

## Notizen

## Über die Bildung zweier ungewöhnlicher mehrkerniger Eisen-Komplexe

Udo Eberhardt<sup>\*a</sup>, Günter Mattern<sup>b</sup> und Günter Schiller<sup>b</sup>Institut für Organische Chemie<sup>a</sup> und Institut für Kristallographie<sup>b</sup> der Universität Karlsruhe (TH), Postfach 6980, D-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 4. Februar 1988

## On the Formation of Two Unusual Multinuclear Iron Complexes

The reaction of  $\text{KFe}(\text{CO})_3\text{NO}$  (1) with  $\text{PhCOCl}$  (2) afforded the dinuclear iron complex 8; in the presence of  $\text{PPh}_3$  (12), the trinuclear complex 13 was formed. The structures of both compounds were determined by X-ray diffraction.

Die Darstellung von stabilem Acetyldicarbonylnitrosyl(triphenylphosphan)eisen sowie der Nachweis von instabilem Benzoyldicarbonylnitrosyl(triphenylphosphan)eisen durch Reaktion von Natrium-tricarbonylnitrosylferrat mit Acetylchlorid bzw. Benzoylchlorid in Gegenwart von Triphenylphosphan sind schon lange bekannt<sup>1)</sup>.

Beim Studium des Verhaltens von Kalium-tricarbonylnitrosylferrat (1) gegenüber Reagentien, die elektrophile Kohlenstoff-Atome enthalten, erhielten wir bei der Reaktion mit Benzoylchlorid (2) die bisher unbekannte Verbindung 8 in Form tiefvioletter Kristalle. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weist durch Multipletts bei  $\delta = 7.26-7.48$  und  $\delta = 7.58-7.99$  auf zwei verschiedene Phenyl-Ringe hin; das IR-Spektrum zeigt CO- und NO-Schwingungsbanden bei  $\tilde{\nu} = 2070-1980 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\tilde{\nu} = 1770-1730 \text{ cm}^{-1}$ . Die Struktur konnte mit Hilfe der Röntgenstrahlbeugung am Einkristall ermittelt werden.

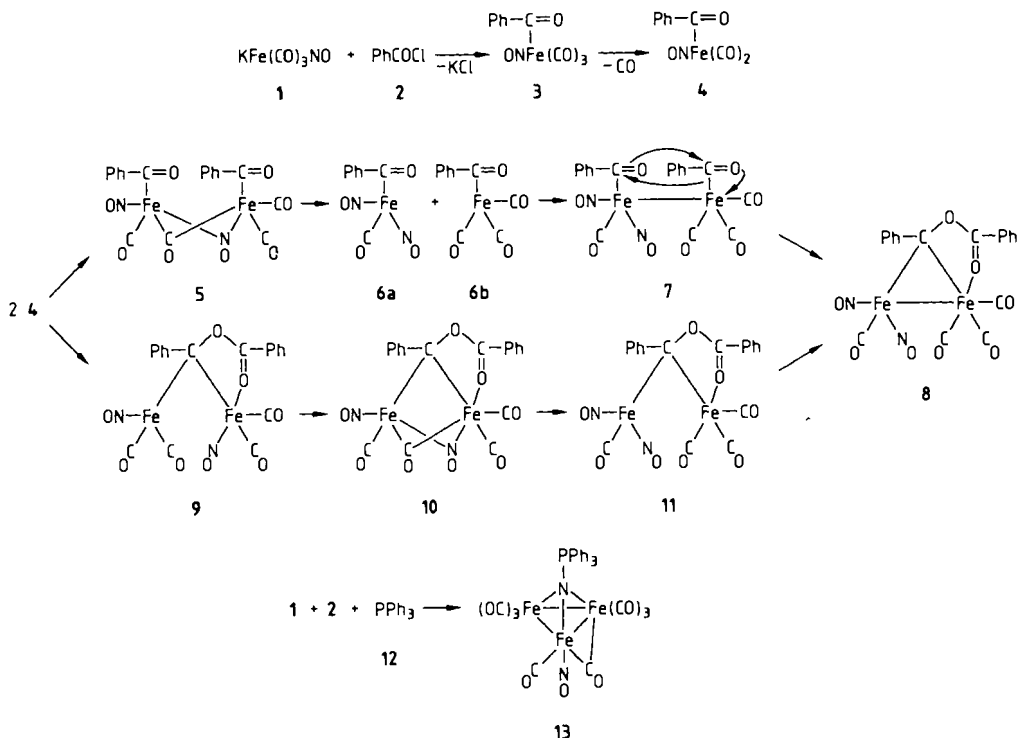
Das Schema zeigt einen plausiblen Bildungsmechanismus dieser Verbindung, die als ein isomerisiertes Dimeres des Benzoyldicarbonylnitrosyleisen (4) angesehen werden kann: Zunächst muß vor oder während der Dimerisierung die Abspaltung jeweils einer CO-Gruppe erfolgen. Die Erfüllung der Edelgasregel an den beiden Eisen-Atomen muß zu einem CO/NO-Austausch (vermutlich über  $\mu^2$ -Komplex 5) und Bildung zweier Metallacyklen führen. Dabei greift das Sauerstoff-Atom der an der  $\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2$ -Einheit gebundenen Benzoyl-Gruppe das Kohlenstoff-Atom der anderen Benzoyl-Gruppe nucleophil an (7); gleichzeitig erfolgt die Verschiebung der zugehörigen Eisen-Kohlenstoff-Bindung und Absättigung der verzerrt-oktaedrischen Koordinationssphäre am Fe1 durch den verbleibenden Benzoyl-Sauerstoff (Abb. 1).

