

Reaktivität eines Triarylphosphan-*o,o'*-bis(acetylens) gegenüber Eisencarbonylen

Ernst Luppold*) und Werner Winter*

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 1. Oktober 1982

Phenylbis[2-(phenylethynyl)phenyl]phosphan (**1**) liefert mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ die Komplexe **2**, **3**, **4** und **5**. Im Komplex **2** ist nur der Phosphor am Eisen koordiniert, während in den Komplexen **3**, **4** und **5** die beiden Acetylengruppierungen zu Cyclopentadienon- und Ferrol-Einheiten umgewandelt und über Eisencarbonyleinheiten koordinativ mit dem Phosphor verknüpft sind. Die Strukturen der Komplexe **2–5** wurden spektroskopisch, röntgenstrukturanalytisch (**4** und **5**) und durch oxidativen Abbau ermittelt. Endprodukt der oxidativen Zersetzung der Komplexe **3–5** ist das Dibenzo-cyclopenta-phosphepin-*P*-oxid **6**.

Reactivity of a Triarylphosphane-*o,o'*-bis(acetylene) Towards Iron Carbonyls

With $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, and $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, phenylbis[2-(phenylethynyl)phenyl]phosphane (**1**) affords the complexes **2**, **3**, **4**, and **5**. In complex **2**, only the phosphorus is coordinated to iron, whereas in the complexes **3**, **4**, and **5** both acetylenic groups are transformed to cyclopentadienone and ferrol units which are coordinatively linked to the phosphorus through iron carbonyl units. The structures of the complexes **2–5** were determined by spectroscopy, X-ray crystallography (**4** and **5**), and by oxidative decomposition. The final product in the oxidative decompositions of the complexes **3**, **4**, and **5** is the dibenzo-cyclopenta-phosphepin *P*-oxide **6**.

In den letzten 10 Jahren wurde das Reaktionsverhalten von olefinischen und acetylenischen Phosphanen gegenüber $\text{V}(\text{O})^1$, $\text{Cr}(\text{O})^{2,3}$, $\text{Mo}(\text{O})^{2-4}$, $\text{W}(\text{O})^{2,4,5}$, $\text{Fe}(\text{O})^{1,6-13}$, $\text{Ru}(\text{O})^{1,14}$, $\text{Os}(\text{O})^{1,15}$, $\text{Co}(\text{O})^{1,16-20}$ und $\text{Ni}(\text{O})^{1,9,21,22}$ -Carbonylen untersucht. Vor allem die Arbeitsgruppen von *Carty* und *Bennett* konnten an zahlreichen Beispielen zeigen, daß die Übergangsmetalle der Oxidationsstufe 0 in der Lage sind, beide Donortypen koordinativ zu binden, sofern die notwendigen sterischen Voraussetzungen gegeben sind. In den Fällen, in denen die Koordination der ungesättigten Gruppierung und des Phosphoratoms an ein einziges Metallatom aus sterischen Gründen nicht möglich war (z. B. bei $\text{R}_2\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$), entzog sich das Übergangsmetall der Entscheidung zwischen den beiden Koordinationsmöglichkeiten und bildete mehrkernige Komplexe und teilweise recht exotische Komplextypen unter CO-Insertion und Oligomerisierung der Acetylengruppierungen.

Wir beschäftigen uns seit einiger Zeit mit ungesättigten Triarylphosphanen, die in *o*-Stellung an den Phenylringen $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ -Gruppierungen tragen. Unsere ersten Versuche zum Koordinationsverhalten dieser Verbindungen haben am Beispiel mit

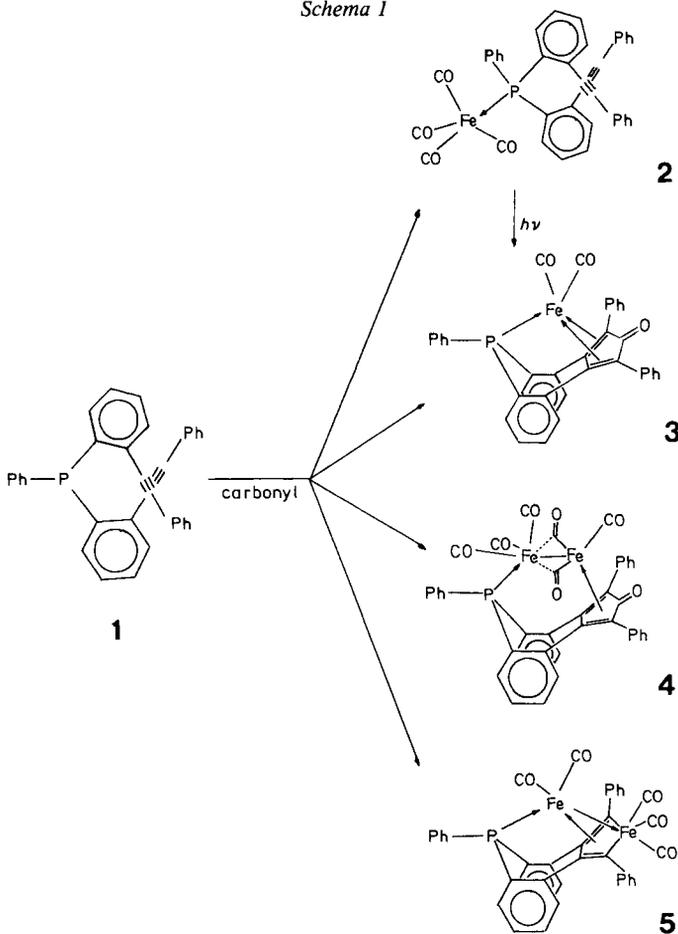
*) Derzeitige Anschrift: Robugen GmbH, Alleenstraße 22, 7300 Eßlingen-Zell.

Rh(I) zeigt, daß zwischen ihnen und den bekannten Triarylphosphanen mit *o*-ständigen Olefingruppierungen ein charakteristischer Unterschied besteht: Während bei den Triarylphosphan-Olefinen neben der *P*-Koordination π -gebundene Olefingruppen auftreten, verläuft die Reaktion bei den Triarylphosphan-Acetylenen noch weiter unter Cyclisierung der koordinierten Acetylengruppierungen²³⁻²⁶.

Eine offene Frage war jedoch, inwieweit die Acetylen-Cyclisierung von der Art des Übergangsmetalls (bzw. des eingesetzten Übergangsmetall-Derivats) abhängt, und ob bei anderen d^8 -Übergangsmetallen unterschiedliche Koordinationstendenzen zur Phosphan- und Acetylen-Gruppierung vorliegen.

Als Modellsbstanz haben wir Phenylbis[2-(phenylethynyl)phenyl]phosphan (**1**) [in Lit.²⁷ als 2,2'-Bis(phenylethynyl)triphenylphosphan bezeichnet] und die Eisencarbonyle $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$ und $Fe_3(CO)_{12}$ herangezogen, da die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten dieser Eisencarbonyle mit einfachen Acetylenverbindungen seit längerem bekannt sind²⁸.

Schema 1



Umsetzung von 1 mit Fe(CO)₅, Fe₂(CO)₉ und Fe₃(CO)₁₂

Die Reaktionsbedingungen wurden nach den bisherigen Erfahrungen²⁸⁾ mit den Systemen Fe-Carbonyl/Acetylderivate folgendermaßen gewählt: Mit Fe(CO)₅ bei Raumtemperatur unter Belichtung, mit Fe₂(CO)₉ bei Raumtemperatur und mit Fe₃(CO)₁₂ bei 80 °C (alle Reaktionen in inerten organischen Lösungsmitteln).

Ausb. (bezogen auf 1, in %)

	carbonyl = Fe(CO) ₅ <i>hν</i> , THF	Fe ₂ (CO) ₉ Raumtemp. Benzol	Fe ₃ (CO) ₁₂ 80 °C, Benzol
2	1	36	16
3	40	11	8
4	7	15	28
5	–	–	25

Trennung und Isolierung der entstandenen Produkte 2–5 erfolgten ausnahmslos säulenchromatographisch, und die Charakterisierung der einzelnen Komplexe gelang zum größten Teil mit spektroskopischen Daten und mit Hilfe von Umwandlungsreaktionen.

