

Ein ungewöhnliches Paar Bis(phosphido)-verbrückter Dieisencarbonylkomplexe: $[\text{Fe}_2(\text{CO})_n\{\mu\text{-P}(t\text{Bu})_2\}(\mu\text{-PCy}_2)]$ ($n = 5$ und 6)

Bernhard Walther^{*a}, Helmut Hartung^{*a}, Joachim Reinhold^{*b}, Peter G. Jones^c, Hans-Christian Böttcher^a, Ute Baumeister^a und André Krug^a

Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg^a, Weinbergweg 16, O-4050 Halle/S.

Sektion Chemie der Universität Leipzig^b, Talstraße 35, O-7010 Leipzig

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^c, Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

Eingegangen am 27. Januar 1992

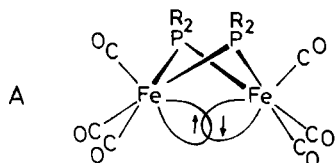
Key Words: Bis(phosphido)-bridged diiron hexa(penta)carbonyl complexes, molecular structures / Steric strain / Iron-iron double bond / Calculations, EHT

An Unusual Pair of Bis(phosphido)-Bridged Diiron Carbonyl Complexes: $[\text{Fe}_2(\text{CO})_n\{\mu\text{-P}(t\text{Bu})_2\}(\mu\text{-PCy}_2)]$ ($n = 5$ and 6)

Treatment of $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-P}(t\text{Bu})_2\}]$ with Cy_2PCl gives $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-P}(t\text{Bu})_2\}(\mu\text{-PCy}_2)]$ (**1**) which loses CO on heating in toluene to afford $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5\{\mu\text{-P}(t\text{Bu})_2\}(\mu\text{-PCy}_2)]$ (**2**). Com-

plexes **1** and **2** have been characterized spectroscopically and by X-ray analyses. The central Fe_2P_2 unit in **1** is exactly planar whereas in **2** it is somewhat folded.

Bis(phosphido)-verbrückte Dieisenhexacarbonyl-Komplexe des Typs $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)_2]$ wurden umfassend untersucht^[1]. Ihre als „bent“-bond beschriebene^[2] FeFe-Einfachbindung ist als Ursache der Butterfly-Struktur dieser Komplexe anzusehen (A).

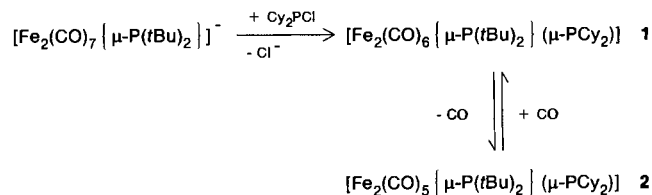


Kürzlich berichteten wir anhand des „elektronen-präzisen/armen“ ($n = 6, 5$) Komplexpaares $[\text{Fe}_2(\text{CO})_n\{\mu\text{-P}(t\text{Bu})_2\}(\mu\text{-PPH}_2)]$ über den durch die Raumansprüche der Brückenliganden ermöglichten Verlust eines Carbonylliganden und die dadurch hervorgerufenen gravierenden Änderungen der Geometrie und Bindung der Fe_2P_2 -Einheit: Butterfly \rightarrow fast planar bzw. „bent“-bond \rightarrow Fe-Fe-Doppelbindung^[3]. In dieser Arbeit stellen wir ein weiteres Komplexpaar dieses Typs vor, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_n\{\mu\text{-P}(t\text{Bu})_2\}(\mu\text{-PCy}_2)]$ ($\text{Cy} = c\text{-C}_6\text{H}_{11}$; $n = 6, 5$), dessen Besonderheiten im Vergleich zum oben erwähnten vor allem darin besteht, daß der „elektronen-präzise“ Partner ($n = 6$) eine idealplanare Fe_2P_2 -Einheit aufweist, so daß das Konzept der „bent“-bond für diesen Komplex versagt. EHMO-Rechnungen zeigen jedoch, daß trotzdem die Annahme einer Fe-Fe-Einfachbindung berechtigt ist.