Am Fe2 findet man eine verzerrte tetragonale Pyramide, deren Basis durch Fe1, C4, C5 und N2 gebildet wird. Ungewöhnlich sind der lange C5-O7-Abstand der ursprünglichen Benzoylcarbonyl-Gruppe von 146.9 pm und der kurze C12-O7-Abstand der neu gebildeten Bindung von 130.8 pm (Tab. 2). Wie im Schema angegeben, könnte auch zuerst eine Verbrückung mit anschließendem Ligandenaustausch stattfinden (9 → 10 → 11).

Versuche, den dimerisierten Liganden vom Komplex abzulösen und in Form eines Benzoesäure-benzylester-Derivats nachzuweisen, gelangen bisher nicht.

Während es viele Beispiele für einkernige Acyleisen-Komplexe mit interessanten Anwendungsmöglichkeiten gibt<sup>2-4)</sup>, existieren nur

Schema



wenige nitrosylhaltige Acyleisencarbonyl-Komplexe<sup>1,5)</sup> und Acyl-überbrückte, nitrosylfreie, zweikernige Eisencarbonyl-Komplexe<sup>6)</sup>. Außerdem sind einige Methylen-<sup>7)</sup> und Phosphan-überbrückte<sup>8)</sup>, nitrosylfreie, zweikernige Eisencarbonyl-Komplexe, ein Methylen-

beträgt 126.8 pm. Es handelt sich bei diesem Komplex, dessen Bildung wir uns bisher mechanistisch noch nicht erklären können, um einen Carbonyl- und Nitrosyl-haltigen Trieisennitrido- bzw. -imido-Komplex; es sind nur wenige Vertreter dieser Substanzklasse bekannt<sup>12)</sup>.

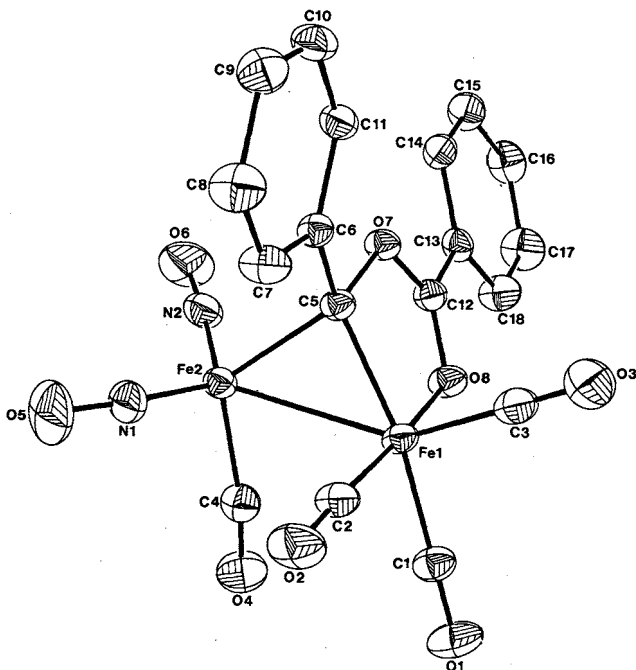


Abb. 1. Molekülstruktur von **8** (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

