

Pentaphosphaferrocene als Komplexligenanden

Otto J. Scherer*, Thomas Brück und Gotthelf Wolmershäuser*)

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 24. April 1989

Key Words: Ligating properties / Pentaphosphaferrocenes / Sandwich and triple-decker complexes

Die Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{P}_5)]$ (**1a**) mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ bzw. $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})]$ ergibt $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{P}_5)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ (**2**) sowie $[\text{HCp}^*\text{Fe}(\text{P}_5)\{\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_n]$ (**4a-d**; $n = 1-4$; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$). Aus **1** und $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$ lassen sich photochemisch die kationischen 30-VE-Tripeldeckerkomplexe $[\text{CpFe}(\mu, \eta^5\text{-P}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})]\text{PF}_6$ (**3a**: $\text{R} = \text{CH}_3$; **3b**: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) aufbauen. Zusätzlich zu den NMR-spektroskopischen Studien wurden von **2** und **3b** Kristallstrukturanalysen angefertigt.

Pentaphosphaferrocenes as Complex Ligands

The interaction of $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{P}_5)]$ (**1a**) with $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ and $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{thf})]$, respectively, affords $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{P}_5)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ (**2**) as well as $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{P}_5)\{\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_n]$ (**4a-d**; $n = 1-4$; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$). Irradiation of **1** and $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$ gives the cationic 30-VE triple-decker complexes $[\text{CpFe}(\mu, \eta^5\text{-P}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})]\text{PF}_6$ (**3a**: $\text{R} = \text{CH}_3$; **3b**: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$). In addition to the NMR studies **2** and **3b** have been characterized by X-ray structure analyses.

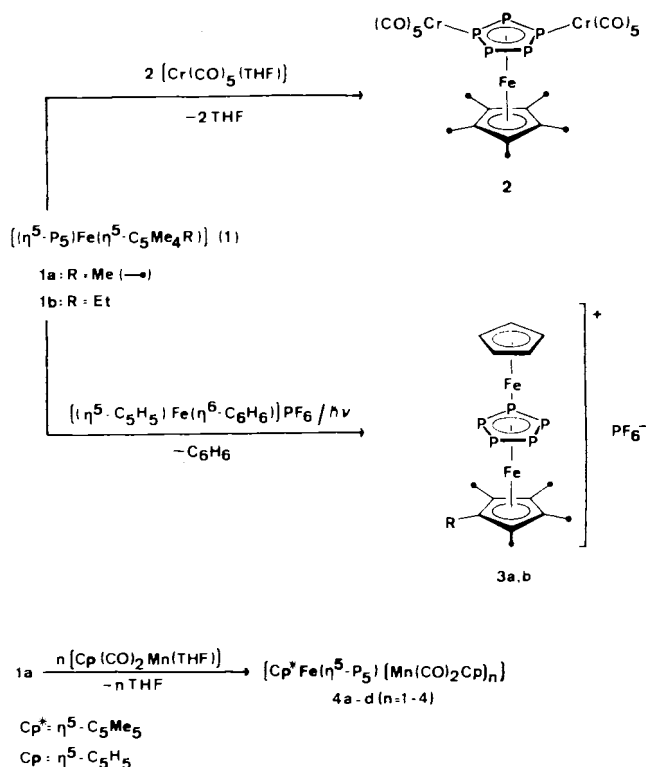
Die kürzlich geglückte Synthese der Pentaphosphaferrocene **1**¹⁾ warf unmittelbar die Frage nach den Ligandeneigenschaften des *cyclo*-P₅-Decks auf. So reagiert z. B. **1a** selbst mit einem Überschuß an $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ derart, daß – wie bei **2** – maximal zwei der fünf „freien“ P-Elektronenpaare zur terminalen Koordination herangezogen werden (Schema 1). Verwendet man dagegen das sterisch weniger

anspruchsvolle $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})]$ als Edukt, dann können sogar bis zu vier Phosphor-Atome (Komplex **4d**, Schema 1) eine zusätzliche Koordination eingehen.

Überträgt man das für die Synthese des 30-VE-Tripel-decker-Sandwichkomplexes $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)]\text{-PF}_6$ (**5**) von Rybinskaya et al.²⁾ gefundene, elegante Decamethylferrocen-Aufstockungsverfahren auf die Pentaphosphaferrocene **1**, dann bilden sich hier in guter Ausbeute die kationischen 30-VE-Tripeldeckerkomplexe **3** mit *cyclo*-P₅-Mitteldeck.

2 bildet rotbraune Kristalle, die in Pentan schlecht, in Benzol sowie Toluol mäßig und in Dichlormethan gut löslich sind. Die schwarzblauen Kristalle **3** sind unlöslich in Pentan, Benzol und Toluol, gut löslich in Dichlormethan. **2-4** können kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden. Mit zunehmendem Substitutionsgrad tritt bei **4** eine Farbvertiefung (**4a**: grünbraun, **4b**: braun, **4c, d**: schwarzbraun) auf; parallel dazu nimmt die Löslichkeit ab. Während sich **4a, b** in Pentan schlecht lösen, sind **4c, d** darin unlöslich. Die in Benzol und Toluol mäßig lösliche Substanzklasse **4** löst sich gut in Dichlormethan. Bei den Komplexen **2** und **4** tritt in Lösung allmählich Zersetzung ein.