Die Struktur von 2 als Fe(CO)₄PR₃-Typ mit axialem Phosphanliganden ergibt sich neben dem ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum [$\delta = +68.5$ (CH₂Cl₂)] vor allem aus den IR-Absorptionen: Eine schwache Bande bei 2220 cm⁻¹ entspricht den C≡C-Valenzschwingungen, und die CO-Frequenzen bei 2048, 1978 und 1945 cm⁻¹ (CH₂Cl₂) beweisen nach Lage und Intensität die lokale C_{3v}-Symmetrie mit axialer Stellung des P-Atoms. Eine nur undeutlich erkennbare Aufspaltung der E-Bande bei 1945 cm⁻¹ deutet auf eine Erniedrigung der C_{3v}-Symmetrie in Richtung C_s hin, hervorgerufen durch den voluminösen Phosphansubstituenten 1. Im Bereich zwischen 2100 und 1600 cm⁻¹ können keine weiteren Banden registriert werden; koordinierte Acetylengruppierungen sind daher auszuschließen. Diese Vorstellung wird noch dadurch erhärtet, daß man aus 2 den Liganden 1 als entsprechendes Phosphanoxid 1a oxidativ (Ce⁴⁺) wieder abspalten und durch Vergleich mit authentischem Material²⁷⁾ identifizieren kann.

Die Besetzung der axialen Position mit dem Phosphanliganden steht im Einklang mit den Untersuchungen von Osborn²⁹⁾ und Hoffmann³⁰⁾, wonach starke σ -Donoren die axialen Koordinationsstellen bei pentakoordinierten d⁸-Übergangsmetallverbindungen bevorzugen.

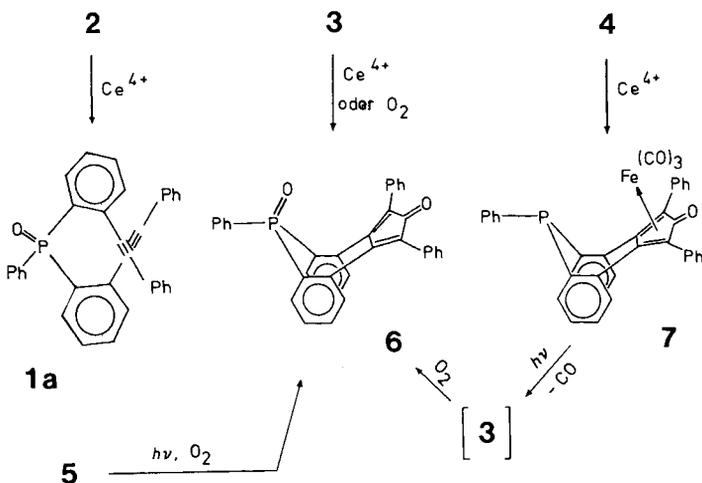
Auch die Struktur des Phosphepin-Komplexes 3 kann ebenso eindeutig hergeleitet werden: Der M⁺-Peak erscheint im Massenspektrum bei $m/e = 602$, sukzessive Abspaltung von zwei CO-Gruppen führt zum Basispeak bei $m/e = 546$ (= Fe + Cyclopentaphosphepinon-Ligand), und die weitere Abspaltung von Fe liefert den Peak des organischen Liganden bei $m/e = 390$ (der Peak bei $m/e = 462$ entspricht der Abspaltung der Cycloptadienon-CO-Gruppe).

Die Koordination des P-Atoms ergibt sich aus dem ³¹P-NMR-Spektrum ($\delta = 72.9$, CH₂Cl₂), und im IR-Spektrum können keine Valenzschwingungen von unkoordinierten Acetylengruppen beobachtet werden. Statt dessen erscheinen die bei einer lokalen C_s-Symmetrie zu erwartenden CO-Valenzschwingungen der Rasse A' und A'' bei 2005

und 1960 cm^{-1} , während die Ketogruppe des Tetraphenylcyclon-Strukturteils bei 1590 cm^{-1} absorbiert.

Die Bildung des Chelatkomplexes **3** verläuft wahrscheinlich über die Zwischenstufe des Phosphankomplexes **2**, da bei Belichtung von **2** in THF der Komplex **3** entsteht. Durch oxidativen Abbau von **3** (mit Ce^{4+} oder Luftsauerstoff) kann das violette 1,3,8-Triphenyldibenzo[*b,f*]cyclopenta[*d*]phosphopin-2(8*H*)-on-8-oxid (**6**) freigesetzt werden (spektroskop. Daten s. exp. Teil).

Schema 2

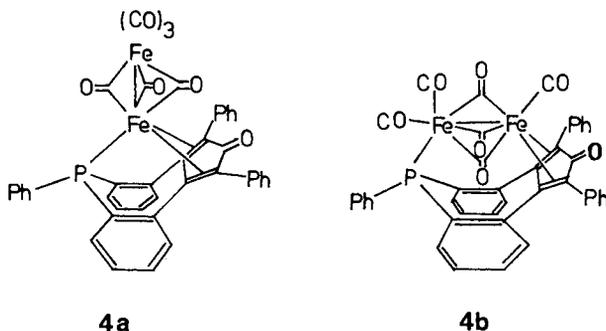


Prinzipiell wären für **6** zwei Konformationen denkbar: Einmal mit quasi-äquatorialem Phenylsubstituenten am Siebenringphosphor (s. Schema 2) und zum anderen das Konformere mit quasi-axialem *P*-Phenylsubstituenten, das durch Umklappen des Siebenrings in die andere Boot-Konformation entsteht. Es gibt jedoch triftige Gründe, die erstere Konformation anzunehmen: Im Komplex **3** ist die Konformation des Siebenrings so festgelegt, daß der *P*-Phenylsubstituent quasi-äquatorial steht. Da die Reaktion $3 \rightarrow 6$ aber bereits bei Raumtemperatur verläuft und Tribenzo[*b,d,f*]phosphopin-oxide freie Aktivierungsenthalpien von $\Delta G_{130^\circ\text{C}}^\ddagger = 125 - 142\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ zum Umklappen benötigen^{27,31}), muß es sich bei dem einheitlichen Produkt **6** um das Konformere mit quasi-äquatorialem *P*-Phenylsubstituenten handeln. Erstaunlich ist die konformative Stabilität von **6** im Vergleich zu den analogen Tribenzophosphopin-oxiden. Eine thermische Umwandlung in das andere Konformere konnte selbst in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln (bis 160°C) nicht beobachtet werden, und längere Reaktionszeiten ($> 1\text{ d}$) führten zur allmählichen Zersetzung.

Eine zweifelsfreie Strukturzuordnung beim mehrkernigen Komplex **4** war mit den spektroskopischen Daten nicht mehr möglich. Neben der Elementaranalyse [Zusammensetzung $1 \times \text{Fe}_2(\text{CO})_7$] konnte die $\text{Fe}-\text{P}$ -Koordination [$\delta = +38.4$ im ^{31}P -NMR-Spektrum (CH_2Cl_2)] sowie das Vorliegen von Brücken-CO-Gruppen und einer Cyclopentadienon-Ketogruppe eindeutig belegt werden (IR: 1803 und 1620 cm^{-1} , CH_2Cl_2).

Drei starke IR-Banden im Bereich der terminalen CO-Valenzschwingungen (2070 , 2020 und 2000 cm^{-1}) führten in Verbindung mit den obigen Daten zu den vorläufigen Strukturvorschlägen **4a** und **b**.