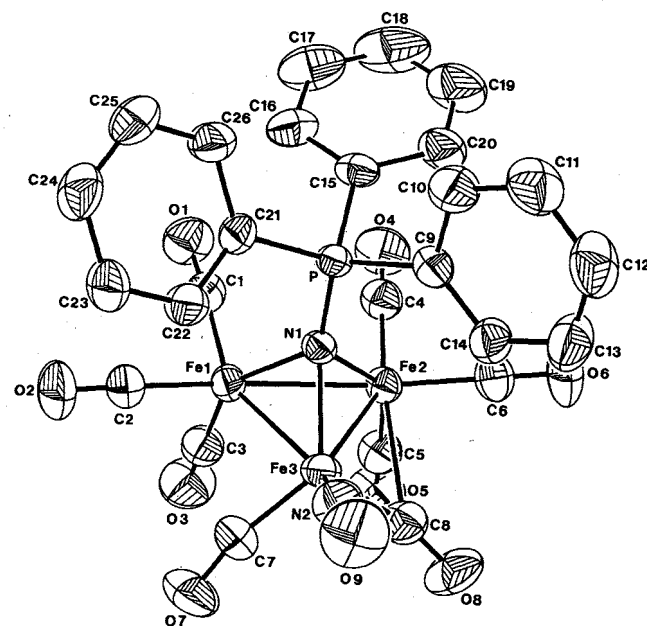


Abb. 2. Molekülstruktur von **13** (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

und Diphosphan-überbrückter, carbonylfreier, zweikerniger Eisen-nitrosyl-Komplex<sup>9)</sup> und ein Phosphan-überbrückter, dreikerniger Eisencarbonylnitrosyl-Komplex<sup>10)</sup> bekannt. Einfache Dieisencarbonylnitrosyl-Komplexe wurden bisher nicht gefunden<sup>11)</sup>; die hier dargestellte Verbindung **8** ist das erste Beispiel eines Kohlenstoff-überbrückten, zweikernigen Eisencarbonylnitrosyl-Komplexes.

Wird  $\text{KFe}(\text{CO})_3\text{NO}$  (**1**) mit  $\text{PhCOCl}$  (**2**) in Gegenwart von  $\text{PPh}_3$  (**12**) umgesetzt, so wird nicht **8** erhalten; stattdessen läßt sich neben Mischkristallen von  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)/\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)$  eine weitere bisher unbekannt Verbindung **13** in Form schwarzer Kristalle isolieren. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum deutet durch ein Multiplett bei  $\delta = 7.50\text{--}7.80$  auf das Fehlen einer Benzoyl-Gruppe und die Anwesenheit einer Triphenylphosphan-Einheit hin; das IR-Spektrum zeigt acht CO-Schwingungsbanden bei  $\tilde{\nu} = 2050\text{--}1870\text{ cm}^{-1}$  und eine NO-Schwingungsbande bei  $\tilde{\nu} = 1750\text{ cm}^{-1}$ . Aufgrund von Molmassenbestimmung und Verbrennungsanalyse enthält das Molekül noch ein weiteres Stickstoff-Atom.

Auch hier zeigte erst die Röntgenstrahlbeugung am Einkristall die Molekülstruktur: Es handelt sich um einen dreikernigen Eisen-Komplex mit sieben terminalen CO-Gruppen, einer asymmetrischen  $\mu^2$ -CO-Gruppe (Fe3–C8: 178.5 pm, Fe2–C8: 240.9 pm; Tab. 4) mit  $\tilde{\nu} = 1870\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum und einer terminalen NO-Gruppe; der Fe<sub>3</sub>-Ring wird  $\mu^3$ -artig durch eine  $\text{Ph}_3\text{PN}$ -Gruppe pyramidal überbrückt (Abb. 2).

Die Annahme von  $\text{Ph}_3\text{PC}$ - und  $\text{Ph}_3\text{PO}$ -Gruppen, die mit IR- und Analysendaten schwer in Einklang zu bringen sind, ergab auch bei den Verfeinerungsrechnungen schlechtere Ergebnisse.

Der P–N1-Abstand von 162.9 pm liegt im Bereich zwischen einer Einfach- und Doppelbindung; die drei Bindungen Fe1–N1, Fe2–N1 und Fe3–N1 sind mit 194.2, 194.9 und 193.2 pm fast gleich lang (Tab. 4); der Abstand zwischen N1 und der Fe<sub>3</sub>-Ebene

Zur Unterscheidung zwischen CO- und NO-Gruppen im Verlauf der Strukturermittlungen wurden neben den Unterschieden der isotropen Temperaturfaktoren und den M–C/N–O-Winkeln hauptsächlich die durchweg kürzeren M–N- und C–O-Abstände im Vergleich zu den längeren M–C- und N–O-Abständen herangezogen (für M = Mo siehe Lit.<sup>13)</sup>).

Für die Aufnahme vieler Spektren und die Durchführung zahlreicher Analysen danken wir Herrn *F. Dahlinger* (Institut für Anorganische Chemie der Universität) sowie Frau *P. Lang*, Frau *I. Mayer*, Frau *I. Süß* und Herrn *U. Tanger* (Institut für Organische Chemie der Universität); U. E. dankt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung eines Teils dieser Arbeit durch Gewährung eines Stipendiums.