Schema 1



*) Röntgenstrukturanalyse.

NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen

Die ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR- sowie $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Daten der Komplexe **2** bis **4** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Im Vergleich zum Edukt **1a** ($\delta = 1.08^{11}$) weist **2** ($\delta = 1.32$) im ¹H-NMR-Spektrum eine geringfügige Tieffeldverschiebung auf. Sein ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (Tab. 1) entspricht einem AA'MM'X-Spinsystem, dessen chemische Verschiebungen gegenüber **1a** ($\delta = 153^{11}$) sowohl tief- als auch hochfeldverschoben sind. Die sukzessive Koordination der vier $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragmente an die „freien“ Elektronenpaare des *cyclo*-P₅-Liganden von **1a** führt im ¹H-NMR-

Tab. 1. NMR- und IR-Daten der Komplexe **2–4**; δ in ppm, J in Hz, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}

	δ	$\underline{\underline{2}}^a)$	$\underline{\underline{3a}}$	$\underline{\underline{3b}}$	$\underline{\underline{4a}}$	$\underline{\underline{4b}}$	$\underline{\underline{4c}}$	$\underline{\underline{4d}}$
$^1\text{H}^{b)}$	CH_3	1.32(s)	1.11(s)	1.12(s,6H) 1.14(s,6H)	1.30(s,15H)	1.48(s,15H)	1.65(s,15H)	1.75(s,15H)
	CH		3.48(s)	3.48(s)	4.32(s,5H)	4.29(s,10H)	4.32(s,15H)	4.28(s,10H) 4.44(s,10H)
	C_2H_5			0.56(t,3H) 1.77(q,2H) $^3J(\text{HH})=7.2$				
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^c)$	P_5		-15.8(s) -144.0(spt) PF_6^- $^1J(\text{PF})=710$	-15.8(s) -144.0(spt) PF_6^- $^1J(\text{PF})=710$				
Spin- system ^{d)}		AA'MM'X 214.9(P_A) 97.0(P_M) 43.3(P_X) $^1J(\text{AX}) = -508.1$ $^2J(\text{MX}) = -0.2$ $^1J(\text{AM}) = 498.1$ $^2J(\text{AM}') = -12.9$ $^1J(\text{MM}') = 460.6$ $^2J(\text{AA}') = -35.4$		AMM'XX' 289.2(P_A) ^{e)} 130.5(P_M) 73.9(P_X) $^1J(\text{AX}) = 510.1$ $^2J(\text{AM}) = 14.4$ $^1J(\text{MX}) = 452.0$ $^2J(\text{MX}') = -31.9$ $^1J(\text{MM}') = 410.9$ $^2J(\text{XX}') = 30.9$		AA'MM'X 256.3(P_A) ^{e)} 53.8(P_M) 0.7(P_X) $^1J(\text{AX}) = -519.1$ $^2J(\text{MX}) = -21.2$ $^1J(\text{AM}) = 512.9$ $^2J(\text{AM}') = -11.1$ $^1J(\text{MM}') = 464.0$ $^2J(\text{AA}') = 12.0$	AMM'XX' 229.7(P_A) ^{e)} 190.0(P_M) 4.2(P_X) $^1J(\text{AX}) = 512.4$ $^2J(\text{AM}) = 28.0$ $^1J(\text{MX}) = 514.5$ $^2J(\text{MX}') = 34.2$ $^1J(\text{MM}') = 523.5$ $^2J(\text{XX}') = -9.7$	AA'MM'X 182.3(P_A) ^{e)} 151.0(P_M) ^{e)} 18.0(P_X) $^1J(\text{AX}) = 510.2$ $^2J(\text{MX}) = 26.0$ $^1J(\text{AM}) = 517.1$ $^2J(\text{AM}') = 24.5$ $^1J(\text{MM}') = 526.7$ $^2J(\text{AA}') = 15.0$
RMS-Wert		3.3			1.2	4.2	5.6	
$\tilde{\nu}(\text{CO})^f)$		2080(m), 2010(w) 1965(vs)			1970(s), 1960(m) 1925(s), 1905(m)	1965(m), 1955(w) 1915(m), 1905(w)	1965(sh), 1950(s, br.) 1905(s), 1890(sh) ^{g)}	1975(sh), 1955(m, br.) 1900(m, br.) ^{g)}

^{a)} Vergleichskomplex $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{P}_3)\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}]^{14)}$. ^1H : 1.25 (s), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: AMM'XX', 220.8 (P_A), 150.4 (P_M), 100.1 (P_X); $^1J(\text{AX}) = 500.5$, $^2J(\text{AM}) = 7.4$, $^1J(\text{MX}) = 444.5$, $^2J(\text{MX}') = -33.1$, $^1J(\text{MM}') = 414.8$, $^2J(\text{XX}') = 21.0$, RMS-Wert: 1.3; (CO): 2070 (m), 2005 (w), 1965 (vs). — ^{b)} In C_6D_6 . — ^{c)} In CD_2Cl_2 , J in Hz. — ^{d)} J in Hz, durch Computersimulation ermittelt. — ^{e)} Resonanz wegen Wechselwirkung mit Quadrupolkern des Mangans schlecht aufgelöst oder verbreitert. — ^{f)} In Hexan. — ^{g)} In Xylol.