Präparative und strukturelle Ergebnisse

$\text{Na}[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6\{\mu\text{-P}(t\text{Bu})_2\}]$ reagiert in THF mit Cy_2PCl zu dem tief violettfarbenen Komplex **1**, der in sie-

dem Toluol einen Carbonylliganden abspaltet und in den koordinativ ungesättigten schwarzgrünen Komplex **2** übergeht.



Obwohl **1** mit 34 Valenzelektronen der Edelgasregel entspricht und daher den bekannten bis(phosphido)-verbrückten Dieisenhexacarbonyl-Komplexen^[1,3] ähnlich sein sollte, weist es drei bemerkenswerte spektroskopische Anomalien auf: 1. die bathochrome Verschiebung des längstwelligsten d-d-Überganges im UV/Vis-Spektrum und die dadurch bedingte ungewöhnliche Farbe, 2. die vergleichsweise starke Tieffeldverschiebung des ¹H-NMR-Signals des verbrückenden Di-tert-butylphosphido-Liganden und 3. die Verringerung der Zahl der $\nu(\text{CO})$ -Banden von 5 oder 6 auf 3 (vgl. Lit.^[3]). **2** hingegen ähnelt in seinem spektroskopischen Verhalten weitgehend den beiden anderen bekannten Komplexen dieses Typs, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5\{\mu\text{-P}(t\text{Bu})_2\}(\mu\text{-PR}_2)]$ ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Ph}$)^[3].

Die Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalysen von **1** und **2** sind in den Abb. 1 und 2 veranschaulicht, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

In **1** liegt das Molekül mit den Fe- und P-Atomen sowie zwei Carbonylgruppen in einer kristallographischen Spiegelebene. Dadurch ist die zentrale Baueinheit exakt planar.

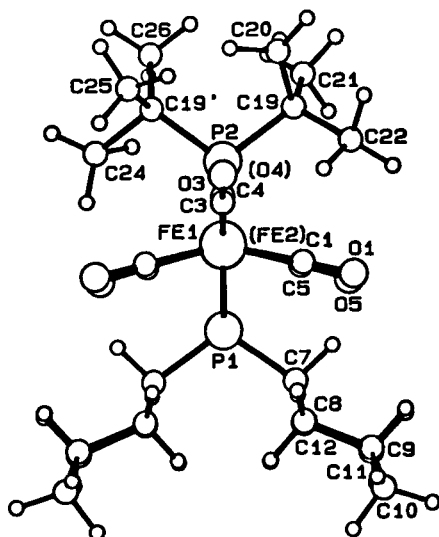


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** in Projektion parallel zur Fe1 – Fe2-Bindung