## Experimenteller Teil

**Allgemeines:** Säulen-Chromatographie (SC): Kieselgel 60 für die SC, Korngröße 0.040–0.063 mm (Merck). – Schmelzpunktbestimmung (unkorrigiert) im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon (Schmp.): Kofler-Heiztisch-Mikroskop (Reichert). – IR-Spektroskopie, KBr-Preßling (IR): Acculab 8 (Beckman). – <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, 250 MHz, in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard (<sup>1</sup>H-NMR): Cryospec WM 250 (Bruker). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie, 62.90 MHz, in  $\text{CDCl}_3$  (gleichzeitig Standard) (<sup>13</sup>C-NMR): Cryospec WM 250 (Bruker). – <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie, 121.49 MHz, in  $\text{CDCl}_3$  mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externem Standard (<sup>31</sup>P-NMR): WH 300 (Bruker). – Massenspektrometrie, 70 eV (MS): MAT CH-5 (Varian). – Molmassenbestimmung in  $\text{CHCl}_3$  bei 45°C: Dampfdruckosmometer (Knauer). – Elementar-Analytik: Elemental Analyzer 1104 (Carlo Erba). – Einkristall-Röntgenstrahlbeugungs-Un-

Tab. 1. Kristall- und Zelldaten von **8** und **13**

	<b>8</b>	<b>13</b>
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>15</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> P
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	493.98	697.93
Kristallabmessungen [mm]	0.29, 0.22, 0.17	0.38, 0.43, 0.48
Gitterkonstanten [pm] a	836.2(4)	984.8(4)
b	859.0(5)	2931.6(1.3)
c	1432.1(8)	1064.1(4)
Winkel [°] α	74.86(4)	90
β	86.24(4)	115.25(3)
γ	77.69(4)	90
Zellvolumen [pm <sup>3</sup> ]	970.08 · 10 <sup>6</sup>	2778.57 · 10 <sup>6</sup>
Molekülzahl in Zelle	2	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.69	1.67
Raumgruppe	P1	P2 <sub>1</sub> /n
Strahlung, Monochromator;	Mo-Kα, Graphit;	Mo-Kα, Graphit;
Wellenlänge [pm]	71.069	71.069
Reflexzahl zur Verfeinerung		
der Orientierungsmatrix;	24;	24;
Bereich	5.0° < 2θ < 30.5°	7.4° < 2θ < 25.6°
Meßmethode	Wyckoff (optimierter ω-scan)	Wyckoff (optimierter ω-scan)
Meßtemperatur [°C]	-73	23
Meßgeschwindigkeit [min <sup>-1</sup> ]	4-16	5-25
Meßbereich;	5° < 2θ < 72°;	5° < 2θ < 60°;
min./max. h, k, l	-13/+13, -2/+14, -22/+23	-13/+12, 0/+41, -12/+14
Reflexzahl mit I > 3σ(I); gemessen, symmetrieunabhängig	9224, 5765	13214, 5130
Zahl der Check-Reflexe;	3;	3;
Intervall, Variation	alle 150 Reflexe, insignifikant	alle 150 Reflexe, insignifikant
Linearer Absorptionskoeffizient [cm <sup>-1</sup> ]	15.42	16.56
F(000)	496	1400
Absorptionskorrektur;	empirisch;	empirisch;
R(Merg)	1.89%	2.02%
Max./Min. Transmission	0.750/0.576	0.940/0.693
Lösungsmethode	Patterson	Direkte
Verfeinerungsmethode	Cascade block	Cascade block
Zahl der Least-Squares- Parameter	312	431
Verhältnis F <sub>o</sub> -Zahl/Parameter-Zahl	18	12
R (isotrop)	9.90%	9.48%
R	3.55%	3.23%
R <sub>w</sub>	3.73%	3.37%
w	[σ(F) <sup>2</sup> + 0.0005 ·  F  <sup>2</sup> ] <sup>-1</sup>	wie bei <b>8</b>
Goof	1.218	1.144
Extinktionsparameter E in F <sub>corr</sub> = F/(1 + 0.002 · E · F <sup>2</sup> /sin 2θ) <sup>0.25</sup>	0.6(1.3) · 10 <sup>-4</sup>	7.2(0.6) · 10 <sup>-4</sup>
Mean (Max.) shift/e.s.d.	0.008 (-0.034 für Gesamtmaßstab)	0.053 (0.152 für Y/B C5)
Difference map, max. [pm <sup>-3</sup> ] (in der Nähe von Fe1)	0.74 · 10 <sup>-6</sup> e <sup>3</sup>	0.38 · 10 <sup>-6</sup> e <sup>3</sup>

aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Hexan 0.35 g (0.71 mmol, 14%) tiefviolette, glitzernde Kriställchen vom Schmp. 120°C (Zers.). — IR:  $\tilde{\nu}$  = 2070 cm<sup>-1</sup>, 2010, 1980, 1770, 1730, 1600, 1570, 1380, 860, 840, 710, 690, 640. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.97 (m, 2H), 7.74 (m, 2H), 7.61 (m, 1H), 7.44 (m, 4H), 7.30 (m, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 223.8, 209.4, 209.2, 207.0, 176.7, 153.7, 134.8, 129.9, 129.0, 128.6, 127.2, 125.2, 124.5. — MS: m/z (%) = 466 (3) [M<sup>+</sup> - CO], 103 (100).