Schema 3



In Strukturtyp **4a** hätten die terminalen CO-Gruppen jedoch lokale C_{3v} -Symmetrie (2 IR-Absorptionen), während der Strukturtyp **4b** eher im Einklang mit den 3 beobachteten terminalen CO-Schwingungen steht. Allerdings erscheint auch der Strukturvorschlag **4b** nicht ganz plausibel, da nur eine einzige Brücken-CO-Schwingung beobachtet wird, in **4a** und **b** die D_{3h} -Symmetrie des Dieisenenneacarbonyls jedoch verlorengegangen ist.

Wir haben deshalb versucht, durch oxidativen Abbau von **4** weitere Strukturhinweise zu erhalten. Dabei konnten wir den einkernigen Komplex **7** isolieren. Die Beschreibung von **7** als Cyclopentadienon- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex ohne Fe-Koordination des Siebenring-Phosphors wird durch das ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = -19.2$, CH_2Cl_2) und das IR-Spektrum (2070 , 2020 und 2010 cm^{-1} , terminale CO-Gruppen; 1640 cm^{-1} , Ketogruppe) bewiesen. **7** hat eine große Tendenz, in den *P*-koordinierten Komplex **3** überzugehen: Dies zeigt sich zum einen im Massenspektrometer, in dem **7** sofort in **3** umgewandelt wird und ein mit **3** übereinstimmendes Massenspektrum liefert, und zum anderen beim Stehenlassen einer Lösung von **7** an der Luft und im Tageslicht. Dabei bildet sich über den dünnschichtchromatographisch nachweisbaren Komplex **3** das Phosphpeinoxid-Derivat **6**.

Obwohl die Reaktionsfolge (**4a** oder **4b**) \rightarrow **7** \rightarrow **3** \rightarrow **6** mit der Struktur **4b** vernünftiger erscheint, haben wir aufgrund der mangelnden Beweiskraft aller Befunde von **4** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Das Ergebnis ist aus Schema 1 ersichtlich und wird im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

Während die Eisencarbonylkomplexe **2–4** in wechselnden Ausbeuten aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ dargestellt werden konnten, entstand der Komplex **5** nur bei der Reaktion von **1** mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Die Konstitution von **5** als Phosphpepin-ferrol-Eisencarbonylkomplex mit koordiniertem Siebenring-Phosphor konnte aus dem ^{31}P -NMR- ($\delta = +78.6$, CH_2Cl_2), dem IR- (2045 , 1995 , 1980 und 1950 cm^{-1} , keine Acetylen- und Keto-Banden) und dem Massen-Spektrum ($m/e = 714$, sukzessive Abspaltung von 5 CO und 2 Fe) abgeleitet werden. Bei der Zersetzung einer Lösung von **5** unter Licht- und Luftsauerstoffeinwirkung entstand ebenso wie bei **4** das Cyclopenta-phosphpepinon

6. Um alternative Strukturmöglichkeiten für **5** (z. B. Cyclobutadien-Strukturelemente) eindeutig auszuschließen, haben wir von **5** ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Röntgenstrukturanalysen von **4** und **5**

Die bei der Darstellung von **4** und **5** anfallenden Einkristalle wurden zunächst auf einer Buerger-Präzessionskamera hinsichtlich Kristallqualität, Kristallsymmetrie und vorläufiger Elementarzellen-Dimension untersucht. Dabei mußten im Fall von **5** eine Reihe von Kristallen untersucht werden, bis ein unverzwilligtes Exemplar gefunden wurde. Die nachfolgende Ermittlung von exakten Zellkonstanten und die Intensitätsmessungen wurden auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Nonius CAD 4) durchgeführt.

Tab. 1. Kristall- und Strukturbestimmungs-Daten

	4	5
Kristallklasse	triklin	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P3_1$
a (Å)	12.036(8)	13.333(5)
b (Å)	13.269(7)	13.11(5)
c (Å)	15.01(1)	17.35(1)
α (°)	80.60(4)	90
β (°)	107.78	90
γ (°)	97.01(5)	120
Volumen (Å ³)	2245.2	2667.8
Molmasse	$770 + 2.5 \times 78$	$714 + 84$
Z	2	3
Dichte, ber (g · cm ⁻³)	1.428	1.491
Dichte, gem (g · cm ⁻³)	1.43	1.44
Kristallgröße (mm ³)	$0.15 \times 0.20 \times 0.32$	$0.38 \times 0.30 \times 0.40$
μ (cm ⁻¹)	6.81	9.89
Strahlung (Graphitmonochromator)	Mo- K_α	Mo- K_α
Scan-Typ	ω/Θ	ω/Θ
2 Θ -Bereich	4 – 50°	4 – 50°
Meßtemperatur (°C)	- 50	22
Zahl der gemessenen Reflexe	3416	4692
Zahl der sym.-unabhängigen	2434	3577
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$		
R	0.055	0.087
R_G	0.062	0.111
Gewichtsschema	Einheitsgewichtung	0.0778/ [$\sigma^2(F_o) + 0.0943F_o^2$]

Nach der üblichen Datenreduktion und LP-Korrektur konnten die Positionen der beiden Eisenatome in **4** und **5** einer Patterson-Synthese entnommen werden. Anschließende Differenz-Fourier-Synthesen lieferten dann schrittweise die vollständigen Strukturmodelle, die mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert wurden.

Einige Besonderheiten ergaben sich in beiden Fällen bei der Vervollständigung der Strukturmodelle: So konnten in der Elementarzelle von **4** insgesamt 5 (!) Solvens-Benzolmoleküle lokalisiert werden, wobei 1 Benzolmolekül um ein Symmetriezentrum (0, 1/2, 0) angeordnet war. Da-

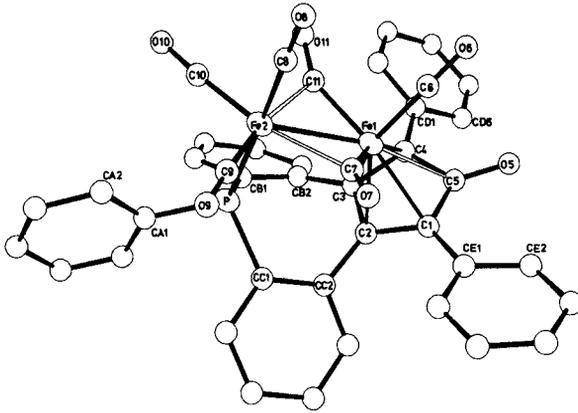


Abb. 1. Molekülstruktur des Phosphepin-cyclopentadienon-Komplexes 4*)

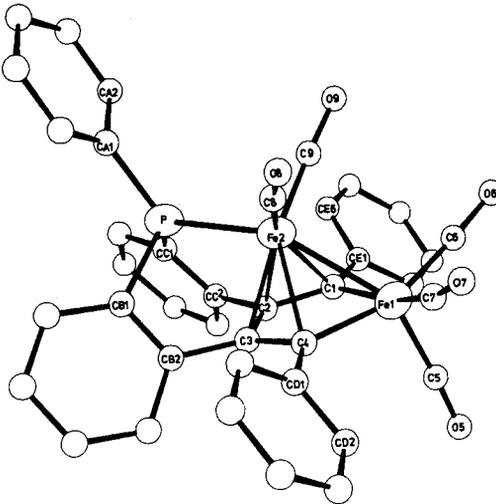


Abb. 2. Molekülstruktur des Phosphepin-ferrol-Komplexes 5*)

mit im Einklang standen die vom Trocknungsgrad abhängigen Daten der Elementaranalyse. Weiterhin konnten bei einem R -Wert von ca. 0.18 keine weiteren signifikanten Peaks in der Differenz-Fourier-Synthese mehr gefunden werden, obwohl in den Koordinationssphären der Eisenatome noch weitere IR-spektroskopisch nachgewiesene Carbonylgruppen fehlten. Offensichtlich spielte der Streubeitrag der CO-Gruppen bei der Summe aller Reflexe bis $\sin \Theta/\lambda \approx 0.6$ eine zu geringe Rolle, als daß die Differenz-Fourier-Synthese mit diesen Reflexen entscheidend beeinflusst worden wäre. Um Abbrucheffekte möglichst klein zu halten, haben wir in einer neuen Differenz-Fourier-Synthese alle Reflexe mit $\sin \Theta/\lambda > 0.3$ nur mit dem halben Gewicht versehen. Danach konnten alle fehlenden Carbonylgruppen lokalisiert werden.

*) Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet, und die Bezifferung der Phenyl-C-Atome beschränkt sich auf die Angabe der ersten beiden Zuordnungen, die sinngemäß in der angegebenen Richtung fortzusetzen sind.

Tab. 2. Lageparameter des Komplexes 4 mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Fe1	0.4629(1)	0.0819(1)	0.2565(1)	Co5	0.2611(9)	0.3870(8)	-0.0617(8)
Fe2	0.3776(1)	0.2145(1)	0.3280(1)	Co6	0.2987(9)	0.3926(7)	0.0345(7)
F	0.4350(2)	0.3338(2)	0.2206(2)	Co1	0.7407(8)	0.0418(7)	0.2754(6)
O5	0.5544(5)	-0.1010(5)	0.1701(4)	Co2	0.8034(8)	0.0834(7)	0.3569(7)
O6	0.4686(6)	-0.1208(6)	0.3670(5)	Co3	0.9238(9)	0.0679(8)	0.3979(8)
O7	0.2104(6)	0.0663(5)	0.2059(5)	Co4	0.9788(9)	0.0104(8)	0.3583(7)
O8	0.3018(6)	0.0633(6)	0.4678(5)	Co5	0.9178(9)	-0.0337(8)	0.2797(7)
O9	0.1382(7)	0.2770(5)	0.2508(5)	Co6	0.7982(8)	-0.0184(7)	0.2366(7)
O10	0.5148(7)	0.3422(6)	0.4723(5)	CE1	0.3249(8)	-0.0043(6)	0.0555(6)
O11	0.6137(6)	0.1447(5)	0.4337(5)	CE2	0.3296(9)	-0.1033(7)	0.0337(7)
C1	0.4330(8)	0.0444(7)	0.1139(6)	CE3	0.2269(9)	-0.1547(8)	-0.0193(8)
C2	0.4622(8)	0.1518(7)	0.1200(7)	CE4	0.1250(10)	-0.1107(8)	-0.0505(8)
C3	0.5778(8)	0.1651(6)	0.1864(6)	CE5	0.1190(9)	-0.0124(8)	-0.0337(7)
C4	0.6210(8)	0.0671(7)	0.2189(6)	CE6	0.2190(8)	0.0392(7)	0.0193(7)
C5	0.5373(8)	-0.0072(7)	0.1642(7)				
C6	0.4647(9)	-0.0402(8)	0.3234(8)				
C7	0.3087(9)	0.0940(7)	0.2379(7)				
C8	0.3332(9)	0.1242(8)	0.4127(7)				
C9	0.2345(9)	0.2558(8)	0.2813(7)				
C10	0.4566(9)	0.2944(8)	0.4158(8)				
C11	0.5308(9)	0.1417(7)	0.3652(7)				
CA1	0.4092(8)	0.4647(7)	0.2240(7)				
CA2	0.3471(8)	0.4886(7)	0.2822(7)				
CA3	0.3276(9)	0.5919(8)	0.2814(7)				
CA4	0.3727(9)	0.6683(8)	0.2256(7)				
CA5	0.4335(9)	0.6452(7)	0.1681(7)				
CA6	0.4512(9)	0.5452(8)	0.1663(7)				
CB1	0.5912(8)	0.3404(7)	0.2365(6)				
CB2	0.6436(8)	0.2628(7)	0.2129(6)				
CB3	0.7609(8)	0.2772(7)	0.2182(6)				
CB4	0.8310(9)	0.3599(7)	0.2574(7)				
CB5	0.7837(9)	0.4289(7)	0.2903(7)				
CB6	0.6657(9)	0.4221(7)	0.2778(7)				
CC1	0.3706(8)	0.3195(7)	0.0953(7)				
CC2	0.3973(8)	0.2369(7)	0.0603(7)				
CC3	0.3601(8)	0.2342(7)	-0.0369(7)				
CC4	0.2932(9)	0.3076(8)	-0.0981(7)				
				Solvens-Benzol:			
				CP1	0.2746(7)	0.4370(5)	0.5137(6)
				CP2	0.1659(7)	0.4019(5)	0.4575(6)
				CP3	0.1205(7)	0.3018(5)	0.4778(6)
				CP4	0.1839(7)	0.2368(5)	0.5543(6)
				CP5	0.2927(7)	0.2719(5)	0.6105(6)
				CP6	0.3380(7)	0.3720(5)	0.5902(6)
				CG1	0.0507(8)	0.6651(6)	0.3665(6)
				CG2	0.1407(8)	0.7354(6)	0.4066(6)
				CG3	0.1883(8)	0.8101(6)	0.3489(6)
				CG4	0.1460(8)	0.8144(6)	0.2509(6)
				CG5	0.0561(8)	0.7440(6)	0.2108(6)
				CG6	0.0085(8)	0.6692(6)	0.2685(6)
				CH1	0.0345(10)	0.5850(9)	-0.0535(9)
				CH2	0.0782(10)	0.5749(8)	0.0425(8)
				CH3	0.0431(10)	0.4895(9)	0.0973(8)

Tab. 3. Lageparameter des Komplexes 5 mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Fe1	0.5276(2)	0.6879(2)	1.0	CB1	0.8930(10)	0.7316(10)	0.8744(5)
Fe2	0.6419(1)	0.7021(1)	0.8801(1)	CB2	0.8639(10)	0.7314(10)	0.9493(5)
F	0.8023(3)	0.7641(3)	0.8122(2)	CB3	0.9273(12)	0.7136(12)	1.0078(6)
O1	0.6471(10)	0.8345(10)	0.9549(5)	CB4	1.0164(14)	0.6933(13)	0.9862(8)
O2	0.7563(10)	0.8457(10)	0.9425(6)	CB5	1.0463(15)	0.6962(15)	0.9095(8)
O3	0.7616(10)	0.7453(10)	0.9673(6)	CB6	0.9846(12)	0.7151(12)	0.8524(6)
O4	0.6574(10)	0.6557(10)	0.9983(6)	CC1	0.8819(11)	0.9192(11)	0.8303(6)
O5	0.5356(13)	0.7346(14)	1.0953(8)	CC2	0.8535(11)	0.9457(11)	0.9022(6)
O6	0.4156(13)	0.7095(13)	0.9680(7)	CC3	0.9135(13)	1.0565(13)	0.9296(7)
O7	0.4309(16)	0.5432(17)	1.0156(9)	CC4	0.9975(15)	1.1416(16)	0.8850(9)
O8	0.5753(11)	0.5570(11)	0.8543(6)	CC5	1.0283(14)	1.1139(14)	0.8138(8)
O9	0.5595(14)	0.7257(14)	0.8172(7)	CC6	0.9699(11)	1.0067(11)	0.7862(6)
O10	0.5465(12)	0.7566(12)	1.1566(7)	CD1	0.6534(12)	0.5509(12)	1.0306(7)
O11	0.3379(11)	0.7183(12)	0.9420(6)	CD2	0.6180(12)	0.5233(12)	1.1071(7)
O6	0.3583(15)	0.4427(15)	1.0147(8)	CD3	0.6169(13)	0.4292(13)	1.1408(7)
O8	0.5203(10)	0.4569(9)	0.8399(5)	CD4	0.6457(15)	0.3565(15)	1.1009(8)
O9	0.4942(10)	0.7383(10)	0.7733(6)	CD5	0.6782(15)	0.3846(15)	1.0267(8)
CA1	0.8182(10)	0.7366(10)	0.7132(6)	CD6	0.6793(13)	0.4776(13)	0.9902(7)
CA2	0.8081(13)	0.8041(13)	0.6558(7)	CE1	0.6266(11)	0.9321(11)	0.9370(6)
CA3	0.8187(17)	0.7862(17)	0.5794(9)	CE2	0.5782(15)	0.9705(14)	0.9912(8)
CA4	0.8351(16)	0.6958(16)	0.5589(9)	CE3	0.5603(16)	1.0642(16)	0.9753(9)
CA5	0.8364(14)	0.6203(14)	0.6177(8)	CE4	0.5893(13)	1.1176(13)	0.9029(7)
CA6	0.8285(13)	0.6431(13)	0.6919(7)	CE5	0.6336(14)	1.0780(14)	0.8481(8)
				CE6	0.6527(12)	0.9862(12)	0.8660(7)
				Solvens-Dichlormethan:			
				C11	0.9387(20)	0.3465(23)	1.0114(11)
				C12	1.0904(54)	0.3438(31)	1.0672(20)
				C10	1.1319(27)	0.4446(27)	1.1177(16)

