

(Ether-phosphan)eisen(II)-Komplexe mit den Koordinationszahlen Vier, Fünf und Sechs

Ekkehard Lindner*, Michael Geprägs, Riad Fawzi und Manfred Steimann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

Eingegangen 1. Oktober 1992

Key Words: Iron(II) complexes / Ether phosphanes / Coordination numbers

(Ether-phosphane)iron(II) Complexes with the Coordination Numbers Four, Five, and Six

Photolysis of *cis,cis,trans*-Br₂(OC)₂Fe(P~O)₂ (**1a, b**) [O,P = Ph₂PCH₂CH₂OCH₃ (**a**), Ph₂PCH₂C₄H₇O (**b**)] results in the formation of the iron(II) complexes Br₂Fe(P~O)₂ (**2a**), [BrFe(P~O)(μ-Br)]₂ (**4b**), and [*trans*-Br₂Fe(P~O)(μ-CO)]₂ (**5a**) with the coordination numbers four, five, and six, respectively. **2a** crystallizes in the triclinic space group *P* $\bar{1}$ with *Z* = 2 and has two

monodentated O,P functions (P~O: η¹-P-coordinated; P^O: η²-O,P-coordinated). The dimeric complex **4b** with two O^P-chelated ligands crystallizes in the orthorhombic space group *Pbca* with *Z* = 4. **2a** and **4b**, which react under CO pressure to give the starting complexes **1a, b**, are also accessible from the ether-phosphanes **3a, b** and anhydrous FeBr₂.

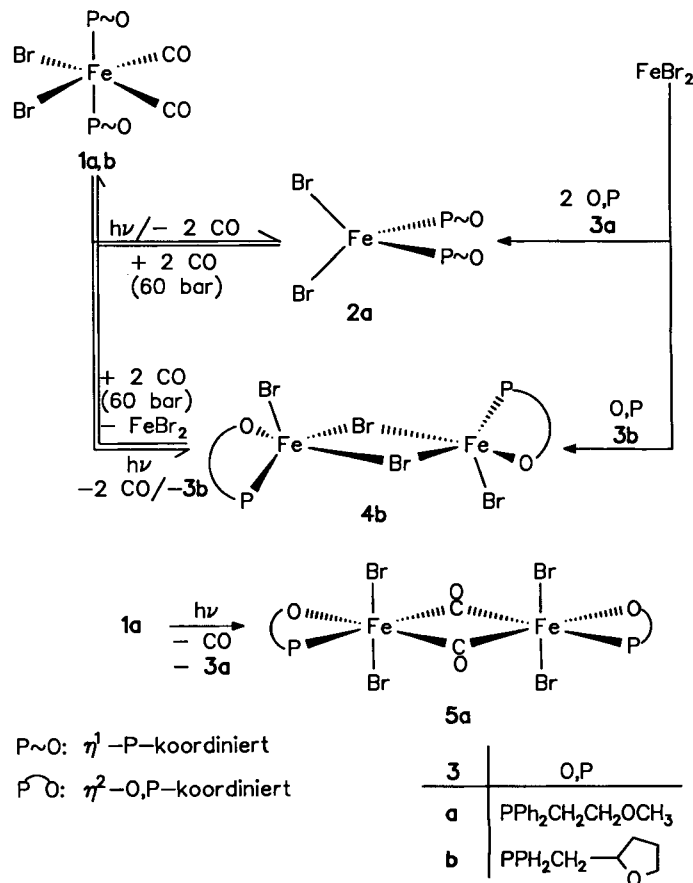
Bifunktionelle Phosphane, die gleichzeitig über Phosphor und Sauerstoff als Donorzentren verfügen, erlangten im Hinblick auf ihre katalytische Aktivität in Komplexen mit Metallen der achten Nebengruppe erhebliches Interesse^[1]. Zu dieser Klasse von hemilabilen Liganden zählen auch Ether-Phosphane mit einem cyclischen oder acyclischen Etherrest^[2,3]. Ihre Komplexe mit Ruthenium, Rhodium und Palladium zeigen ausgeprägtes fluktuierendes Verhalten^[1], sobald zwei O-Funktionen um eine freie Koordinationsstelle konkurrieren. Besonders intensiv wurden Austauschprozesse an oktaedrischen Bis-^[4,5] und Tris(ether-phosphan)ruthenium(II)-Systemen^[6,7] untersucht. Eine quantitative Aussage über die Stärke der Ru–O-Bindung in diesen Verbindungen erhält man durch temperaturabhängige ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Studien und Linienformanalyse^[8]. Danach lassen sich die verschiedenen Ether-Phosphane in Abhängigkeit der Ru–O-Bindungsstärke in eine Reihe einordnen^[8]. Entsprechende (Ether-phosphan)osmium(II)-Spezies weisen wegen der höheren Oxophilie des Osmiums kein dynamisches Verhalten auf. In den temperaturabhängigen ³¹P{¹H}-NMR-Spektren beobachtet man jedoch interessante Umlagerungsphänomene^[9]. Vorliegende Arbeit befaßt sich erstmals mit der Synthese und Strukturaufklärung von (Ether-Phosphan)-Komplexen, die das weniger oxophile Eisen(II)-Ion als Zentralatom enthalten. Insbesondere wird der Frage nachgegangen, ob auch hier Bifunktionalität der O,P-Liganden nachgewiesen werden kann.