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (494.0)  
Ber. C 43.77 H 2.04 Fe 22.61 N 5.67  
Gef. C 43.66 H 1.89 N 5.67  
Gef. C 44.96 H 2.15 Fe 23.55 N 5.61\*

Tab. 2. Bindungslängen [pm] in **8**

Fe1-Fe2	262.4	Fe1-C1	184.3(2)
Fe1-C2	176.4(2)	Fe1-C3	180.9(2)
Fe1-C5	194.9(2)	Fe1-O8	197.6(1)
Fe2-C4	185.2(2)	Fe2-C5	206.4(2)
Fe2-N1	166.4(2)	Fe2-N2	165.5(2)
C1-O1	113.2(2)	C2-O2	114.3(2)
C3-O3	113.2(3)	C4-O4	113.7(2)
C5-C6	148.4(2)	C5-O7	146.9(2)
C6-C7	140.1(3)	C6-C11	139.8(2)
C7-C8	138.4(3)	C8-C9	138.5(3)
C9-C10	138.0(3)	C10-C11	139.2(3)
C12-C13	146.9(2)	C12-O7	130.8(2)
C12-O8	124.5(2)	C13-C14	138.7(2)
C13-C18	139.1(3)	C14-C15	138.4(3)
C15-C16	138.7(3)	C16-C17	137.5(3)
C17-C18	138.2(3)	N1-O5	117.2(3)
N2-O6	117.0(3)	C-H	87.0-96.2(2.2-3.1)

Tab. 3. Bindungswinkel [°] in **8**

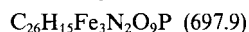
Fe2-Fe1-C1	114.1(1)	Fe2-Fe1-C2	84.3(1)
C1-Fe1-C2	89.5(1)	Fe2-Fe1-C3	144.8(1)
C1-Fe1-C3	100.8(1)	C2-Fe1-C3	92.1(1)
Fe2-Fe1-C5	51.1(1)	C1-Fe1-C5	162.2(1)
C2-Fe1-C5	97.7(1)	C3-Fe1-C5	95.2(1)
Fe2-Fe1-O8	89.3	C1-Fe1-O8	88.9(1)
C2-Fe1-O8	172.1(1)	C3-Fe1-O8	95.8(1)
C5-Fe1-O8	81.6(1)	Fe1-Fe2-C4	75.1(1)
Fe1-Fe2-C5	47.3	C4-Fe2-C5	120.8(1)
Fe1-Fe2-N1	113.0(1)	C4-Fe2-N1	105.5(1)
C5-Fe2-N1	108.2(1)	Fe1-Fe2-N2	123.5(1)
C4-Fe2-N2	104.4(1)	C5-Fe2-N2	98.0(1)
N1-Fe2-N2	120.8(1)	Fe1-C1-O1	179.1(2)
Fe1-C2-O2	177.3(2)	Fe1-C3-O3	176.7(2)
Fe2-C4-O4	171.0(2)	Fe1-C5-Fe2	81.6(1)
Fe1-C5-C6	132.1(1)	Fe2-C5-C6	117.4(1)
Fe1-C5-O7	108.0(1)	Fe2-C5-O7	109.0(1)
C6-C5-O7	105.9(1)	C5-C6-C7	121.1(1)
C5-C6-C11	121.7(2)	C7-C6-C11	117.2(2)
C6-C7-C8	121.5(2)	C7-C8-C9	120.5(2)
C8-C9-C10	119.1(2)	C9-C10-C11	120.7(2)
C6-C11-C10	121.0(2)	C13-C12-O7	116.7(1)
C13-C12-O8	123.1(2)	O7-C12-O8	120.2(2)
C12-C13-C14	120.9(2)	C12-C13-C18	118.9(2)
C14-C13-C18	120.2(2)	C13-C14-C15	119.7(2)
C14-C15-C16	119.9(2)	C15-C16-C17	120.3(2)
C16-C17-C18	120.3(2)	C13-C18-C17	119.6(2)
Fe2-N1-O5	171.7(2)	Fe2-N2-O6	176.0(2)
C5-O7-C12	114.6(1)	Fe1-O8-C12	113.6(1)

\*) Analytische Laboratorien Malissa & Reuter, Gummersbach.

tersuchungen: Vierkreis-Diffraktometer Syntex R3 (Nicolet), Computer Nova 3 (Data General), SHELXTL-Programmsystem<sup>14)</sup>. — Sämtliche Operationen wurden unter Sauerstoff-freiem, trockenem Argon durchgeführt. — Die Darstellung von **1** erfolgte mit Abwärlungen nach Lit.<sup>15)</sup>; Reaktion in THF/H<sub>2</sub>O ergab eine fast quantitative Ausbeute; das gelbe Pulver ist in trockenem Zustand an der Luft *pyrophor*.