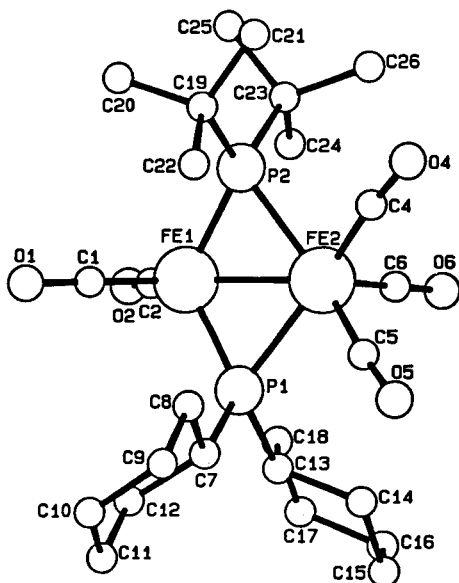


Abb. 2. Molekülstruktur von **2**

In **2** weist sie dagegen eine Faltung entlang der Linie P1 – P2 mit einem Diederwinkel $\Theta = 169.42(5)^\circ$ auf. In **1** besitzen beide Fe-Atome eine weitgehend übereinstimmende, unregelmäßige Koordinationsgeometrie. Sie läßt sich bei Außerachtlassung der Fe – Fe-Bindung in Näherung als tetragonal-pyramidal mit dem Atom P2 als gemeinsamer Spitze und den beiden P-Atomen als Eckpunkte einer gemeinsamen Seitenkante beschreiben. In **2** ist Fe2 gleichfalls verzerrt tetragonal-pyramidal von den beiden P-Atomen und drei Carbonylliganden (mit C6 in der apicalen Position) koordiniert, während Fe1 eine gestörte tetraedrische Umgebung besitzt. Der im Vergleich zum PCy_2 -Liganden höhere Raumanspruch des $\text{P}(\text{tBu})_2$ -Liganden ist aus Abb. 2 ersichtlich und wird für beide Verbindungen durch die entsprechenden P – Fe – C-Winkel belegt. Der $\text{P}(\text{tBu})_2$ -Ligand ist bezüglich

seiner Methylgruppen fehlgeordnet: Er nimmt mit gleicher Häufigkeit entweder die in Abb. 1 dargestellte oder die dazu spiegelsymmetrische Lage ein.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **1** und **2**

	1	2	1	2
Fe1-Fe2	2.698(1)	2.472(1)	Fe1-C1	1.782(5)
Fe1-P1	2.246(2)	2.121(1)	Fe1-C2	1.764(2)
Fe1-P2	2.215(2)	2.141(1)	Fe1-C3	1.756(7)
Fe2-P1	2.259(2)	2.334(1)	Fe2-C4	1.761(8)
Fe2-P2	2.233(2)	2.364(1)	Fe2-C5	1.775(7)
			Fe2-C6	1.800(3)
P1-Fe1-P2	106.40(7)	121.34(2)	Fe1-P1-Fe2	73.58(7)
P1-Fe2-P2	105.34(7)	104.51(2)	Fe1-P2-Fe2	74.68(8)
P1-Fe1-C1	87.3(1)	106.71(8)	P1-Fe2-C4	163.5(2)
P1-Fe1-C2	157.1(3)	110.48(8)	P1-Fe2-C5	87.4(2)
P2-Fe1-C1	107.4(2)	108.87(8)	P1-Fe2-C6	101.83(8)
P2-Fe1-C2	112.72(8)	112.72(8)	P2-Fe2-C4	91.2(2)
P2-Fe1-C3	96.5(3)		P2-Fe2-C5	110.5(2)
C1-Fe1-C1'	144.8(2)		P2-Fe2-C6	106.43(8)
C1-Fe1-C2		92.7(1)	C4-Fe2-C5	86.8(2)
C1-Fe1-C3	85.8(2)		C4-Fe2-C6	98.0(1)
			C5-Fe2-C5'	138.5(3)
			C5-Fe2-C6	98.3(1)

EHT-Rechnungen

In Lit.^[3] haben wir die Bindungsverhältnisse in den Komplexen $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-PR}_2)_2]$ (mit planarer Fe_2P_2 -Einheit) mit denen in $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)_2]$ mit der „üblichen“ gefalteten Fe_2P_2 -Einheit verglichen. Wir haben nun EHT-Rechnungen für einen Modellkomplex $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PH}_2)_2]$ mit planarer Fe_2P_2 -Einheit durchgeführt (Standard-EHTO-Methode^[4], Geometrie aus den vorliegenden Strukturdaten gemittelt). Abb. 3 zeigt das resultierende Orbitalwechselwirkungsdiagramm. Dargestellt ist, wie sich die Komplex-MOs aus den bekannten Fragment-Orbitalen für $(\text{CO})_3\text{Fe}\cdots\text{Fe}(\text{CO})_3$ ^[5] und den Donor-Orbitalen der Phosphidobrücken zusammensetzen. Vier Orbitale des Metallfragments kombinieren mit den Phosphido-Orbitalen und bilden die vier Metall-Brücken-Bindungen aus. Insbesondere gehört dazu die antisymmetrische $d_\sigma\text{-}d_\sigma$ -Kombination $2b_2$ des Metallfragments. Dadurch hat die symmetrische Kombination $1a_1$ keinen besetzten antisymmetrischen Partner mehr. Sie sollte deshalb nicht mehr als nichtbindend, sondern als bindend (σ) angesehen werden, zumal ein leeres antibindendes Fragmentorbital (σ^*) existiert. Die Existenz eines solchen Orbitalpaares σ/σ^* kann als Indiz für das Vorliegen einer direkten Metall-Metall-Bindung angesehen werden, selbst wenn diese nur sehr schwach sein sollte^[6]. Nichtbindend sind deshalb nur sechs Orbitale des Metallfragments. Bei dieser Interpretation ist die 18-Elektronen-Regel erfüllt. In elektronischer Hinsicht läßt sich der vorliegende Fall direkt mit dem Modellkomplex $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-PR}_2)_2]$ ^[3] vergleichen. Bei letzterem hat man ein 32-Elektronen-System, was zu einem besetzten π - und einem leeren π^* -Orbital und damit zum Auftreten einer π -Bindung führt. Beim vorliegenden 34-Elektronen-System sind die entsprechenden Orbitale $2b_1$ und $2a_2$ beide besetzt und damit nichtbindend.

