. C 47,28 H 6,67,
Gef. C 48,39 H 6,93.

Darstellung von CpFe(PMe₃)₂Et (5a)

180 mg (0,7 mmol) **1** und etwa 0,5 ml (5 mmol) PMe₃ wurden in Pentan gelöst und bei —30 °C 10 min lang bestrahlt. Die Reaktionslösung wurde

zur Trockne gebracht, der Rückstand anschließend in wenig Pentan gelöst und über Filterflocken filtriert. Nach etwa 24 h bildeten sich auf Trockeneis dunkelrote würfelige Kristalle.

Ausbeute: 185 mg (87% d.Th.); Zers. 85 °C.



Molmasse (massenspektr.): 302

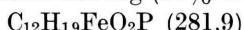
Ber. C 51,71 H 9,27 P 20,51,

Gef. C 51,51 H 9,03 P 18,81.

Darstellung von $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PMes}_3)\text{COEt}$ (**7a**)

Zu einer Lösung von 500 mg (2,5 mmol) **1** in ca. 150 ml Heptan wurden 1,5 ml (15 mmol) Trimethylphosphan zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde ca. 3 h am Rückfluß gehalten (Intensivkühler). Dabei bildete sich wenig $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{PMes}_3$ (<1%). Die noch heiße Lösung wurde über Filterflocken filtriert und auf etwa 50 ml Volumen eingeengt. Auf Trockeneis kristallisierte die Verbindung **7a** aus. Bei Raumtemperatur besitzt das gelb bis olivfarbene Produkt ölige Konsistenz.

Ausbeute: 596 mg (84% d.Th.).



Molmasse (massenspektr.): 282

Ber. C 51,11 H 6,73 P 10,98,

Gef. C 51,20 H 6,80 P 11,14.

Darstellung von $\text{CpFe}(\text{PMes}_3)_2\text{COEt}$ (**8a**)

500 mg (1,8 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PMes}_3)\text{COEt}$ (**7a**) wurden mit 1 ml (10 mmol) PMes_3 versetzt und bei –78 °C belichtet. Nach 20 min wurde die Reaktionslösung zur Trockne gebracht, in wenig Pentan aufgenommen und zur Kristallisation auf Trockeneis gestellt. Es kristallisierten orangefarbene Nadeln.

Ausbeute: 510 mg (87% d.Th.); Schmp. 97 °C.



Molmasse (massenspektr.): 330

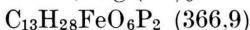
Ber. C 50,92 H 8,55 P 18,79,

Gef. C 51,07 H 8,49 P 18,82.

Darstellung von $\text{CpFe}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{Et}$ (**5b**)

500 mg (2,5 mmol) **1** wurden mit 1 ml $\text{P}(\text{OMe})_3$ (8,5 mmol) in 200 ml Pentan bei –30 °C belichtet. Nach 20 min wurde die Reaktionsmischung auf eine 15 cm hoch mit Kieselgel beschichtete Säule gegeben. Während mit Pentan umumgesetztes Ausgangsmaterial eluiert wurde, ließ sich mit Benzol als mobiler Phase ein Gemisch aus den beiden Monosubstitutionsprodukten **3b** und **4b** herauswaschen. Mit Äther konnte das Disubstitutionsprodukt **5b** eluiert werden.

Ausbeute: 0,22 g (22% d.Th.).



Molmasse (massenspektr.): 367

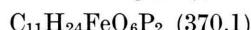
Ber. C 39,30 H 7,08 P 15,55,

Gef. C 39,82 H 6,93 P 14,08.

Darstellung von $\text{CpFe}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{H}$ (**6b**)

500 mg (2,5 mmol) **1** wurden mit 1,5 ml $\text{P}(\text{OMe})_3$ (12,5 mmol) in 200 ml Pentan bei –30 °C etwa 5 h lang belichtet. Das Reaktionsprodukt wurde im Hochvakuum getrocknet; der ölige Rückstand in wenig Pentan aufgenommen, die Lösung über Filterflocken filtriert und auf Trockeneis gestellt. Nach einiger Zeit setzte sich ein tiefrotes Öl ab.

Ausbeute: 645 mg (70% d.Th.).



Molmasse (massenspektr.): 370

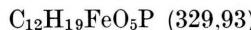
Ber. C 35,70 H 6,54 P 16,74,

Gef. C 35,80 H 6,62 P 16,42.