Tab. 4. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) bzw. -winkel (°) im Komplex 4 (s. auch Abb. 3); geschätzte Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Fe1-Fe2	2.652 (2)	Fe2-Fe1-C6	111.2 (4)	Fe1-C7-O7	150.0 (1)
Fe1-C6	1.76 (1)	C7-Fe1-C6	94.9 (5)	Fe2-C7-O7	127.0 (1)
Fe1-C7	1.81 (1)	C11-Fe1-C6	90.6 (5)	Fe1-C11-O11	145 (1)
Fe1-C11	1.85 (1)	C11-Fe1-C7	101.7 (5)	Fe2-C11-O11	129 (1)
Fe2-P	2.272 (3)	C8-Fe2-Fe1	96.1 (4)	CA1-P-CB1	103.3 (4)
Fe2-C7	2.18 (1)	C9-Fe2-Fe1	124.5 (4)	CB1-P-CC1	103.3 (5)
Fe2-C11	2.07 (1)	C10-Fe2-Fe1	127.6 (4)	CC1-P-CA1	102.7 (4)
Fe2-C8	1.76 (1)	P-Fe2-Fe1	85.0 (1)		
Fe2-C9	1.77 (1)	P-Fe2-C8	178.7 (4)		
Fe2-C10	1.79 (1)	C7-Fe2-C9	84.2 (4)		
P-CA1	1.81 (1)	C9-Fe2-C10	107.1 (5)		
P-CB1	1.81 (1)	C10-Fe2-C11	85.0 (5)		
P-CC1	1.84 (1)	C11-Fe2-C7	83.7 (4)		

Tab. 5. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) bzw. -winkel (°) im Komplex 5; geschätzte Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand	Atome	Winkel	Atome	Abstand	Atome	Winkel
Fe1-Fe2	2.528 (2)	Fe1-Fe2-P	154.3 (1)	Fe2-C4	2.18 (1)	P-Fe2-C9	100.6 (5)
Fe2-P	2.209 (4)	Fe2-Fe1-C5	145.4 (5)	Fe2-C8	1.74 (1)	C8-Fe2-Fe1	100.1 (4)
Fe1-C1	1.96 (1)	C5-Fe1-C1	98.5 (5)	Fe2-C9	1.69 (2)	C9-Fe2-Fe1	97.0 (6)
Fe1-C4	1.98 (2)	C5-Fe1-C4	100.8 (7)	P-CA1	1.79 (1)	C8-Fe2-C9	91.3 (7)
Fe1-C5	1.75 (1)	C5-Fe1-C6	98.4 (8)	P-CB1	1.83 (1)	CA1-P-CB1	111.0 (7)
Fe1-C6	1.75 (2)	C5-Fe1-C7	97.3 (7)	P-CC1	1.82 (1)	CB1-P-CC1	95.1 (6)
Fe1-C7	1.72 (2)	C6-Fe1-C7	90.7 (9)	C1-C2	1.40 (2)	CC1-P-CA1	109.7 (5)
Fe2-C1	2.16 (1)	P-Fe2-C2	78.7 (4)	C2-C3	1.44 (2)		
Fe2-C2	2.06 (1)	P-Fe2-C3	79.5 (3)	C3-C4	1.41 (1)		
Fe2-C3	2.06 (1)	P-Fe2-C8	98.0 (5)				

Den gleichen Effekt konnten wir auch beim Komplex 5 beobachten, und mit dem angegebenen Verfahren gelang die Lokalisierung aller Atome in der asymmetrischen Einheit. In Übereinstimmung mit der Elementaranalyse ungetrockneter Einkristalle von 5 wurde in der asymmetrischen Einheit 1 CH₂Cl₂-Solvensmolekül ermittelt, das jedoch starke Fehlordnung zeigte. Ein befriedigendes Modell für diese Fehlordnung konnte jedoch nicht gefunden werden. Als einigermaßen akzeptablen Kompromiß haben wir die beiden wahrscheinlichsten Cl-Atomlagen in die Atomliste aufgenommen; deren Verfeinerung führte jedoch zu sehr hohen anisotropen Temperaturfaktoren.

Aufgrund der systematischen Auslöschungen und der Laue-Symmetrie kamen für 5 die enantiomorphen Raumgruppen $P3_1$ und $P3_2$ in Frage. Die Verfeinerung konvergierte in der Raumgruppe $P3_2$ bei $R = 0.0918$ und $R_G = 0.1168$, während in $P3_1$ Konvergenz bei $R = 0.0873$ und $R_G = 0.1112$ erreicht wurde. Nach dem Hamilton-Test³²⁾ ist die Wahrscheinlichkeit für $P3_1$ somit > 99.5%.

Die wichtigsten kristallographischen Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Sämtliche Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELX von G. M. Sheldrick (Göttingen) und der Rechenanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Tübingen durchgeführt.

Die Streufaktorkurven wurden der Literatur entnommen^{33,34}. Weitere Einzelheiten in den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50357, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

In Abb. 1 und 2 sind die Molekülstrukturen **4** und **5** dargestellt. Die Tabellen 2 und 3 enthalten die zugehörigen Lageparameter (Bezifferung der Atome entsprechend Abb. 1 und 2) und in den Tabellen 4 und 5 sind die wichtigsten Bindungsabstände bzw. Bindungswinkel zusammengestellt.

Diskussion

Die geschilderten Umsetzungen und Reaktionsprodukte erlauben folgende zusammenfassende Feststellungen:

a) Die Komplexierung von **1** mit Eisencarbonylen erfolgt ausnahmslos am Phosphor; im Falle der Produkte **3**, **4** und **5** werden die ursprünglichen Acetylengruppierungen unter CO- bzw. Fe(CO)₃-Einbau cyclisiert und zusätzlich am Eisen komplexiert.

b) Die Cyclopentadienon- und Ferrol-Strukturelemente in den Komplexen **3**, **4** und **5** finden sich auch bei den Reaktionsprodukten der Umsetzung von Diphenylacetylen mit Eisencarbonylen²⁸), während die Bildung von Cyclobutadienkomplexen mit **1** nicht nachgewiesen werden konnte. Dies ist umso bemerkenswerter, als zum einen **1** mit Rh(I) Cyclobutadienkomplexe lieferte^{23,25,26}) und zum anderen auch *o*-Bis(phenylethynyl)benzol mit Eisencarbonylen einen zweikernigen Cyclobutadien-ferrol-Komplex bildet³⁵).

c) Die Bildung des Komplexes **3** verläuft wahrscheinlich über die Vorstufe **2**, wie die Ausbeuteverteilung (s. Schema 1) und die getrennte Umsetzung **2** → **3** zeigt. Zwar entsteht auch aus dem Abbauprodukt **7** der Komplex **3**, jedoch konnte **7** in den ursprünglichen Reaktionslösungen selber nicht nachgewiesen werden.

d) Endprodukt beim oxidativen Abbau der Komplexe **3**, **4** und **5** ist in jedem Fall das Phosphepinoxid **6**.