Spektrum zu einer kontinuierlichen Tieffeldverschiebung (**4a** \rightarrow **4d**); im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man für $\delta(\text{P}_A)$ dagegen den umgekehrten Trend (Tab. 1). Das experimentell beobachtete sowie simulierte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{P}_3)\{\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_4]$ (**4d**) veranschaulicht Abb. 1.

Im EI-Massenspektrum findet man für die Tripeldecke **3a, b** weder bei 70 noch bei ca. 15 eV einen Molekülpeak. Intensitätsstärkstes Fragment sind die Sandwichkomplexe-Edukte $[\mathbf{1a, b}]^+$ (siehe Exp. Teil). Das daraus resultierende Fragmentierungsmuster mit charakteristischen Peaks für $[\text{Cp}^*\text{FeP}_3]^+$, $[\text{P}_4]^+$, $[\text{P}_2]^+$, $[\text{P}]^+$ entspricht weitestgehend dem von **1**¹⁾. Wichtige Hinweise auf die Fragmentierung von **3** liefern die ebenfalls intensitätsstarken Fragmente $[\text{CpFe}]^+$ und $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$. Die zumindest denkbaren Zerfallsprodukte $[\text{CpFeP}_3]^+$, $[\text{CpFeP}_2]^+$, $[\text{Cp}^*\text{Fe}]^+$ sowie $[\text{Cp}_2^*\text{Fe}]^+$ werden nicht beobachtet.

Kristallstrukturuntersuchungen

Bindungsabstände und -winkel sowie Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der Verbindungen **2** und **3b** sind in den Tabellen 2–5 zusammengefaßt. Abb. 2 gibt die Molekülstruktur des Sandwichkomplexes **2**, Abb. 3 die des Tripeldeckers **3b** wieder.

2 weist C_s -Symmetrie auf (in der Symmetrieebene liegen P_1 , Fe und C_1). Beide Fünfringe sind — wie bei **1b** — planar und parallel sowie gestaffelt zueinander angeordnet. Der Röntgenstrukturvergleich mit **1b**^{1b)} (Elektronenbeugung von **1a**³⁾) zeigt, daß die zusätzliche terminale Koordination von zwei $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmenten die Mittelwerte der P–P-Abstände (**1b/2b** = 2.10/2.10 Å) gar nicht, $\bar{d}(\text{Fe}–\text{P})$ (**1b/2b** = 2.345/2.382 Å) sowie $\bar{d}(\text{Fe}–\text{C})$ (**1b/2b** = 2.089/2.099 Å) geringfügig verändert. Deutliche Unterschiede weisen nur die Winkel im P_5 -Ring auf [**1b**: 107.5–108.3(1)^{1b)};

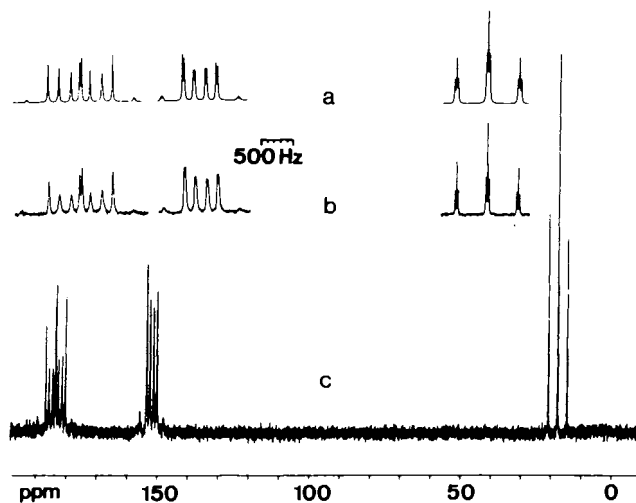


Abb. 1. a) Simuliertes und gespreiztes, b) experimentelles und gespreiztes, c) experimentelles $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{P}_5)\{\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_4]$ (**4d**)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **3b**, Molekül 1 [Molekül 2]

