

**Photochemische Verdrängung
eines an Eisen(0) koordinierten Aromaten
durch ein Dien**

Photochemical Replacement of an Aromatic Ligand
by a Diene in an Iron(0) Complex

INGRID FISCHLER

und ERNST A. KOERNER VON GUSTORF

Institut für Strahlenchemie
im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Mülheim/Ruhr

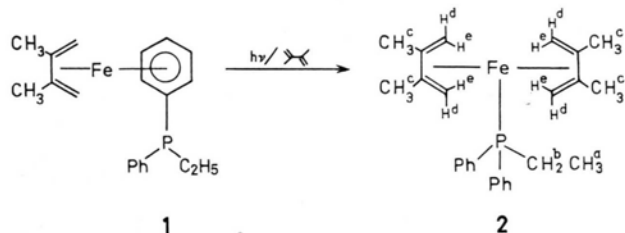
(Z. Naturforsch. **30b**, 291 [1975]; eingegangen am 13. November
1974)

Aromatic Ligand, Photochemistry, Iron

The photoreaction of $[(\eta\text{-phenyl})\text{phenyl-ethylphosphane}] (\eta\text{-2,3-dimethylbutadiene})\text{-iron(0)}$ with 2,3-dimethylbutadiene results in replacement of the arene ligand by the diene, leading to a bis(diene)phosphane iron(0) complex.

Während in Benzoltricarbonylchrom photochemisch ein Austausch des aromatischen Liganden möglich ist¹, versagt diese Reaktion beim Dibenzolchrom². Im Zusammenhang mit systematischen Studien habe wir jetzt die photochemische Substitution des aromatischen Liganden in Aromatendienen-Eisen(0)-Komplexen untersucht. Von den in der Literatur beschriebenen Verbindungen dieses Typs³⁻⁶ erschien uns $[(\eta\text{-Phenyl})\text{phenyläthylphosphan}] (\eta\text{-2,3-dimethylbutadien})\text{eisen(0)}$ (**1**)^{5,6} besonders geeignet.

Es zeigte sich, daß der koordinierte Phenylring durch ein Dien substituiert werden kann. Belichtung von **1** in 2,3-Dimethylbutadien ($\lambda \geq 270$ nm)⁶ ergab neben Ausgangsmaterial in 65-proz. Ausbeute Bis($\eta\text{-2,3-Dimethylbutadien}$)diphenyläthylphosphaneisen(0) (**2**). In dieser Verbindung⁷ ist das Phosphan nicht mehr über den Phenylring, sondern über den Phosphor an das Eisen koordiniert.



2 ist eine diamagnetische orangefarbene Festsubstanz, Schmp. = 134–7 °C (unter Zersetzung). Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekülion

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. A. KOERNER VON GUSTORF, Institut für Strahlenchemie im MPI für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34–36.

(M) Fragmentionen, die $M\text{-C}_6\text{H}_{10}$ und $M\text{-2 C}_6\text{H}_{10}$ entsprechen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen die aromatischen Protonen des Phosphans bei $\tau = 2,5$ ppm, die der Äthylgruppe bei $\tau = 7,44$ ppm (H^b) bzw. 9,15 ppm (H^a). ($J_{\text{Ha}}, \text{H}^b = 7,5$ Hz, $J_{\text{Ha}}, \text{P} = 12$ Hz, $J_{\text{Hb}}, \text{P} = 5$ Hz). Den zwei Dimethylbutadiengruppen entsprechen die Singulets bei $\tau = 8,28$ ppm (H^c), und $\tau = 9,15$ ppm (H^d). Die inneren Protonen (H^e) treten als Dublett bei $\tau = 11,39$ ppm auf ($J_{\text{He}}, \text{P} = 18$ Hz).

Der Mechanismus der photochemischen Verdrängung des Aromaten durch das Dien ist im einzelnen noch unklar. Die Tatsache, daß bei dieser Reaktion keinerlei Zersetzungsprodukte beobachtet wurden, deutet darauf hin, daß das Phosphan in keiner Reaktionsphase völlig aus der Koordinationssphäre des Eisens entfernt ist, sondern daß eine schrittweise Entkoordinierung des Phenylrings mit der Einführung des Diens und der Koordinierung des Phosphors einhergeht.

Arbeitsvorschrift für die Darstellung von 2

380 mg **1** (1,07 mmol) wurden in 40 ml 2,3-Dimethylbutadien gelöst und unter Argon bei 20 °C in einer Tauchlampenapparatur mit einem Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W vier Stunden bestrahlt ($\lambda \geq 270$ nm). [Wird ein GWV-Schacht⁸ ($\lambda \geq 370$ nm) verwendet, entstehen nur geringe Mengen an **2**]. Das 2,3-Dimethylbutadien wurde am Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur abgezogen, der orangefarbene Rückstand in Pentan gelöst und auf -80 °C gekühlt. **2** fiel in Form orangefarbener Kristalle aus. Umkristallisieren aus Pentan lieferte 303 mg **2** (0,69 mmol) (65% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes **1**).

$(\text{C}_6\text{H}_{10})_2\text{Fe}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5]$ (434,3)

Ber. C 71,89 H 8,12 Fe 12,86 P 7,13,
Gef. C 71,75 H 8,11 Fe 13,02 P 7,00.

¹ W. STROHMEIER und D. VAN HOBE, Z. Naturforsch. **18b**, 981 [1963].

² A. GILBERT, J. M. KELLY, M. BUDZWAIT und E. A. KOERNER VON GUSTORF, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.

³ E. O. FISCHER und J. MÜLLER, Z. Naturforsch. **17b**, 776 [1962].

⁴ D. L. WILLIAMS-SMITH, L. R. WOLF und P. S. SKELL, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 4042 [1972].

⁵ E. KOERNER VON GUSTORF, I. FISCHLER, J. LEITICH und H. DREESKAMP, Angew. Chem. **84**, 1143 [1972].

⁶ I. FISCHLER, Dissertation Ruhr-Universität, Bochum 1974. Das UV-Spektrum von **1** (in Pentan) zeigt schwach erkennbare Schultern bei 370 nm ($\epsilon = 2,51 \cdot 10^3$ l mol⁻¹ cm⁻¹) und 303 nm ($\epsilon = 8,24 \cdot 10^3$ l mol⁻¹ cm⁻¹) sowie ein Maximum bei 268 nm ($\epsilon = 1,57 \cdot 10^4$ l mol⁻¹ cm⁻¹).

⁷ J. BUCHKREMER, Dissertation Ruhr-Universität, Bochum 1973, hat gezeigt, daß Bis(dien)phosphaneisenkomplexe ebenfalls durch photochemische Substitution von CO in Bis(dien)monocarbonyleisen durch Phosphane zugänglich sind.

⁸ Filterglas der Firma Glaswerk-Wertheim.