Resultate und Diskussion

Beim Bestrahlen einer Diethylether-Lösung der Dicarboxyleisen(II)-Verbindung **1a** unter Durchleiten von Argon spaltet sich unter Bildung von **2a** quantitativ CO ab. Alternativ erhält man **2a** auch aus wasserfreiem FeBr₂ und dem O,P-Liganden **3a** in Ethanol bei 40 °C (vgl. Schema 1). Bei dem Bis(ether-phosphan)-Komplex **2a** handelt es sich

um eine farblose, gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit empfindliche Verbindung, die sich in polaren organischen Solvenzien wie Ethanol (langsame Zersetzung) oder THF gut löst. Magnetische Messungen zeigen einen Paramagne-

Schema 1



tismus von $\mu_{\text{eff}} = 5.2$ B.M., wie er für tetraedrische Eisen(II)-Komplexe charakteristisch ist^[10]. Im IR-Spektrum (KBr) von **2a** verändert sich die Lage von $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$ gegenüber **1a** nicht, dies entspricht η^1 -P-Koordination.

Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt den tetraedrischen Aufbau von **2a** (vgl. Abb. 1). Mögliche Eisen-Sauerstoff-Wechselwirkungen sind aufgrund des zu großen Abstands auszuschließen. Wegen der geringen Oxophilie von Eisen wird einem oktaedrischen Bis(chelat)-Komplex wie er bei Ruthenium auftritt, ausgewichen. Die Fe–P-Bindungslängen korrelieren mit Literaturwerten für tetraedrische Phosphaneisen(II)-Komplexe^[11]. Im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien sind sie um 20 pm länger.

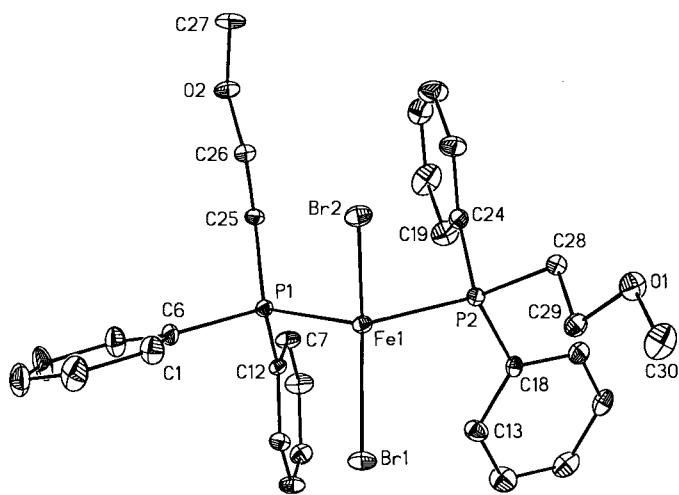


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **2a**; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Fe(1)–P(1) 243.3(2), Fe(1)–Br(1) 236.1(1), C(25)–C(26) 149.8(8), P(1)–C(25) 183.4(6); Br(1)–Fe(1)–Br(2) 119.5(1), P(1)–Fe(1)–P(2) 103.3(1), Br(1)–Fe(1)–P(1) 108.8(1), Br(2)–Fe(1)–P(2) 103.0(1)

Ein völlig anderes Resultat liefert die Photolyse einer Diethylether-Lösung von **1b** mit dem stärker basischen Tetrahydrofuryl-Rest als Etherfunktion. Überraschenderweise entsteht nicht der vermeintlich kinetisch stabilere, rutheniumanaloge^[4] Bis(chelat)eisen(II)-Komplex $\text{Br}_2\text{Fe}(\text{P}^{\text{O}})_2$, sondern unter Abspaltung von CO und einem Äquivalent **3b** der dimere, bromverbrückte, hellgrüne Chelatkomplex **4b**, der auch aus FeBr_2 und **3b** zugänglich ist. **4b** löst sich in polaren organischen Solvenzien und ist hierin oxidationsempfindlich. Das Felddesorptions-Massenspektrum zeigt zwei Peaks bei $m/z = 972$ und 486, die der Molekülmasse bzw. der Hälfte davon entsprechen. Im IR-Spektrum (KBr) beobachtet man für $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$ eine nach niedrigeren Wellenzahlen verschobene Absorption, die auf η^2 -O⁺P-Koordination hindeutet^[4,9]. Magnetische Messungen zeigen einen Paramagnetismus von $\mu_{\text{eff}} = 5.8$ B.M.