Ungewöhnlich ist die Struktur des Komplexes **4**: Die Koordination der Cyclopentadienon-Einheit an Fe1 unterscheidet sich von der üblichen η^4 -Bis-Olefin-Schreibweise, und die beiden Eisenatome sind mit zwei unsymmetrischen Carbonylbrücken verbunden (s. Abb. 1). Offensichtlich ist die Zahl der Elektronen, die von dem Cyclopentadienon-Liganden an Fe1 abgegeben wird, größer als 4, was zu den unsymmetrischen Carbonylgruppen führt. Nach Cotton und Troup³⁶) treten solche Semi-CO-Brücken bevorzugt auf, wenn eine Metall-Metall-Bindung als Donor/Akzeptor-Bindung formuliert werden muß. Das Akzeptoratom Fe2 gibt seinen Ladungsüberschuß über die Semibrücken C7–O7 und C11–O11 an das Donoratom Fe1 teilweise wieder ab. Betrachtet man die Ebenen C1 bis C4 und C1, C4, C5, O5 in der Cyclopentadienon-Einheit, dann fällt der kleine Abknickungswinkel von 9,7° dieser Ebenen auf (s. Abb. 3).

Üblicherweise findet man bei Cyclopentadienon-Komplexen Abknickungswinkel von ca. 20°^{37–40}), lediglich bei einem Co-Komplex hat man ebenfalls 9° gefunden⁴¹). Berücksichtigt man noch die signifikante Verlängerung der Ketogruppe C5–O5 auf 1,27 Å, dann erscheint es plausibel, eine Koordinationsbeteiligung der C5–O5-Gruppe an Fe1 anzunehmen.

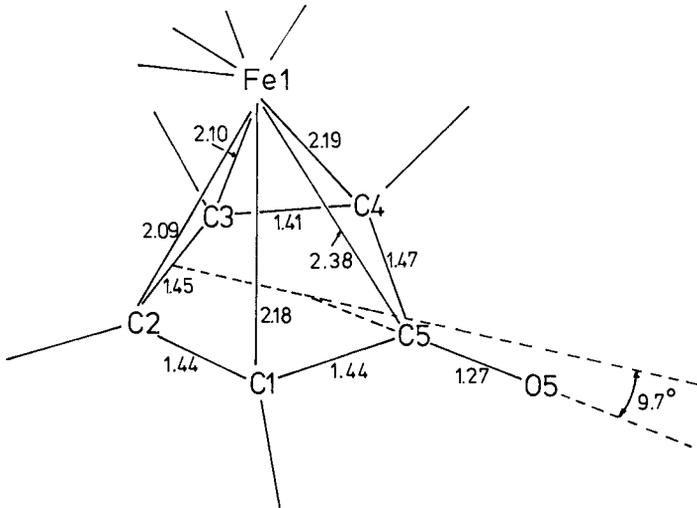


Abb. 3. Schematische Zeichnung der Bindungsverhältnisse an der Cyclopentadienon-Einheit im Komplex 4 (Bindungslängen in Å)

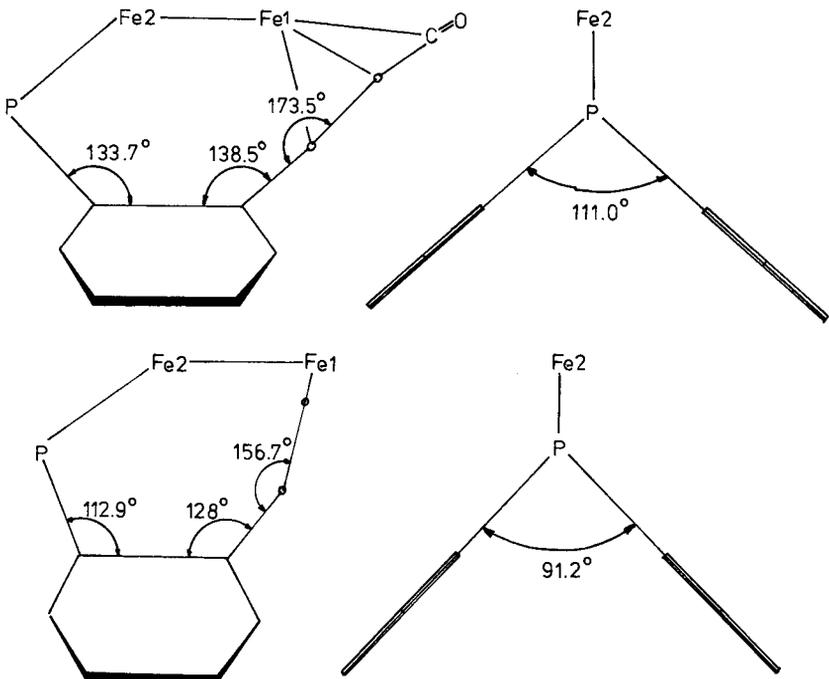


Abb. 4. Schematische Darstellung der Winkel in den Phosphapin-Siebenringen der Komplexe 4 (oben) und 5 (unten). Die Boots-Grundflächen sind durch die Atome CB1, CB2, CC1 und CC2 definiert, die „Bugflächen“ und die „Heckflächen“ entsprechen den Ebenen mit CB1, P, CC1 und CB2, C2, C3, CC2 (s. Abb. 1 und 2). Im rechten Teil der Abb. ist die Spreizung des Valenzwinkels am Phosphor dargestellt

Die speziellen Bindungsverhältnisse im Komplex **4** gehen auch aus dem Vergleich der Fe – Fe-Abstände in den Komplexen **4** und **5** hervor: Während der Fe – Fe-Abstand im Komplex **5** mit 2.528(2) Å im Normbereich der zweikernigen Eisencarbonylkomplexe liegt⁴²⁾, ist die Fe – Fe-Bindung in **4** auf 2.652(2) Å verlängert.

Die unterschiedliche Komplex-Struktur in **4** und **5** beeinflusst natürlich auch die Konformationen im Phosphepin-Siebenring. In Abb. 4 sind die Winkel eingetragen, die die Boot-Konformationen der Phosphepin-Siebenringe charakterisieren.

Vor einiger Zeit haben wir die Struktur eines unkomplexierten Tribenzophosphepins bestimmt⁴³⁾. Die dabei gefundenen Diederwinkel zwischen Bug und Grundfläche bzw. Heck und Grundfläche von 129 bzw. 134° zeigen, daß im Komplex **4** eine flachere und im Komplex **5** eine steilere Bootkonformation vorliegt. In gleicher Weise nimmt die Spreizung der Benzolringe CB1 bis CB6 und CC1 bis CC6 von 99° im unkomplexierten Tribenzophosphepin auf 111° zu im Komplex **4** bzw. geht zurück auf 91° im Komplex **5**. Die Zahlenwerte vermitteln einen Eindruck von der konformativen Beweglichkeit benzokondensierter Phosphor-Siebenringheterocyclen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Säulenchromatographie: Kieselgel (Merck, 0.0063 – 0.2 mm Korngröße). – Dünnschichtchromatographie: Kieselgelplatten Merck. – Schmelzpunkte: unkorrigiert, Gerät Dr. Tottoli und Metallblock. – ³¹P-NMR-Spektren: Bruker HFX 90 (36.43 MHz mit H₃PO₄ als ext. Standard). – Massenspektren: AEI MS 9. – IR-Spektren: Perkin Elmer, Modell 221 und 700. – Elementaranalysen: teilweise Fa. I. Beetz, Kronach, teilweise am hiesigen Institut.