**Diäsen-Komplex 8:** Zu einer kräftig gerührten Suspension von **1** (2.09 g, 10.00 mmol) in 35 ml trockenem Ether tropfte man bei Raumtemperatur **2** (1.16 ml, 10.00 mmol). Ohne daß Gasentwicklung beobachtet werden konnte, wurde die Lösung allmählich dunkler. Nach 3 h wurde von KCl und anderen polaren, unlöslichen (Zersetzungs-)Produkten abfiltriert (über SiO<sub>2</sub>) und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen; beim Zufließen von Argon traten braune Dämpfe [NO<sub>2</sub>, Fe(CO)<sub>5</sub>] durch Zersetzung auf. Die dunkelrote, ölige Flüssigkeit wurde ca. 12 h bei -18°C aufbewahrt, wobei sie teilweise erstarrte. Die Masse wurde an SiO<sub>2</sub> mit n-Pentan chromatographiert; die orangefarbene Bande ergab als einzige nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisation

**Triisen-Komplex 13:** Zu einer kräftig gerührten Suspension von **1** (2.09 g, 10.00 mmol) und **12** (2.62 g, 10.00 mmol) in 50 ml trockenem Ether tropfte man bei Raumtemperatur **2** (1.16 ml, 10.00 mmol). Unter heftiger Gasentwicklung (CO, CO<sub>2</sub>) färbte sich die Lösung dunkler. Nach 4 h wurde von polaren, unlöslichen (Zersetzungs-)Produkten abfiltriert (über SiO<sub>2</sub>) und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen; beim Zufließen von Argon traten keine Zersetzungsämpfe auf. Der dunkle, teilweise feste Rückstand wurde ca. 12 h bei -18 °C aufbewahrt. Die Masse wurde an SiO<sub>2</sub> zuerst mit *n*-Pentan/Toluol (4:1) eluiert. Aufarbeitung des rotbraunen Eluats ergab als Hauptprodukt der Reaktion Mischkristalle von Fe(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)/Fe(CO)(NO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>). Anschließendes Eluieren mit Ether/Toluol (1:1) und Abdampfen des Lösungsmittels ergab eine teerige Masse, die nochmals an SiO<sub>2</sub> mit Ether/*n*-Pentan (1:1) chromatographiert wurde. Die erste Fraktion (teerig) wurde verworfen, die zweite ergab nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan 0.07 g (0.10 mmol, 3%) schwarze, glitzernde Kriställchen vom Schmp. 222 °C (Zers.). — IR:  $\tilde{\nu}$  = 2050 cm<sup>-1</sup>, 2000, 1985, 1970, 1950, 1940, 1925, 1870, 1750, 1440, 1105, 980, 750, 720, 690. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.75 (m, 9H), 7.58 (m, 6H). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 213.7, 135.7, 135.0, 134.2, 133.9, 133.8, 133.4, 133.3, 133.2, 133.0, 129.4, 129.2, 129.0, 128.2, 128.1, 128.1. — <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 61.60. — Molmassenbestimmung: 681.8



Ber. C 44.74 H 2.17 Fe 24.01 N 4.01 P 4.44

Gef. C 44.66 H 1.93 N 4.04

Gef. C 44.58 H 2.25 Fe 23.70 N 4.04 P 4.63\*

**Kristall- und Molekülstrukturen von 8 und 13:** Geeignete Einkristalle wurden aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan/*n*-Pentan erhalten. Kristall- und Zelldaten sowie Parameter für Datensammlungen, Strukturösungen und -verfeinerungen sind in Tab. 1 (**8** und **13**) zusammengefaßt. Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2 und 3 (**8**) bzw. Tab. 4 und 5 (**13**) aufgeführt; Winkel zwischen besten Ebenen sind Tab. 6 (**8**) zu entnehmen. Listen mit Atomkoordinaten, Temperatur- und