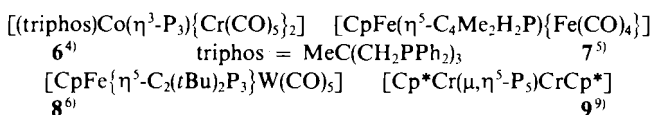
Fe(1)-Fe(2)	3.043(2) [3.043(2)]	Fe(1)-C(1)	2.056(8) [2.089(7)]
Fe(1)-P(1)	2.379(3) [2.371(4)]	Fe(1)-C(2)	2.033(8) [2.062(7)]
Fe(1)-P(2)	2.366(3) [2.355(4)]	Fe(1)-C(3)	2.043(8) [2.060(7)]
Fe(1)-P(3)	2.387(3) [2.338(5)]	Fe(1)-C(4)	2.073(8) [2.085(7)]
Fe(1)-P(4)	2.398(4) [2.341(4)]	Fe(1)-C(5)	2.081(8) [2.103(7)]
Fe(1)-P(5)	2.397(4) [2.364(4)]	Fe(2)-C(6)	2.079(6) [2.094(6)]
Fe(2)-P(1)	2.354(3) [2.369(4)]	Fe(2)-C(7)	2.068(6) [2.083(6)]
Fe(2)-P(2)	2.352(4) [2.347(4)]	Fe(2)-C(8)	2.106(6) [2.084(6)]
Fe(2)-P(3)	2.358(3) [2.325(4)]	Fe(2)-C(9)	2.141(7) [2.095(6)]
Fe(2)-P(4)	2.367(3) [2.339(4)]	Fe(2)-C(10)	2.124(7) [2.101(6)]
Fe(2)-P(5)	2.362(3) [2.373(4)]	Fe(1)-P ₅ (centr.)	1.543 [1.524]
P(1)-P(2)	2.138(5) [2.094(8)]	Fe(2)-P ₅ (centr.)	1.501 [1.519]
P(2)-P(3)	2.137(5) [2.117(7)]	Fe(1)-Cp _(centr.)	1.665 [1.693]
P(3)-P(4)	2.139(5) [2.116(8)]	Fe(2)-Cp' _(centr.)	1.722 [1.707]
P(4)-P(5)	2.132(4) [2.101(8)]	P-F	1.511(10)-1.587(8)
P(5)-P(1)	2.149(5) [2.114(8)]		[1.472(12)-1.549(13)]
P(2)-P(1)-P(5)	107.7(2) [108.3(3)]	P-P-Fe(2) ^{a)}	63.0 [63.3]
P(1)-P(2)-P(3)	108.2(2) [108.0(3)]	P-Fe(1)-P ^{a)}	53.3 [53.2]
P(2)-P(3)-P(4)	107.9(2) [107.6(3)]	P-Fe(2)-P ^{a)}	53.9 [53.3]
P(3)-P(4)-P(5)	108.2(2) [108.1(2)]	P-P-Fe(1) ^{a)}	63.4 [63.4]
P(1)-P(5)-P(4)	108.0(2) [107.9(3)]	Fe(1)-P ₅ (centr.)-Fe(2)	178.8 [177.6]
Fe(1)-P(1)-Fe(2)	80.0(1) [79.9(1)]	Cp _(centr.) -Fe(1)-	178.2 [178.1]
Fe(1)-P(2)-Fe(2)	80.3(1) [80.7(1)]	P ₅ (centr.)	
Fe(1)-P(3)-Fe(2)	79.8(1) [81.5(1)]	Cp' _(centr.) -Fe(2)-	178.1 [177.5]
Fe(1)-P(4)-Fe(2)	79.4(1) [81.1(1)]	P ₅ (centr.)	
Fe(1)-P(5)-Fe(2)	79.5(1) [79.9(1)]	F-P-F ^{a)}	90.0 [90.0]
			177.8 [175.8]

^{a)} Mittelwert. - Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$. - Cp' = $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$.

Tab. 4. Lageparameter der Atome ($\times 10^4$) mit äquivalenten Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) [\AA^2] von **2**; U_{eq} definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U' -Matrix

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe	4402(1)	2500	10048(1)	28(1)
Cr	2240(1)	4218(1)	9200(1)	35(1)
P(1)	2140(2)	2500	9968(2)	42(1)
P(2)	3064(1)	3236(1)	9242(1)	35(1)
P(3)	4619(1)	2989(1)	8285(1)	37(1)
C(1)	6326(7)	2500	10504(6)	36(4)
C(2)	5710(5)	1990(2)	10956(4)	37(3)
C(3)	4736(6)	2184(2)	11680(4)	40(3)
C(4)	7450(7)	2500	9733(7)	53(6)
C(5)	6092(7)	1355(2)	10781(5)	59(4)
C(6)	3911(7)	1799(3)	12390(5)	71(5)
C(7)	633(6)	3845(3)	9349(5)	50(4)
O(7)	-329(4)	3628(2)	8444(4)	79(3)
C(8)	2271(6)	4365(2)	10765(5)	50(4)
O(8)	2241(6)	4478(2)	11684(4)	85(4)
C(9)	1457(6)	4942(2)	8998(5)	50(4)
O(9)	950(5)	5391(2)	8859(4)	83(4)
C(10)	3847(6)	4575(2)	8991(5)	47(4)
O(10)	4779(5)	4808(2)	8792(4)	80(3)
C(11)	2219(6)	4128(2)	7625(5)	47(3)
O(11)	2239(5)	4094(2)	6688(4)	73(3)

sentlich stärker, bei **7**⁵⁾ schwach und bei **8**⁶⁾ kaum ausgeprägt ist.



Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **2**

P(1)-Fe	2.387(2)	Cr-P(2)	2.362(2)	C(3)-C(3')	1.415(10)
P(2)-Fe	2.375(1)	C(1)-Fe	2.100(8)	C _(r) -C _(t) ^{a)}	1.494
P(3)-Fe	2.387(2)	C(2)-Fe	2.095(5)	Cr-C	1.841(6)-1.901(6)
P(1)-P(2)	2.102(2)	C(3)-Fe	2.105(5)	C-O	1.122(7)-1.149(6)
P(2)-P(3)	2.101(2)	C(1)-C(2)	1.422(7)	P ₅ (centr.)-Fe	1.576
P(3)-P(3')	2.100(3)	C(2)-C(3)	1.411(7)	Cp _(centr.) -Fe	1.719
P(2)-P(1)-P(2')	103.4(1)	P(1)-Fe-P(2)	52.4(1)		
P(1)-P(2)-P(3)	111.6(1)	P(2)-Fe-P(3)	52.4(1)		
P(2)-P(3)-P(3')	106.5(1)	P(3)-Fe-P(3')	52.2(1)		
P(1)-P(2)-Cr	124.6(1)	Fe-P-P	63.5(1)-64.1(1)		
P(3)-P(2)-Cr	122.7(1)	Fe-P(2)-Cr	150.8(1)		
C(2)-C(1)-C(2')	107.1(6)	P(2)-Cr-C(9)	171.8(2)		
C(1)-C(2)-C(3)	108.5(5)	P(2)-Cr-C	85.4(2)-97.9(2)		
C(2)-C(3)-C(3')	108.0(4)	C-Cr-C	85.6(3)-92.1(3)		
P ₅ (centr.)-Fe-Cp _(centr.)	177.4				