Umsetzung von **1** mit Fe(CO)₅

Tetracarbonyl{phenylbis[2-(phenylethynyl)phenyl]phosphan}eisen (2): Die Lösung von 924 mg (2.0 mmol) **1**²⁷⁾ in 100 ml N₂-gesättigtem absol. THF wird mit 2 g (≈ 10 mmol) Pentacarbonyl-eisen versetzt und in einer Belichtungsapparatur 20 min mit einer Hg-Hochdrucklampe (Org. Hanau, TQ 150) unter N₂ belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird über eine Kieselgelsäule (3 × 80 cm) mit Benzol/Essigester (9:1) unter Stickstoff chromatographiert. Die erste gelbe Fraktion enthält den Komplex **2**: 13 mg (1%) gelbe Kristalle aus Benzol/*n*-Hexan vom Schmp. 152°C (Zers., im abgeschmolzenen Röhrchen). – MS (70 eV): *m/e* = 574 (M[⊕] – 2 CO; Umwandlung zu **3**).

C₃₈H₂₃FeO₄P (630.4) Ber. C 72.41 H 3.68 P 4.91 Gef. C 72.24 H 3.57 P 5.03

*Di-μ-carbonyl-Fe^I, Fe^I, Fe^I, Fe²-tetracarbonyl-μ-[1,3,3a,12b-η⁴-(1,3,8-triphenyldibenzo[*b,f*]cyclopenta[*d*]phosphepin-2(8*H*)-on)-P]-dieisen(Fe – Fe) (4)*: Als nächste Fraktion wird eine rote Bande eluiert, die nach Abziehen der Lösungsmittel und Umkristallisieren aus Benzol/*n*-Hexan 70 mg (7%) **4** als dunkelrote Kristalle liefert, die als Solvat mit 2.5 Molekülen Benzol pro Molekül **4** kristallisieren. Schmp. 90 – 100°C im geschlossenen Röhrchen; nach scharfem Trocknen schmilzt **4** unter Zersetzung ab 360°C.

C₄₁H₂₃Fe₂O₇P × 2.5 C₆H₆ (965.5) Ber. C 69.66 H 3.97 P 3.21 Gef. C 69.44 H 3.84 P 3.35

C₄₁H₂₃Fe₂O₇P (770.2) Ber. C 63.93 H 3.01 P 4.02 Gef. C 64.26 H 3.44 P 4.00

Dicarbonyl[1,3,3*a*,12*b*- η^4 -(1,3,8-triphenyldibenzo[*b,f*]cyclopenta[*d*]phosphepin-2(8*H*)-on)-*P*]-*eisen* (3): Die nächste rote Fraktion wird mit Benzol/Essigester (1:1) eluiert. Aus Dichlormethan/Ether erhält man 480 mg (40%) 3 als rote Kristalle vom Schmp. 272–275 °C (Zers., im geschlossenen Röhrchen).

C₃₇H₂₃FeO₃P (602.2) Ber. C 73.79 H 3.82 P 5.14 Gef. C 73.67 H 4.14 P 4.99

*Oxidativer Abbau von 3 zu 1,3,8-Triphenyldibenzo[*b,f*]cyclopenta[*d*]phosphepin-2(8*H*)-on-8-oxid* (6): 301 mg (0.50 mmol) 3 werden in 50 ml absol. Ethanol mit 2.0 g (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ versetzt. Dabei tritt sofort CO-Entwicklung ein. Man rührt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, versetzt mit Wasser und extrahiert mit Chloroform. Die violette Chloroformphase wird mit Natriumsulfat getrocknet; nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus Chloroform/Ether umkristallisiert (Überschichten). Man erhält 170 mg (67%) schwarz-violette Kristalle vom Schmp. 298 °C. – MS (70 eV): *m/e* = 506 (M[⊕]). – IR (KBr): 1710 (>C=O), 1205 cm⁻¹ (>P=O). – ³¹P-NMR (CH₂Cl₂, H₃PO₄ ext.): δ = 18.4.

C₃₅H₂₃O₂P (506.3) Ber. C 83.02 H 4.54 P 6.12 Gef. C 82.86 H 4.38 P 6.22

Bei mehrtägigem Stehenlassen einer Lösung von 3 in Methylenchlorid an der Luft erhält man ebenfalls 6.

Umsetzung von 1 mit Fe₂(CO)₉: 924 mg (2.0 mmol) 1 werden mit 728 mg (2 mmol) Enneacarbonyldieisen in 30 ml absol. Benzol unter N₂ 15 h bei Raumtemp. umgesetzt (Gefäß mit Alufolie vor Licht schützen). Zur Erhöhung der Ausbeute an 2 sollte an einer lichtgeschützten Kieselgelsäule (3 × 80 cm, Benzol/Essigester 9:1) chromatographiert werden. Als erste gelbe Fraktion erhält man 450 mg (36%) 2.

Analog der voranstehend beschriebenen Aufarbeitung erhält man noch 240 mg 4 (15%) und 130 mg 3 (11%).

Oxidativer Abbau von 2 zu Phenylbis[2-(phenylethynyl)phenyl]phosphanoxid (1*a*): 315 mg (0.50 mmol) 2 werden in 40 ml Benzol/Ethanol (1:3) mit 2.0 g (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ versetzt und gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr auftritt. Nach Zugabe von 40 ml Wasser wird mit Essigester extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Chromatographie über eine kurze Kieselgelsäule (3 × 20 cm, Benzol/Essigester 1:1) und Umkristallisieren aus Benzol/Hexan ergibt 135 mg (56%) 1*a* vom Schmp. 159–160 °C²⁷.

Photochemische Umwandlung von 2 in den Komplex 3: 400 mg (0.63 mmol) 2 werden in 100 ml absol. THF unter Stickstoff mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150) 20 min belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird an einer Kieselgelsäule (3 × 40 cm, Benzol/Essigester 1:1) chromatographiert und aus Dichlormethan/Ether (Überschichtungsmethode) umkristallisiert. Ausb. 150 mg (40%).

Oxidativer Abbau von 4 zu Tricarbonyl[1,3,3*a*,12*b*- η^4 -(1,3,8-triphenyldibenzo[*b,f*]cyclopenta[*d*]phosphepin-2(8*H*)-on)]-*eisen* (7): 350 mg (0.36 mmol) 4 (Benzol-Solvat) werden zu einer stickstoffgesättigten Lösung von 2.0 g (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ in 30 ml Ethanol gegeben. Es tritt sofort CO-Entwicklung auf, und nach 2 min Rühren wird mit stickstoffgesättigtem Wasser (20 ml) versetzt. Anschließend wird mit stickstoffgesättigtem Chloroform extrahiert und über Natriumsulfat in einem braunen Kolben getrocknet (Lichtschutz). Nach Einengen unter Stickstoff wird der Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit Ether überschichtet. Man erhält 100 mg (44%) gelbe Kristalle vom Schmp. 286–290 °C (Zers., ab 220 °C Braunfärbung). – MS (70 eV): *m/e* = 602 (M[⊕] – CO). – IR (CH₂Cl₂): 2070, 2020, 2010 (terminale CO) und 1640 cm⁻¹ (>C=O). – ³¹P-NMR (CH₂Cl₂, H₃PO₄ ext.): δ = –19.2.

C₃₈H₂₃FeO₄P (630.2) Ber. C 72.40 H 3.68 P 4.91 Gef. C 72.21 H 3.68 P 4.76

Oxidativer Abbau von 7 zu 6: 120 mg (0.19 mmol) **7** werden in 30 ml Dichlormethan im Tageslicht und an der Luft einige Tage stehengelassen, bis dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsprodukt mehr nachgewiesen werden kann. Mit einer authentischen Probe des Komplexes **3** kann das intermediäre Auftreten von **3** im Dünnschichtchromatogramm nachgewiesen werden. Das violette Cyclon **6** wird durch Chromatographie an einer kurzen Kieselgelsäule (3 × 20 cm, Benzol/Essigester 1:1) isoliert. Ausb. 40 mg (42%).