Aus elektronischen Gründen wäre zu erwarten, daß die dreizähligen Symmetrieachsen der beiden $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Frag-

mente kolinear mit der Fe–Fe-Bindung sind. Das Abknicken dieser Achsen sollte keine elektronischen, sondern ausschließlich sterische Ursachen haben (Abknicken in Richtung der weniger voluminösen Phosphidobrücke).

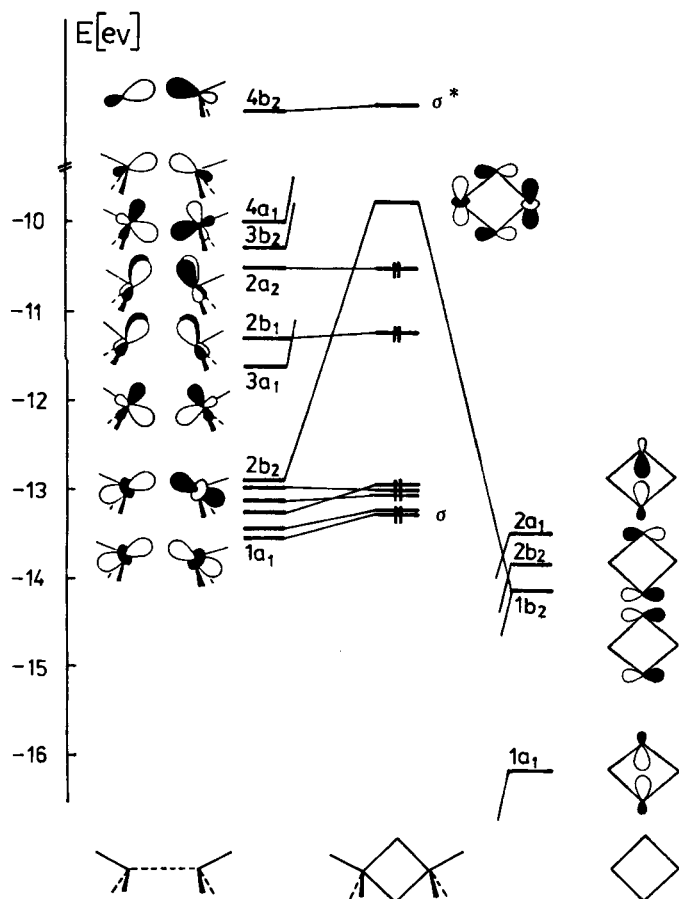


Abb. 3. EHMO-Schema^[4] für einen Modellkomplex $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PH}_2)_2]$ mit planarer Fe_2P_2 -Einheit. Dargestellt ist, wie sich die Komplex-MOs aus den bekannten Fragment-Orbitalen für $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ und den Donor-Orbitalen der Phosphidobrücken zusammensetzen

Folgerungen

Die Struktur des Komplexes **1** resultiert aus einem sensiblen Wechselspiel elektronischer und sterischer Faktoren und setzt offenbar zwei unterschiedliche, aber sterisch anspruchsvolle Phosphidobrücken voraus. Tab. 2 zeigt die Änderung der Fe–Fe-Bindungslängen und der Diederwinkel Θ für ausgewählte elektronen-präzise und die elektronen-armen Komplexe dieser Typen in Abhängigkeit von den Substituenten an den Brücken-P-Atomen.