Zur Lösung des Strukturproblems wurde von **4b** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Abb. 2 zeigt den dimeren, zentrosymmetrischen Aufbau, in dem die Eisenatome über unsymmetrische Brombrücken verknüpft sind. Beide Zentralatome sind trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei der Winkel zwischen den axialen Liganden Brom und Sauerstoff nur wenig von 180° abweicht. Der Fe–P-Abstand

befindet sich in einem Bereich, wie er für fünffach koordinierte Eisen(II)-Verbindungen charakteristisch ist^[12]. Die Fe–O-Distanz ist gegenüber der Summe der Kovalenzradien um 27 pm größer; eine solche Verlängerung findet man auch in oktaedrischen η^2 -O⁺P-chelatisierten Ruthenium(II)-Komplexen^[5,13]. Die erhebliche Entfernung zwischen beiden Eisenatomen und der Paramagnetismus von **4b** schließen einen Metall-Metall-Kontakt aus.

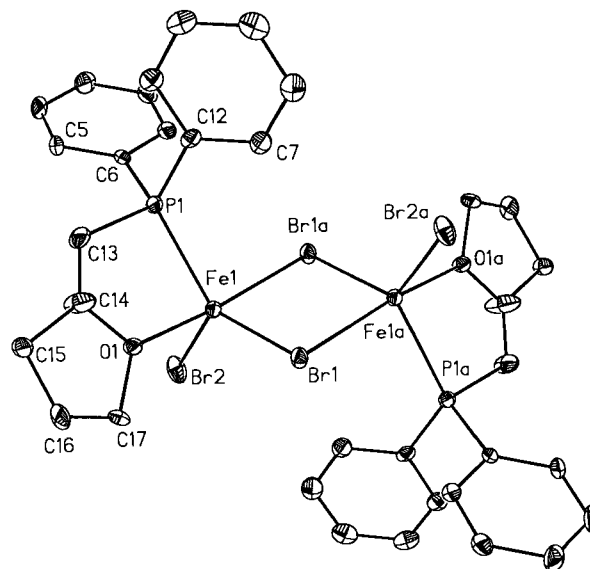
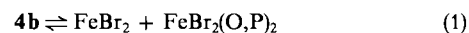


Abb. 2. ORTEP-Darstellung von **4b**; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Fe(1)–Br(1) 248.4(1), Fe(1)–Br(1a) 270.1(1), Fe(1)–Br(2) 239.8(1), Fe(1)–P(1) 248.3(2), Fe(1)–O(1) 219.3(5), C(13)–C(14) 129.6(14), C(14)–O(1) 140.3(13); Br(1a)–Fe(1)–O(1) 171.1(1), Br(1)–Fe(1)–Br(2) 121.0(1), Br(2)–Fe(1)–P(1) 119.5(1), Br(1)–Fe(1)–P(1) 118.6(1), P(1)–Fe(1)–O(1) 76.8(1)

Setzt man CHCl_3 -Lösungen von **2a** und **4b** bei 20°C einem CO-Druck von 60 bar aus, so beobachtet man eine Rückreaktion zu den Edukten **1a**, **b**. Im Falle von **4b** läßt sich dieses Verhalten nur durch eine in Lösung auftretende Ligandendisproportionierung gemäß (1) erklären. Ähnliches dissoziatives Verhalten von koordinativ ungesättigten Phosphaneisen(II)-Komplexen in polaren Lösungsmitteln ist bereits beschrieben worden^[10a].



Bei der Druckcarbonylierung einer CHCl_3 -Lösung von **2a** bildet sich als Nebenprodukt eine weitere Verbindung (**5a**), die mit einem Produkt identisch ist, das durch Rühren einer Lösung von **1a** bei Raumtemperatur entsteht. Auch beim vorsichtigen Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum zersetzt sie sich so rasch, daß ihre Isolierung bislang nicht gelungen ist. Eine spektroskopische Charakterisierung von **5a** in Lösung war allerdings möglich. So treten zwischen 1850 und 1900 cm^{-1} im Spektrum (*n*-Hexan) zwei Banden auf, die aufgrund ihrer Lage eindeutig auf brückenständiges Kohlenmonoxid hinweisen. Darüber hinaus ist $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$ gegenüber **1a** zu niedrigen Wellenzahlen verschoben, in Übereinstimmung mit einer zweizähligen Verknüpfungsweise des O,P-Liganden. Die CO-Brücke scheint leicht spaltbar zu sein, da im Felddesorptions-Massenspektrum nur ein Peak bei $m/z = 488$ auftritt, der der halben

Molekülmasse entspricht. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5a** beobachtet man zwei Singulets, die auf Konfigurationsisomerie der O,P-Liganden hinweisen. Ihre auffallende Tieffeldverschiebung ist in Übereinstimmung mit dem Vorliegen fünfgliedriger Chelatringe^[14].