^{a)} Mittelwert. - Cp* = $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$.

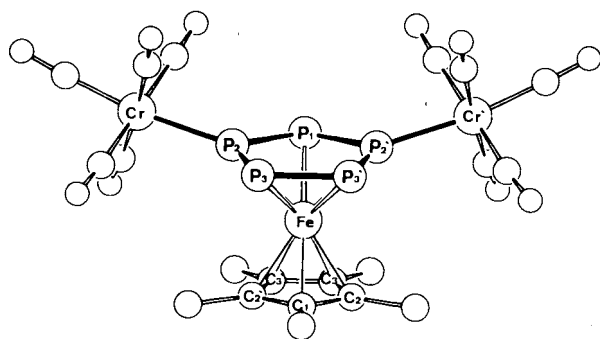


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** mit Atomnumerierung

2b: 103.4–111.6(1)^o). Die verzerrt oktaedrisch umgebenen Cr-Atome sind um 15° (0.61 Å) aus der *cyclo*-P₅-Ausgleichsebene nach „oben“ abgewinkelt; ein Befund, der bei **6**⁴⁾ we-

Die Cr–P-Abstände [2.362(2) Å] sind bei **2** kürzer als beim vergleichbaren Komplex **6**⁴⁾ [$\bar{d}(\text{Cr}–\text{P}) = 2.42 \text{ Å}$]; einen noch kürzeren Abstand findet man z. B. beim $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{P}(\text{O}Ph)_3\}]$, $d(\text{Cr}–\text{P}) = 2.309(1) \text{ Å}$ ⁷⁾. Während beim Übergang von $[(\eta^5\text{-P}_3)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})]$ (**1b**)^{1b)} zu **2** der Abstand des Eisen-Atoms zum Zentrum des carbocyclischen Decks (**1b/2b** = 1.707/1.719 Å) nahezu unverändert bleibt, findet man bei den entsprechenden Werten zum *cyclo*-P₃-Deck (**1b/2b** = 1.526/1.576 Å) eine Verlängerung um ca. 0.05 Å. Ähnliche Beobachtungen werden auch bei **7**⁵⁾ gemacht (für theoretische Untersuchungen siehe Lit.⁸⁾).

Tab. 5. Lageparameter der Atome ($\times 10^4$) mit äquivalenten Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) [Å] von **3b**; U_{eq} definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe(1)	9336(1)	0	828(1)	38(1)
Fe(2)	8608(1)	1707(2)	1993(1)	28(1)
P(1)	7650(2)	457(3)	874(2)	45(2)
P(2)	8654(3)	-362(3)	2010(2)	48(2)
P(3)	10096(2)	529(4)	2329(2)	48(2)
P(4)	9988(2)	1896(4)	1382(2)	45(2)
P(5)	8482(2)	1859(3)	486(2)	45(2)
Fe(3)	5236(1)	1420(2)	7664(1)	42(1)
Fe(4)	3531(1)	1634(2)	5943(1)	30(1)
P(6)	5022(4)	2795(5)	6504(3)	90(2)
P(7)	5242(3)	1035(6)	6212(3)	94(2)
P(8)	4278(4)	-21(4)	6731(3)	90(2)
P(9)	3468(3)	1113(6)	7347(3)	85(2)
P(10)	3928(4)	2849(5)	7209(3)	87(2)
P(11)	11270(3)	6887(3)	3240(2)	50(2)
F(1)	10308(11)	6945(14)	2472(8)	200(4)
F(2)	11879(9)	7688(9)	2770(7)	118(4)
F(3)	12202(8)	6873(12)	4041(8)	159(4)
F(4)	10675(7)	6092(8)	3751(6)	86(4)
F(5)	11615(10)	5754(10)	2882(9)	148(4)
F(6)	10900(8)	8022(9)	3601(9)	131(4)
P(12)	3525(3)	1014(5)	817(3)	90(3)
F(7)	3912(14)	490(17)	1714(9)	227(4)
F(8)	4031(11)	2139(14)	1235(10)	190(4)
F(9)	3083(16)	1518(19)	-91(9)	273(4)
F(10)	3024(9)	-190(12)	495(9)	155(4)
F(11)	4468(10)	668(18)	609(11)	226(4)
F(12)	2593(9)	1435(15)	1037(10)	195(4)