Die gefaltete Struktur der Dieisenhexacarbonyl-Komplexe mit quasi-oktaedrisch koordinierten Eisenatomen und Fe–Fe-„bent“-bond ist energetisch begünstigt und wird von allen Komplexen mit kleinen Brückenliganden PR_2^- realisiert. Während die Ligandenkombination $\text{P}(\text{tBu})_2/\text{PPh}_2$ noch eine Faltung der Fe_2P_2 -Einheit – wenn auch mit deutlich größerem Diederwinkel Θ – erlaubt, ist dies für die Kombination $\text{P}(\text{tBu})_2/\text{PCy}_2$ aufgrund der vergleichsweise großen Raumsprüche des PCy_2 -Liganden nicht mehr der Fall. Planarität der Fe_2P_2 -Einheit bietet in diesem speziellen

Komplex aber 1. jeweils zwei CO-Liganden die Möglichkeit, durch Herausdrehen der lokalen C_3 -Achsen der beiden $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmente aus der Fe–Fe-Verbindungsline dem sterischen Druck der tBu -Gruppen auszuweichen und 2. das System trotzdem durch eine Fe–Fe- σ -Bindung zu stabilisieren. Zwei verbrückende $\text{P}(\text{tBu})_2$ -Liganden lassen keinen Raum mehr für sechs CO-Liganden, so daß durch CO-Eliminierung der elektronenarme Komplex typ gebildet wird. Die ideal-planare Fe_2P_2 -Einheit wäre hier elektronisch das Optimum, ist aber sterisch nicht zu realisieren^[3]. Die Hexacarbonylkomplexe mit $\text{P}(\text{tBu})_2^-$ und PPh_2^- ^[3] bzw. PCy_2^- Liganden spalten erst bei thermischer Aktivierung CO ab und bilden dann ebenfalls den elektronenarmen Komplex typ.

Tab. 2. Vergleich „elektronen-präziser“ ($n = 6$) und „-armer“ ($n = 5$) Komplexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_n(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-PR}'_2)]$

R		R'		$n = 6$		$n = 5$	
R	R'	Θ [°]	Fe–Fe-Abstand [Å]	Θ [°]	Fe–Fe-Abstand [Å]		
Ph	Ph ^[1]	100	2.623			– CO //>	[a]
tBu	Ph ^[3]	117	2.707			– CO + CO	166 2.462
tBu	Cy ^[b]	180	2.698			– CO + CO	169 2.472
tBu	tBu ^[3]		[a]			<– CO + CO	176 2.484

[a] Komplex unbekannt. – [b] Diese Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon ausgeführt. Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren getrocknet und unmittelbar vor Gebrauch unter Argon destilliert. – IR: IR 71, VEB Carl Zeiss Jena. – ¹H-NMR: Bruker WP 200. – ³¹P{¹H}-NMR: Bruker AC 80 (32.4 MHz). – UV/Vis: M40, VEB Carl Zeiss Jena.