Tab. 4. Bindungslängen [pm] in **13**

Fe1-Fe2	252.6	Fe1-Fe3	255.2(1)
Fe1-C1	179.4(3)	Fe1-C2	180.9(3)
Fe1-C3	178.3(3)	Fe1-N1	194.2(2)
Fe2-Fe3	255.7	Fe2-C4	179.5(3)
Fe2-C5	178.9(3)	Fe2-C6	179.7(3)
Fe2-C8	240.9(4)	Fe2-N1	194.9(2)
Fe3-C7	178.8(3)	Fe3-C8	178.5(3)
Fe3-N1	193.2(2)	Fe3-N2	165.6(2)
P-C9	181.4(2)	P-C15	179.9(3)
P-C21	179.3(3)	P-N1	162.9(2)
C1-01	113.8(4)	C2-02	113.0(4)
C3-03	113.6(4)	C4-04	113.9(4)
C5-05	113.9(4)	C6-06	114.1(3)
C7-07	114.3(5)	C8-08	115.7(5)
C9-C10	138.8(4)	C9-C14	137.6(4)
C10-C11	137.5(4)	C11-C12	136.3(6)
C12-C13	137.5(5)	C13-C14	138.3(4)
C15-C16	138.3(4)	C15-C20	138.9(4)
C16-C17	138.0(6)	C17-C18	136.6(7)
C18-C19	135.4(8)	C19-C20	138.3(7)
C21-C22	139.4(4)	C21-C26	140.1(5)
C22-C23	137.6(4)	C23-C24	137.5(6)
C24-C25	136.3(5)	C25-C26	137.7(5)
N2-09	116.6(3)	C-H	87.2-98.7(2.5-4.9)

Tab. 5. Bindungswinkel [°] in **13**

Fe2-Fe1-Fe3	60.5	Fe2-Fe1-C1	100.0(11)
Fe3-Fe1-C1	152.4(1)	Fe2-Fe1-C2	159.7(1)
Fe3-Fe1-C2	101.4(1)	C1-Fe1-C2	93.3(1)
Fe2-Fe1-C3	98.1(1)	Fe3-Fe1-C3	109.1(1)
C1-Fe1-C3	92.0(1)	C2-Fe1-C3	96.7(1)
Fe2-Fe1-N1	49.6(1)	Fe3-Fe1-N1	48.6(1)
C1-Fe1-N1	104.2(1)	C2-Fe1-N1	112.3(1)
C3-Fe1-N1	145.5(1)	Fe1-Fe2-Fe3	60.3
Fe1-Fe2-C4	94.4(1)	Fe3-Fe2-C4	149.8(1)
Fe1-Fe2-C5	96.9(1)	Fe3-Fe2-C5	106.2(1)
C4-Fe2-C5	92.2(1)	Fe1-Fe2-C6	159.4(1)
Fe3-Fe2-C6	105.4(1)	C4-Fe2-C6	93.8(1)
C5-Fe2-C6	101.7(1)	Fe1-Fe2-C8	93.8(1)
Fe3-Fe2-C8	42.0(1)	C4-Fe2-C8	167.8(1)
C5-Fe2-C8	78.0(1)	C6-Fe2-C8	81.5(1)
Fe1-Fe2-N1	49.4	Fe3-Fe2-N1	48.5(1)
C4-Fe2-N1	103.2(1)	C5-Fe2-N1	143.3(1)
C6-Fe2-N1	110.2(1)	C8-Fe2-N1	89.0(1)
Fe1-Fe3-Fe2	59.3	Fe1-Fe3-C7	70.6(1)
Fe2-Fe3-C7	109.1(1)	Fe1-Fe3-C8	111.2(1)
Fe2-Fe3-C8	64.6(1)	C7-Fe3-C8	94.9(2)
Fe1-Fe3-N1	49.0	Fe2-Fe3-N1	49.1(1)
C7-Fe3-N1	119.1(1)	C8-Fe3-N1	111.4(1)
Fe1-Fe3-N2	143.7(1)	Fe2-Fe3-N2	143.4(1)
C7-Fe3-N2	106.7(1)	C8-Fe3-N2	105.1(1)
N1-Fe3-N2	116.7(1)	C9-P-C15	104.8(1)
C9-P-C21	106.2(1)	C15-P-C21	108.4(1)
C9-P-N1	113.4(1)	C15-P-N1	111.5(1)
C21-P-N1	112.1(1)	Fe1-C1-01	176.5(2)
Fe1-C2-02	175.3(2)	Fe1-C3-03	179.6(3)
Fe2-C4-04	175.7(3)	Fe2-C5-05	177.9(3)
Fe2-C6-06	177.9(2)	Fe3-C7-07	165.4(3)
Fe2-C8-Fe3	73.4(1)	Fe2-C8-08	125.3(2)
Fe3-C8-08	161.0(3)	P-C9-C10	117.2(2)
P-C9-C14	123.9(2)	C10-C9-C14	118.9(2)
C9-C10-C11	120.3(3)	C10-C11-C12	120.3(3)
C11-C12-C13	120.3(3)	C12-C13-C14	119.7(4)
C9-C14-C13	120.5(3)	P-C15-C16	121.1(2)
P-C15-C20	119.4(2)	C16-C15-C20	119.4(3)
C15-C16-C17	120.1(3)	C16-C17-C18	119.7(4)
C17-C18-C19	121.1(5)	C18-C19-C20	120.2(4)
C15-C20-C19	119.5(3)	P-C21-C22	119.2(2)
P-C21-C26	122.2(2)	C22-C21-C26	118.4(2)
C21-C22-C23	120.2(3)	C22-C23-C24	120.6(3)
C23-C24-C25	120.0(3)	C24-C25-C26	120.6(4)
C21-C26-C25	120.2(3)	Fe1-N1-Fe2	81.0(1)
Fe1-N1-Fe3	82.4(1)	Fe2-N1-Fe3	82.4(1)
Fe1-N1-P	132.6(1)	Fe2-N1-P	129.0(1)
Fe3-N1-P	130.7(1)	Fe3-N2-09	174.9(3)