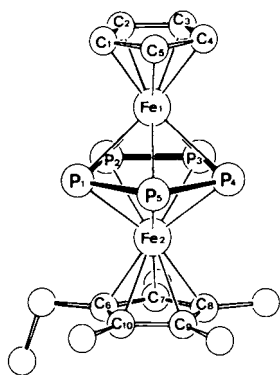


Abb. 3. Molekülstruktur von **3b** mit Atomnumerierung

3b enthält zwei unabhängige Moleküle (1 und 2) in der Elementarzelle, die sich in ihren Abständen und Winkeln geringfügig voneinander unterscheiden (Tab. 3). Möglicherweise ist der bei Molekül 1 stärker ausgeprägte Unterschied [Molekül 1: 1.543/1.501 und 1.665/1.722; Molekül 2: 1.524/1.519 und 1.693/1.707 Å] in den Bindungslängen der Fe-Atome zum P₃- sowie zum C₅H₅- bzw. C₅Me₄Et-Deck auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen. Beim Vergleich mit dem paramagnetischen 27-VE-Tripeldecker-Sandwichkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_3)\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-P}_3)\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_3)]$ (**9**) fällt auf,

daß zum einen das diamagnetische 30-VE-Tripeldecker-Kation **3b** – im Gegensatz zu **9** – den Wade-Mingos-Regeln¹⁰⁾ für *closo*-Dreieckspolyeder [pentagonale Bipyramide mit $(n + 1)$ -Gerüstelektronenpaaren] genügt, zum anderen der Metall–Metall-Abstand [**3b**: $d(\text{Fe}–\text{Fe}) = 3.043(2)$; **9**⁹⁾: $d(\text{Cr}–\text{Cr}) = 2.727(5) \text{ Å}$] beim 30-VE-Kation deutlich länger als bei **9**⁹⁾ sowie bei sämtlichen bislang röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Tripeldeckern mit *cyclo*-P₆-Mitteldeck¹¹⁾ ist. Einen ähnlich langen M–M-Abstand wie bei **3b** [3.043(2) Å] findet man beim 30-VE-Tripeldecker $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5)\text{CoCp}]$ (**10**)¹²⁾, $d(\text{Co}–\text{Co}) = 3.140 \text{ Å}$.

EHMO-Rechnungen¹³⁾ für die Substanzklasse $[\text{CpM}(\mu, \eta^x\text{-E}_x)\text{MCp}]$ ($x = 5$, E = P, As und $x = 6$, E = P) zeigen, daß beim 30-VE-Tripeldecker-Kation **3b** zwei Elektronen das antibindende $a_2''(\sigma^*)$ -Orbital besetzen, wodurch ein längerer M–M-Abstand zu erwarten ist. Dieser längere Fe–Fe-Abstand bei **3b** führt gegenüber **9** erwartungsgemäß zu einer Aufweitung des M–P–M-Winkels [Mittelwerte, **3b**: 79.8° (Molekül 1), 80.6° (Molekül 2); **9**⁹⁾: 72.5°].

Bei **3b** sind die Fünfringe planar und parallel sowie ekliptisch bzw. gestaffelt in bezug auf das *cyclo*-P₃-Mitteldeck zueinander angeordnet (siehe Abb. 3). Dessen $\bar{d}(\text{P}–\text{P})$ [Molekül 1: 2.14, Molekül 2: 2.11 Å] ist kürzer als der entsprechende P–P-Mittelwert bei **9**⁹⁾ (2.19 Å) und nur geringfügig länger als $\bar{d}(\text{P}–\text{P})$ von **1b**^{1b)} und **2** (in beiden Verbindungen 2.10 Å).

Unser Dank gilt dem *Verband der Chemischen Industrie* für die Unterstützung durch Sachmittel.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Argon-Schutz in absol. Lösungsmitteln durchgeführt. – ¹H-, ³¹P{¹H}-Spektren: FT-Gerät WP 200 (Bruker) sowie AM 400 (Bruker). Die Spektrensimulation wurde mit dem Programm PANIC (Firma Spectrospin) durchgeführt. Negative Werte bedeuten Hochfeldverschiebung. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 297. – Massenspektren: Varian MAT 311 A.

Ausgangsmaterialien: $[(\eta^5\text{-P}_3)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_3)]$ (**1a**)^{1a)}, $[(\eta^5\text{-P}_3)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})]$ (**1b**)^{1b)}.

Sandwichkomplex 2: Eine durch Bestrahlen von 60 mg (0.27 mmol) Cr(CO)₆ in 50 ml Tetrahydrofuran frisch hergestellte $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ -Lösung wird bei Raumtemp. zu einer Lösung von 44 mg (0.13 mmol) **1a** in 10 ml THF getropft und 1 h weitergerührt. Die Reaktionslösung wird i. Ölpumpenvak. auf ca. 5 ml eingengt, mit ca. 5 g Kieselgel (Aktivitätsstufe II) versetzt und i. Ölpumpenvak. bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der Chromatographie (Säule 20 × 2 cm) eluiert man mit Petrolther Spuren unumgesetztes grünes **1a** sowie geringe Mengen $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{P}_3)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ ¹⁴⁾ als orangegelben Vorlauf. Toluol/Petrolether (1:1) eluiert rotbraunes **2**. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Ölpumpenvak. und Umkristallisation aus Hexan/Dichlormethan (10:1) erhält man 50 mg (53%) **2**. Einkristalle entstehen bei der Umkristallisation aus Toluol bei ca. –30 °C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Cr}_2\text{FeO}_{10}\text{P}_5$ (730.0) Ber. C 32.90 H 2.07
Gef. C 32.50 H 2.04