Hexacarbonyl-(μ -di-tert-butylphosphido)-(μ-dicyclohexylphosphido)-dieisen (**1**): Eine Lösung von 480 mg (1.0 mmol) $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{CO})_7\{\mu\text{-P}(\text{tBu})_2\}]$ ^[7] und 240 mg (1.0 mmol) Cy_2PCL in 30 ml THF wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Der tiefviolettfarbene Reaktionsansatz wird anschließend filtriert und i. Vak. zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in einem Minimum THF gelöst und mit 2 Teilen 2-Propanol versetzt. **1** erhält man nach Entfernen des THF aus dem Lösungsmittelgemisch i. Vak. Es wird abfiltriert und mit wenig MeOH gewaschen. Ausb. 326 mg (55%), Schmp. 165–170 °C (Zers.). – MS: m/z 582 [M^+]. – IR (Hexan, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1994$ s, 1954 m, 1938 s (CO). – ¹H-NMR ($[\text{d}_6]$ Aceton, 25 °C): $\delta = 2.6\text{--}1.7$ (m, Cy), 1.44 [d, $^3J(\text{PH}) = 13.7$ Hz, tBu]. – ³¹P-NMR (C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 414.5$ [d, $J(\text{PP}) = 29.5$ Hz, $\text{P}(\text{tBu})_2$], 266.4 (d, PCy_2). – UV/Vis (Pentan): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_0) = 549$ nm (700), 334 (5100).

$\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (622.4) Ber. C 51.50 H 4.81 P 10.65
Gef. C 51.93 H 4.72 P 10.24

Pentacarbonyl-(μ-di-tert-butylphosphido)-(μ-dicyclohexylphosphido)-dieisen (**2**): Eine Lösung von 311 mg (0.5 mmol) **1** in 20 ml Toluol wird 5 h zum Sieden erhitzt, wobei ständig ein schwacher Argonstrom hindurchgeleitet wird. Während dieser Zeit wechselt die Farbe der Lösung von tiefviolett nach dunkelgrün. Nach dem

Abkühlen auf Raumtemp. wird filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird zweimal mit je 15 ml Pentan extrahiert, und die vereinten Extrakte wurden auf 5 ml eingengt. **2** kristallisiert bei -78°C in schwarzgrünen Kristallen in nahezu quantitativer Ausb. (bis 297 mg) aus, Schmp. $158-160^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — IR (Hexan, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2014\text{ s}, 1962\text{ s}, 1954\text{ s}, 1912\text{ s}$ (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 3.60-2.25$ (m, Cy), 1.21 [d, $^3J(\text{PH}) = 14.5\text{ Hz}$, $t\text{Bu}$]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 358.1$ [d, $J(\text{PP}) = 56.9\text{ Hz}$, $\text{P}(t\text{Bu})_2$], 319.0 (d, PCy_2). — UV/Vis (Pentan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon_0) = 656\text{ nm}$ (2400), 457 (1300), 354 (8700).

$\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{O}_5\text{P}_2$ (594.2) Ber. C 50.50 H 6.73 P 10.44

Gef. C 50.21 H 6.47 P 10.05

Röntgenkristallstrukturanalyse von 1: Einkristalle aus THF/2-Propanol, Kristalldaten: $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{O}_5\text{P}_2$, $M_r = 622.2$, orthorhombisch, Raumgruppe $Ima2$, $a = 17.513(3)$, $b = 10.189(2)$, $c = 16.885(2)\text{ \AA}$, $V = 3013.0(9)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.372\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1304$, $\lambda(\text{MO-K}\alpha) = 0.71073\text{ \AA}$, $\mu = 11.0\text{ cm}^{-1}$, $T = 178\text{ K}$. Datensammlung: Ein Kristall mit den Abmessungen $0.5 \times 0.15 \times 0.15\text{ mm}$ wurde auf einem Glasfaden mit Inertöl montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Siemens R3m/V mit LT-2-Tiefemperaturzusatz) gebracht. Meßbereich $6.0 < 2\theta < 55.0^{\circ}$. Von 2324 symmetrieunabhängigen gemessenen Reflexen wurden 1961 mit $|F| \geq \sigma(F)$ für die Berechnungen verwendet. Gitterkonstanten aus den Einstellwinkeln von 50 Reflexen im 2θ -Bereich $20-23^{\circ}$. Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und für die Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert (H-Atome in idealisierten Lagen, Reitermodell) (Programmsysteme SHELX¹⁸). 166 verfeinerte Parameter, $\Delta/\delta = 0.003$, max. und min. $\Delta = 0.82$ bzw. -0.46 e \AA^{-3} ; $R = 0.041$, $R_w = 0.048$, $S = 1.31$. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter sind in Tab. 3 zusammengestellt¹⁹.