Darstellung von $\text{CpFe}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{COEt}$ (**7b**)

880 mg (4,4 mmol) **1** wurden in 200 ml Heptan gelöst, 1 ml $\text{P}(\text{OMe})_3$ (8 mmol) zugegeben und 3 h lang am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung allmählich auf Trockeneistemperatur abgekühlt. Es kristallisierte ein leuchtend gelbes Produkt.

Ausbeute: 1,34 g (97% d.Th.).



Molmasse (massenspektr.): 330

Ber. C 43,67 H 5,80 P 9,40,

Gef. C 43,47 H 5,86 P 9,49.

Kristalldaten und Strukturbestimmung

8a bildet flache, weiche Nadeln. Die Röntgenmessungen erfolgten mit MoKa-Strahlung ($\lambda = 0,71069$; Graphitmonochromator) auf einem Philips-PW1100-Einkristalldiffraktometer. Das benutzte Nadelfragment war wegen seiner Luftempfindlichkeit in einem Glasröhrchen eingeschlossen. Orthorhombisch, $P_{2}1\bar{2}_1\bar{2}_1$, $a = 14,134(3)$, $b = 13,777(5)$, $c = 8,933(3)$ Å, $Z = 4$, berechnete Dichte = 1,261 g · cm⁻³. Intensitäten bis $\theta = 22^\circ$ gemessen; im folgenden nur die 915 unabhängigen Reflexe mit $F_0 \geq 2,0\sigma(F_0)$ benutzt. Struktur mittels der Patterson-Methode gelöst. Fe, P1 und P2 mit anisotropen, die übrigen Atome mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Abschließender *R*-Index 0,117; maximale Restelektronendichte in der abschließenden ΔF -Synthese 0,8 e · Å⁻³; benutzte Rechenprogramme und Formfaktorwerte wie bei [24]. Atomparameter s. Tab. II.

Wir danken Herrn Prof. Dr. M. Herberhold für die Bereitstellung von Institutsmitteln, Herrn Dr. H. H. Murray und Herrn Dr. J. Reiner für hilfreiche Diskussion und der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. M. S. Wrighton danken wir für einen Vorabdruck seiner Publikation.

- [1] H. G. Alt, Habilitationsschrift 1979, Universität Bayreuth.
- [2] G. L. Geoffry und M. S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York 1979.
- [3] D. T. Tyler, *Inorg. Chem.* **20**, 2257 (1981).
- [4] O. Hackelberg und A. Wojciecki, *Inorg. Chim. Acta* **44**, L 63 (1980).
- [5] A. Emad und M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **191**, 313 (1980).
- [6] D. F. Fouust, M. D. Rausch und E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* **193**, 209 (1980).
- [7] H. G. Alt und M. E. Eichner, *Angew. Chem.* **94**, 77 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 78 (1982).
- [8] H. G. Alt, M. Herberhold, M. D. Rausch und B. H. Edwards, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1070 (1979).
- [9] R. J. Kazlauskas und M. S. Wrighton, *Organometallics* **1**, 602 (1982).
- [10] S. R. Su und A. Wojciecki, *J. Organomet. Chem.* **27**, 231 (1971).
- [11] R. J. Haines und A. L. du Preez, *Inorg. Chem.* **8**, 1459 (1969).
- [12] H. B. Abrahamson, M. C. Palazzotto, C. L. Reichel und M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4123 (1979).
- [13] A. J. White, *J. Organomet. Chem.* **168**, 197 (1979).
- [14] D. R. Tyler, M. A. Schmidt und H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2753 (1979).
- [15] J. V. Caspar und T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7795 (1980).
- [16] R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **42**, 2275 (1964).
- [17] J. D. Korp und I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* **220**, 355 (1981).
- [18] G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti und S. Merlino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 522.
- [19] E. J. M. deBoer, L. C. Ten Cate, A. G. J. Staring und J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **181**, 61 (1979).
- [20] G. Erker und F. Rosenfeldt, *Angew. Chem.* **90**, 640 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 605 (1978).
- [21] M. M. P. Kalek und R. Poilblanc, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **274**, 66 (1972).
- [22] T. S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 104 (1956).
- [23] W. Wolfsberger und H. Schmidbauer, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **4**, 149 (1974).
- [24] H.-P. Klein und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **206**, 69 (1981).