Tripeldeckerkomplexe 3a[3b]: 54 mg (0.16 mmol) **1a** [56 mg (0.16 mmol) **1b**] und 51 mg (0.15 mmol) $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$ ¹⁵⁾ werden in 40 ml Dichlormethan gelöst, und diese Lösung wird in einem

Tab. 6. Experimentelle Daten zur Substanzklasse **4a–d**: Eingesetzte Mengen, Rohausbeuten, mikroanalytisch bestimmte C/H-Werte

	[CpMn- (CO) ₂ THF]	1a	4a	4b	4c	4d
Edukte [ml/mmol]	25/0.225	33/0.095				
Rohausbeute [mg/%]		4/12	35/71	6/9		
Edukte [ml/mmol]	40/0.36	25/0.072				
Rohausbeute [mg/%]			4/11	25/50	15/24	
Edukte [ml/mmol]	55/0.5	25/0.072				
Rohausbeute [mg/%]					5/8	38/50
Formel			C ₁₇ H ₂₀ FeMnO ₂ P ₅	C ₂₄ H ₂₅ FeMn ₂ O ₄ P ₅	C ₃₁ H ₃₀ FeMn ₃ O ₆ P ₅	C ₃₈ H ₃₅ FeMn ₄ O ₈ P ₅
Molmasse			522.0	698.05	874.1	1050.2
C Ber./Gef.			39.12/39.10	41.83/41.00	42.60/41.72	43.46/42.63
H Ber./Gef.			3.86/3.85	3.61/3.50	3.46/3.41	3.36/3.28

Schlenk-Rohr mit interner Wasserkühlung unter magnetischem Rühren 8 h mit sichtbarem Licht (500-W-Wolfram-Lampe, 10 cm Abstand) bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Ölpumpenvak. wird der Rückstand mit 2 × 10 ml Toluol gewaschen, wobei überschüssiges **1** entfernt wird. Die Extraktion mit 2 × 5 ml Dichlormethan ergibt 59 mg **3a** (68%) [63 mg **3b** (71%)]. Zur weiteren Reinigung können **3a, b** aus Dichlormethan/Hexan (2:1) bei ca. -70 °C umkristallisiert werden. Einkristalle erhält man durch Diffusion von Pentan in eine konzentrierte Dichlormethan-Lösung von **3**.

3a: EI-MS (70 eV, 70 °C): *m/z* (%) = 346 [**1a**⁺] (100), 284 [**1a**⁺ - P₂] (100), 186 [Cp₂Fe⁺] (55), 124 [P₄⁺] (22), 121 [CpFe⁺] (39), 62 [P₂⁺] (69), 31 [P⁺] (13), sowie weitere Peaks.

C₁₅H₂₀F₆Fe₂P₆ (611.9) Ber. C 29.45 H 3.29
Gef. C 29.90 H 3.62

3b: EI-MS (70 eV, 70 °C): *m/z* (%) = 360 [**1b**⁺], (100), 298 [**1b**⁺ - P₂] (96), 186 [Cp₂Fe⁺] (71), 124 [P₄⁺] (49), 121 [CpFe⁺] (46), 62 [P₂⁺] (77), 31 [P⁺] (14), sowie weitere Peaks.

C₁₆H₂₂F₆Fe₂P₆ (625.9) Ber. C 30.71 H 3.54
Gef. C 30.40 H 3.44

Sandwichkomplexe 4a–d: Zu einer Lösung von **1a** in 10 ml Tetrahydrofuran tropft man bei Raumtemp. langsam eine 0.01 M Lösung von [CpMn(CO)₂(THF)], frisch hergestellt durch Bestrahlen von 204 mg (1 mmol) [CpMn(CO)₃] in 100 ml THF bei -20 °C (ca. 90proz. Umsatz, IR-spektroskopisch ermittelt), die Ansätze sowie Ausbeuten an **4a–d** können Tab. 6 entnommen werden. Nach 2stdg. Rühren engt man die Reaktionslösung auf ca. 5 ml ein, verührt mit ca. 5 g Kieselgel (Aktivitätsstufe II) und trocknet das Gemisch bis zur Rieselfähigkeit. Die Säulenchromatographie (30 × 2 cm) an Kieselgel (Aktivitätsstufe II) ergibt mit Petrolether zuerst geringe Mengen an den unumgesetzten Edukten **1a** als grüne und [CpMn(CO)₃] als gelbe Fraktion. Mit unterschiedlichen Petrolether/Toluol-Gemischen eluiert man nacheinander **4a** (5:1; braungrüne Fraktion), **4b** (2:1; braunschwarz), **4c** (1:1; braunschwarz) sowie mit reinem Toluol **4d** (schwarzbraun). Nach Einengen der Fraktionen bis zur Trockne (Ölpumpenvak., Rohausbeute) und Umkristallisation von **4a** aus Pentan, **4b–d** aus Hexan/Dichlormethan-Gemischen (**4b**: ca. 4:1; **4c**: ca. 2:1; **4d**: ca. 1:1) bei ca. -30 °C erhält man die kristallinen Verbindungen.