Röntgenkristallstrukturanalyse von 2: Einkristalle aus Aceton/2-Propanol, Untersuchungsbedingungen wie für **1** beschrieben. Kristalldaten: $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{O}_5\text{P}_2$, $M_r = 594.2$, orthorhombisch, $P2_12_12_1$, $a = 10.488(2)$, $b = 15.838(4)$, $c = 17.104(4)\text{ \AA}$, $V = 2841.1(8)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.389\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1248$, $\mu = 11.6\text{ cm}^{-1}$. Datensammlung: Kristallabmessungen $0.48 \times 0.52 \times 0.44\text{ mm}$. 7024 unabhängige Reflexe, davon 6396 mit $|F| \geq 4.0\sigma(F)$, semiempirische Absorptionskorrektur (ψ -scan). Strukturlösung und -verfeinerung: Direkte Methoden, Bestimmung der absoluten Struktur

Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **1**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Fe1	0.7500	0.63608(8)	0.50000	0.0239(3)
Fe2	0.7500	0.46598(8)	0.37752(7)	0.0267(3)
P1	0.7500	0.4160(1)	0.5079(1)	0.0202(5)
P2	0.7500	0.6850(2)	0.3722(1)	0.0272(5)
O1	0.9085(2)	0.6331(4)	0.5571(2)	0.053(1)
O3	0.7500	0.9050(6)	0.5579(4)	0.071(3)
O4	0.7500	0.4450(6)	0.2060(3)	0.052(2)
O5	0.9026(3)	0.3551(7)	0.3658(3)	0.119(3)
C1	0.8470(3)	0.6309(4)	0.5317(3)	0.035(2)
C3	0.7500	0.7985(7)	0.5347(5)	0.048(3)
C4	0.7500	0.4555(7)	0.2734(5)	0.037(2)
C5	0.8448(4)	0.4046(7)	0.3738(4)	0.059(2)
C7	0.8372(2)	0.3360(4)	0.5495(3)	0.028(1)
C8	0.8478(3)	0.3528(5)	0.6392(3)	0.031(1)
C9	0.9292(3)	0.3104(5)	0.6618(3)	0.038(2)
C10	0.9438(3)	0.1682(5)	0.6369(4)	0.049(2)
C11	0.9287(3)	0.1464(5)	0.5500(4)	0.052(2)
C12	0.8476(3)	0.1912(4)	0.5269(4)	0.039(2)
C19	0.8373(3)	0.7697(5)	0.3301(3)	0.049(2)
C20	0.8187(7)	0.9219(7)	0.3324(7)	0.049(1)
C21	0.8488(7)	0.7360(14)	0.2426(5)	0.049(1)
C22	0.9058(5)	0.7509(11)	0.3816(7)	0.049(1)
C24	0.5932(6)	0.6693(9)	0.3420(7)	0.049(1)
C25	0.6335(6)	0.8888(9)	0.3763(7)	0.049(1)
C26	0.6616(7)	0.7906(12)	0.2404(4)	0.049(1)

nach der Eta-Methode¹¹⁰; 326 verfeinerte Parameter, $\Delta/\sigma = 0.243$, max. und min. $\Delta Q = 0.52$ bzw. -0.40 e \AA^{-3} ; $R = 0.030$, $R_w = 0.032$, $S = 1.07$. Atomparameter sind in Tab. 4 zusammengestellt¹⁹.