Tab. 6. Beste Ebenen mit Abweichungen [pm]<sup>a)</sup> und Winkeln [°] in **8**

Ebene 1		Ebene 2		Ebene 3		Ebene 4	
Fe1	0.00	Fe1	+6.60	C6	-0.20	C13	+0.08
Fe2	0.00	C5	-9.10	C7	-0.26	C14	-0.17
C5	0.00	C12	-0.50	C8	+0.46	C15	+0.17
		O7	+8.24	C9	-0.19	C16	-0.07
		O8	-5.24	C10	-0.27	C17	-0.02
				C11	+0.46	C18	+0.02
Winkel zwischen Ebenen							
1 und 2		98.7	2 und 3		26.7		
1 und 3		95.2	2 und 4		6.0		
1 und 4		95.3	3 und 4		21.5		

\* Analytische Laboratorien Malissa & Reuter, Gummersbach.

<sup>a)</sup> —: In Richtung Fe<sub>2</sub>.

Strukturfaktoren können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52895, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## CAS-Registry-Nummern

1: 25875-19-8 / 2: 98-88-4 / 8: 114275-28-4 / 12: 603-35-0 / 13: 114275-29-5

- <sup>1)</sup> F. M. Chaudhari, G. R. Knox, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 2255.
- <sup>2)</sup> S. G. Davies, I. M. Dordor-Hedgecock, K. H. Sutton, J. C. Walker, *Tetrahedron* **42** (1986) 5123.
- <sup>3)</sup> L. S. Liebeskind, M. E. Welker, R. W. Fengl, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6328.
- <sup>4)</sup> J.-Y. Mérour, C. Charrier, J.-L. Roustan, J. Benaïm, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **273** (1971) 285.
- <sup>5)</sup> K.-J. Jens, T. Valeri, E. Weiss, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2827.
- <sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> E. O. Fischer, V. Kiener, *J. Organomet. Chem.* **23** (1970) 215. — <sup>6b)</sup> G. Sundararajan, J. S. Filippo, Jr., *Organometallics* **4** (1985) 606. — <sup>6c)</sup> D. Seyferth, C. M. Archer, *Organometallics* **5** (1986) 2527. — <sup>6d)</sup> S. Sabo-Etienne, H. des Abbayes, L. Toupet, *Organometallics* **6** (1987) 2262.
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> G. Tanguy, J.-C. Clement, H. des Abbayes, *J. Organomet. Chem.* **314** (1986) C43. — <sup>7b)</sup> S. Lotz, P. H. van Rooyen, M. M. van Dyk, *Organometallics* **6** (1987) 499.
- <sup>8)</sup> D. Seyferth, T. G. Wood, *Organometallics* **6** (1987) 2563.
- <sup>9)</sup> C.-N. Chau, Y.-F. Yu, A. Wojcicki, M. Calligaris, G. Nardin, G. Balducci, *Organometallics* **6** (1987) 308.
- <sup>10)</sup> E. Keller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2347.
- <sup>11)</sup> D. F. Shriver, K. H. Whitmire in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, Hrsg.), Bd. 4, S. 296, Pergamon Press, Oxford 1982.
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> J. M. Landesberg, L. Katz, C. Olsen, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 930. — <sup>12b)</sup> D. E. Fjare, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1572; *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3533. — <sup>12c)</sup> T. M. Bockman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7725.
- <sup>13)</sup> J. W. Faller, K. H. Chao, H. H. Murray, *Organometallics* **3** (1984) 1231.
- <sup>14)</sup> G. M. Sheldrick, SHELXTL Revision 4.1, *Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, 1983.
- <sup>15)</sup> W. Hieber, H. Beutner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **320** (1963) 101.

[59/88]