Röntgenstrukturanalysen¹⁶⁾: **2**: C₂₀H₁₅Cr₂FeO₁₀P₅, Molmasse 730.1; Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer, Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator (auch bei **3b**). Kristallgröße 0.25 × 0.18 × 0.12 mm; *a* = 10.5429(7), *b* = 22.4106(1), *c* = 11.9520(7) Å; α = β = γ = 90.0; *V* = 2823.9(3) Å³; orthorhombisch, Raumgruppe

P_{nm}; *Z* = 4; *D_{ber.}* = 1.858 g/cm³; μ = 15.03 cm⁻¹; ω-Θ-Scan. Datensammlung von 2181 unabhängigen Reflexen bei 20 °C (4° ≤ 2Θ ≤ 50°), davon 1648 als beobachtet eingestuft [*I* ≥ 2σ(*I*)]. Empirische Absorptionskorrektur (ψ-Scans, max. Trans. 79.5%, min. Trans. 72.5%). Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86) und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen. Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELX-76-Programm (auch bei **3b**). Die Lage der H-Atome wurde berechnet, die CH₃-Gruppen wurden als starre Körper (C–H = 1.08 Å) mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. *R* = 0.038, *R_w* = 0.042, *w* = [σ²(*F*) + 0.0002 · *F*²]⁻¹. 190 Parameter. Maximale Restelektronendichte 0.37 e/Å³.

3b: C₁₆H₂₂F₆Fe₂P₆, Molmasse 625.9. Kristallgröße 0.45 × 0.45 × 0.1 mm; *a* = 13.636(1), *b* = 11.364(1), *c* = 15.922(2) Å; β = 106.96(1); monoklin, Raumgruppe *P*2₁, *Z* = 4; *D_{ber.}* = 1.761 g/cm³; μ = 15.87 cm⁻¹; ω-2/3Θ-Scan. Datensammlung von 4035 unabhängigen Reflexen bei 20 °C (3° ≤ 2Θ ≤ 50°), davon 3401 als beobachtet eingestuft [*I* ≥ 2σ(*I*)]. Empirische Absorptionskorrektur (ψ-Scans, max. Trans. 59.2%, min. Trans. 49.8%). Der Cp- und Cp'-Ring wurden als reguläre Fünfringe (C–C = 1.42 Å) verfeinert. Die Lage der H-Atome wurde berechnet. Alle C-Atome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren, die Cp-Ringe als starre Körper, die CH₂- und CH₃-Gruppen des Cp'-Ringes ebenfalls als starre Körper (C–H = 1.08 Å) mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. *R* = 0.054, *R_w* = 0.059, *w* = [σ²(*F*) + 0.0002 · *F*²]⁻¹. 386 Parameter. Maximale Restelektronendichte 0.81 e/Å³.

CAS-Registry-Nummern

1a: 106211-20-5 / **1b**: 112087-36-2 / **2**: 121525-47-1 / **3a**: 121525-49-3 / **3b**: 121525-51-7 / **4a**: 121525-52-8 / **4d**: 121525-53-9 / Cr(CO)₃THF: 15038-41-2 / [CpFe(C₆H₆)]PF₆: 12176-31-7 / CpMn(CO)₂THF: 12093-26-4

¹⁾ ^{a)} O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **99** (1987) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 59. — ^{b)} O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **121** (1988) 935; für **1a** siehe auch: M. Baudler, S. Akapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, M. Münster, *Angew. Chem.* **100** (1988) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 280.
²⁾ A. R. Kudinov, M. I. Rybinskaya, Yu. T. Struchkov, A. I. Yanovskii, P. V. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.* **336** (1987) 187.
³⁾ R. Blom, T. Brück, O. J. Scherer, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **43** (1989) 458.
⁴⁾ C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 301; siehe auch: M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **94** (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 330.

- ⁵⁾ J. Fischer, A. Mitschler, L. Ricard, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2522.
- ⁶⁾ R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **340** (1988) C37.
- ⁷⁾ H. J. Plastas, J. M. Stewart, S. O. Grim, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 265.
- ⁸⁾ N. M. Kostić, R. F. Fenske, *Organometallics* **2** (1983) 1008.
- ⁹⁾ O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Angew. Chem.* **98** (1986) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 363.
- ¹⁰⁾ Z. B. K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18** (1976) 1; D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 311.
- ¹¹⁾ O. J. Scherer, J. Schwalb, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Chem. Ber.* **121** (1988) 443.
- ¹²⁾ D. C. Beer, V. R. Miller, L. G. Sneddon, R. N. Grimes, M. Mathew, G. J. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 3046; R. N. Grimes, D. C. Beer, K. G. Sneddon, V. R. Miller, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 1138.
- ¹³⁾ W. Tremel, R. Hoffmann, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **111**(1989) 2030; siehe auch: E. D. Jemmis, A. C. Reddy, *Organometallics* **7** (1988) 1561.
- ¹⁴⁾ Dieser Komplex entsteht in ca. 20proz. Ausb. bei einer 1:1-Stöchiometrie der Edukte **1a** und $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{THF})]$; T. Brück, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1989.
- ¹⁵⁾ A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, I. N. Bolesova, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1725; A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, I. N. Bolesova, L. S. Polkovnikova, *Koord. Khim.* **1** (1975) 1252.
- ¹⁶⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53873, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[128/89]