Tab. 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **2**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Fe1	0.32285(3)	0.48057(2)	0.33827(2)	0.01776(8)
Fe2	0.41037(3)	0.41979(2)	0.46006(2)	0.01940(9)
P1	0.41765(5)	0.36235(3)	0.33445(3)	0.0181(2)
P2	0.28248(6)	0.54191(3)	0.44703(3)	0.0193(2)
O1	0.0859(2)	0.4598(1)	0.2523(1)	0.0385(6)
O2	0.4302(2)	0.5946(1)	0.2218(1)	0.0360(6)
O4	0.3289(2)	0.4369(1)	0.6229(1)	0.0412(6)
O5	0.4545(2)	0.2421(1)	0.4975(1)	0.0446(7)
O6	0.6747(2)	0.4780(1)	0.4825(1)	0.0501(7)
C1	0.1805(2)	0.4685(2)	0.2862(1)	0.0243(7)
C2	0.3870(2)	0.5499(2)	0.2679(1)	0.0238(7)
C4	0.3573(2)	0.4338(2)	0.5581(1)	0.0273(7)
C5	0.4363(2)	0.3108(2)	0.4797(1)	0.0282(7)
C6	0.5717(2)	0.4562(2)	0.4728(1)	0.0313(8)
C7	0.3348(2)	0.2608(1)	0.3161(1)	0.0192(6)
C8	0.2099(2)	0.2503(2)	0.3615(1)	0.0266(7)
C9	0.1507(3)	0.1640(2)	0.3442(2)	0.0344(8)
C10	0.1257(2)	0.1520(2)	0.2576(2)	0.0313(8)
C11	0.2463(2)	0.1656(2)	0.2098(2)	0.0326(8)
C12	0.3061(2)	0.2511(2)	0.2282(1)	0.0258(7)
C13	0.5777(2)	0.3402(2)	0.2928(1)	0.0241(7)
C14	0.6634(2)	0.2847(2)	0.3448(2)	0.0297(8)
C15	0.7862(3)	0.2620(2)	0.3011(2)	0.0435(10)
C16	0.8573(2)	0.3410(2)	0.2745(2)	0.0450(10)
C17	0.7717(3)	0.3971(2)	0.2240(2)	0.0383(9)
C18	0.6481(2)	0.4202(2)	0.2668(2)	0.0299(7)
C19	0.1133(2)	0.5379(2)	0.4885(1)	0.0254(7)
C20	0.0267(3)	0.5896(2)	0.4337(2)	0.0373(9)
C21	0.0982(3)	0.5696(2)	0.5732(2)	0.0359(8)
C22	0.0688(3)	0.4460(2)	0.4854(2)	0.0327(8)
C23	0.3635(2)	0.6435(2)	0.4787(2)	0.0280(8)
C24	0.4781(3)	0.6576(2)	0.4247(2)	0.0360(9)
C25	0.2748(3)	0.7195(2)	0.4678(2)	0.0409(9)
C26	0.4116(3)	0.6390(2)	0.5637(2)	0.0359(8)

¹¹ R. E. Ginsburg, R. K. Rothrock, R. G. Finke, J. P. Collman, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6550–6562, dort weitere Zitate.

¹² B.-K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 3103–3117.

¹³ B. Walther, H. Hartung, J. Reinhold, P. G. Jones, C. Mealli, H.-C. Böttcher, U. Baumeister, A. Krug, A. Möckel, *Organometallics*, im Druck.

¹⁴ R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397–1412.

¹⁵ T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Wangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1985**.

¹⁶ C. Mealli, D. M. Propserpio, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *386*, 203–208.

¹⁷ B. Walther, H. Hartung, H.-C. Böttcher, U. Baumeister, U. Böhlend, J. Reinhold, J. Sieler, J. Ladriere, H.-M. Schiebel, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2423–2435.

¹⁸ G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS, Software Package for Solution and Refinement of Small Molecules Single Crystals*, Version 4.2 for MS-DOS, **1990**, Siemens Analytical X-ray Insts. Inc. — ^{18b} G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, **1976**.

¹⁹ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55967, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹¹⁰ D. Rogers, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1981**, *37*, 734–741.

[36/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 140633-99-4 / **2:** 140657-01-8 / $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{CO})_7\{\mu\text{-P}(t\text{Bu})_2\}]$: 138899-38-4 / $\text{C}_2\text{Y}_2\text{PCl}$: 16523-54-9