Umsetzung von **1** mit $Fe_3(CO)_{12}$: 924 mg (2.0 mmol) **1** werden in 30 ml absol. Benzol unter Stickstoff gelöst und mit 1.006 g (2.0 mmol) $Fe_3(CO)_{12}$ versetzt. Dann wird unter Stickstoff 15 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird ebenfalls unter Stickstoff an einer 3 × 100 cm Kieselgelsäule mit Benzol/Petrolether (50 – 80 °C) (1:1) chromatographiert. Als erste grüne Fraktion wird überschüssiges $Fe_3(CO)_{12}$ eluiert. Aus der zweiten gelben Fraktion erhält man nach Umkristallisieren aus Benzol/Hexan 200 mg des Komplexes **2** (16%, bezogen auf **1**). Die dritte dunkelgelbe Fraktion enthält **5**: Dicarbonyl[1,3,3a,12b- η^4 -(2,2,2-tricarbonyl-2,8-dihydro-1,3,8-triphenyldibenzo[b,f]ferrol[3,4-d]phosphepin)-P]eisen(Fe-Fe). Aus Dichlormethan/Ether (Überschichtungsmethode) erhält man 350 mg (25%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 315 – 318 °C (Zers., im zugeschmolzenen Rohr). – MS (70 eV): $m/e = 714 (M^{\oplus})$. – IR (CH_2Cl_2): 2045, 1995, 1980, 1950 cm^{-1} (terminale CO). – ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2 , H_3PO_4 ext.): $\delta = 78.6$.

$C_{39}H_{23}Fe_2O_5P$ (714.0) Ber. C 65.60 H 3.22 P 4.34 Gef. C 65.99 H 3.41 P 4.59

Nach der vollständigen Eluierung des Ferrol-Komplexes **5** wird mit Benzol/Essigester (1:1) eine vierte rote Fraktion eluiert, die nach Umkristallisieren aus Benzol/Hexan 540 mg (28%) des Komplexes **4** liefert. Als letzte Fraktion erhält man den Komplex **3**; Ausb. 96 mg (8%) nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether.

Oxidativer Abbau des Ferrol-Komplexes 5 zu 6: 100 mg (0.14 mmol) **5** werden in 10 ml Dichlormethan unter Licht- und Luft-Einfluß stehengelassen, bis dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen ist. Wie bei der Umsetzung **7** → **6** beschrieben, erhält man 10 mg (14%) **6**.

- 1) Eine Übersicht der bis ca. 1970 erschienenen Arbeiten über Metallkomplexe von olefinischen Liganden der V. Hauptgruppe geben *D. I. Hall, J. H. Ling* und *R. S. Nyholm*, *Struct. Bonding* (Berlin) **15**, 3 (1973).
- 2) *L. V. Interrante* und *G. V. Nelson*, *J. Organomet. Chem.* **25**, 153 (1970).
- 3) *R. H. Clark* und *J. A. Stockwell*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 468.
- 4) *M. A. Bennett* und *J. B. Tomkins*, *J. Organomet. Chem.* **51**, 289 (1973).
- 5) *R. C. Taylor, R. L. Keiter* und *L. W. Cary*, *Inorg. Chem.* **13**, 1928 (1974).
- 6) *M. A. Bennett, G. B. Robertson, I. B. Tomkins* und *P. O. Whimp*, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 341; *G. B. Robertson* und *P. W. Whimp*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2454.
- 7) *T. O'Connor, A. J. Carty, M. Mathew* und *G. J. Palenik*, *J. Organomet. Chem.* **38**, C 15 (1972).
- 8) *H. A. Patel, R. G. Fischer, A. J. Carty, D. V. Naik* und *G. J. Palenik*, *J. Organomet. Chem.* **60**, C 49 (1973).
- 9) *H. N. Paik, A. J. Carty, K. Dymock* und *G. J. Palenik*, *J. Organomet. Chem.* **70**, C 17 (1974); *A. J. Carty, H. N. Paik* und *G. J. Palenik*, *Inorg. Chem.* **16**, 300 (1977).
- 10) *H. N. Paik, A. J. Carty, M. Mathew* und *G. J. Palenik*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 946.
- 11) *M. Mathew, G. J. Palenik, A. J. Carty* und *H. N. Paik*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 25; *R. J. Restivo* und *G. Ferguson*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 893.
- 12) *N. J. Taylor, H. N. Paik, P. Chieh* und *A. J. Carty*, *J. Organomet. Chem.* **87**, C 31 (1975).
- 13) *K. Yasufuku, K. Aoki* und *H. Yamazaki*, *J. Organomet. Chem.* **84**, C 28 (1975).
- 14) *M. A. Bennett, R. N. Johnson* und *I. B. Tomkins*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 61 (1974).
- 15) *A. J. Deeming* und *M. Underhill*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1415.
- 16) *A. J. Carty* und *T. W. Ng*, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 149.
- 17) *P. H. Bird* und *A. R. Frazer*, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 681.

- 18) *J. P. Crow* und *W. R. Cullen*, *Inorg. Chem.* **10**, 2165 (1971).
- 19) *N. K. Hota*, *H. A. Patel*, *A. J. Carty*, *M. Mathew* und *G. J. Palenik*, *J. Organomet. Chem.* **32**, C 55 (1971).
- 20) *H. A. Patel*, *A. J. Carty* und *N. K. Hota*, *J. Organomet. Chem.* **50**, 247 (1973).
- 21) *A. J. Carty*, *A. Efraty* und *T. W. Ng*, *Can. J. Chem.* **47**, 1429 (1969).
- 22) *A. J. Carty*, *H. N. Paik* und *T. W. Ng*, *J. Organomet. Chem.* **74**, 279 (1974).
- 23) *W. Winter*, *Angew. Chem.* **87**, 172 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 170 (1975).
- 24) *W. Winter*, *Angew. Chem.* **88**, 260 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 241 (1976).
- 25) *W. Winter* und *J. Strähle*, *Angew. Chem.* **90**, 142 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 128 (1978).
- 26) *W. Winter*, *Acta Crystallogr., Sect. A* **34**, S 125 (1978).
- 27) *W. Winter*, *Chem. Ber.* **109**, 2405 (1976).
- 28) *W. Hübel* in *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, Herausg. *J. Wender* und *P. Pino*, Vol. I, S. 283 ff., Interscience, New York 1968.
- 29) *J. R. Shapley* und *J. A. Osborn*, *Acc. Chem. Res.* **6**, 305 (1973).
- 30) *A. R. Rossi* und *R. Hoffmann*, *Inorg. Chem.* **14**, 365 (1975).
- 31) Zur Umklappbarriere von P-Achtringsystemen s. *W. Winter*, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 1116 (1976); **32**, 1335 (1977).
- 32) *W. C. Hamilton*, *Acta Crystallogr.* **18**, 502 (1965).
- 33) *D. T. Cromer* und *J. B. Mann*, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 321 (1968).
- 34) *D. T. Cromer* und *D. Libermann*, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- 35) *H. W. Whitlock jr.*, und *P. E. Sandvick*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4525 (1966); *E. F. Epstein* und *L. F. Dahl*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 493 (1970).
- 36) *F. A. Cotton* und *J. M. Troup*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1233 (1974); s. a. *G. Huttner*, *A. Frank* und *G. Mohr*, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 1161 (1976).
- 37) *N. A. Bailey* und *R. Mason*, *Acta Crystallogr.* **21**, 652 (1966).
- 38) *M. Gerloch* und *R. Mason*, *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* **279**, 170 (1964).
- 39) *K. Hoffmann* und *E. Weiss*, *J. Organomet. Chem.* **128**, 237 (1977).
- 40) *G. G. Cash* und *R. C. Pettersen*, *Inorg. Chem.* **17**, 650 (1978).
- 41) *L. F. Dahl* und *D. L. Smith*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 752 (1961).
- 42) Vgl. dazu die Übersicht von *C. Krüger*, *B. L. Barnett* und *D. Bauer* in *The Organic Chemistry of Iron Compounds*, Vol. 1, S. 1 ff., Herausg. *P. M. Maitlis*, *F. G. A. Stone* und *R. West*, Academic Press, New York 1978.
- 43) *W. Winter*, *Chem. Ber.* **111**, 2942 (1978).

[294/82]