Vergleicht man die oktaedrischen Carbonyl(ether-phosphan)eisen(II)-Komplexe **1a**, **b** mit denjenigen von Ruthenium^[4,5] und Osmium^[9], so macht sich vor allem die schwächere Eisen-Kohlenstoff-Bindung^[15] bemerkbar. **1a**, **b** spalten schon bei kurzer Belichtung und -25°C quantitativ CO ab. Die geringere Oxophilie von Eisen gibt sich insbesondere bei den Komplexen **2a** und **4b** zu erkennen. Im Falle von **2a** reicht die O-Basizität^[16] nicht für einen kinetisch stabilen Bis(chelat)-Komplex aus. Tetraedrische Konfiguration ist bei Komplexen mit späten Übergangsmetallen der 3d-Reihe begünstigt^[17]. Analoge Verbindungen bei den Homologen der Eisentriade bevorzugen dagegen eindeutig oktaedrische Umgebung^[5,9], die durch chelatisierende Etherkoordination an die oxophileren Metalle erreicht wird. Erstaunlicherweise führt das stärker O-basische Phosphan **3b** in **4b** ebenfalls zu keinem oktaedrischen Bis(chelat)-Komplex. Vielmehr verdrängt die O-Funktion eines Etherrests einen O,P-Liganden unter Ausbildung des dimeren, fünffach koordinierten Komplexes **4b**. Die verzerrt trigonal-bipyramidale Konfiguration der Eisenatome entspricht dabei den Strukturvorhersagen nach EHT-Rechnungen für $d^6\text{-ML}_5$ -Fragmente, die einen schwachen σ -Donor- und guten π -Donor-Liganden (in **4b** Br^-) in äquatorialer Position aufweisen^[18]. Der Verzicht auf oktaedrische Konfiguration ist vermutlich auf den größeren sterischen Anspruch von **3b** zurückzuführen, welche Phosphan-Dissoziation erleichtert. Einen weiteren Unterschied zu den schwereren Homologen erkennt man bei der CO-Druckreaktion von **4b**, wobei der dimere Komplex nicht einfach CO anlagert, sondern unter Ligandendisproportionierung und Chelat-Öffnung zu **2b** und FeBr_2 reagiert. In entsprechenden Osmiumkomplexen ist der Os-O-Kontakt dagegen so stark, daß die Chelatbindung erhalten bleibt^[9]. Der geringere sterische Anspruch des Liganden **3a** und das Auftreten von μ -CO-Brückenfunktionen dürften die Ursachen für die bevorzugte Bildung des dimeren Komplexes **5a** sein.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der *BASF Aktiengesellschaft* danken wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter gereinigtem Argon. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und Argon-gesättigt. Diethylether und THF wurden jeweils frisch über LiAlH_4 destilliert. Die Darstellung der (Ether-Phosphan)-Liganden **3a**, **b**^[2] und der Komplexe *cis,cis,trans-Br₂(OC)₂Fe(P~O)₂* (**1a**, **b**)^[19] erfolgte nach bekannten Vorschriften.

MS (FD): Finnigan MAT 711 A, modifiziert von Fa. AMD (8 kV, 65°C). — IR: Bruker IFS 48. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker WP 80 und AC 80 (Meßfrequenzen 32.39 bzw. 32.44 MHz, ext. Standard 1proz. Phosphorsäure/[D₆]Aceton). — Magnetische Messungen: Quan-

tum Design SQUID, 5.5 Tesla mit HP 150 Rechner. — Kristallstrukturen von **2a** und **4b**: Einkristalldiffraktometer der Fa. Siemens (Graphitmonochromator, Mo- K_α -Strahlung). — Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin Elmer, Modell 4000.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der (Ether-phosphan)eisen(II)-Komplexe **2a** und **4b**

a) Aus **1a**, **b**: Lösungen von **1a**, **b** in 50 ml Diethylether und 10 ml CHCl_3 werden in einer Kühlmantelbelichtungsapparatur bei -25°C 10 min mit einer Quarzlampe ($\lambda = 254\text{ nm}$) unter Durchleiten von Argon belichtet. Die Farbe der Lösungen hellt sich dabei von gelb nach fast farblos auf. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemp. i. Vak. entfernt und der farblose Rückstand **2a** bzw. **4b** 30 min mit 20 ml *n*-Hexan gerührt. Man dekantiert die *n*-Hexanlösung und kristallisiert **2a** und **4b** aus CHCl_3/n -Hexan um. **2a** fällt in Form farbloser Nadeln an, **4b** bildet grünliche Plättchen.

b) Aus FeBr_2 und **3a**, **b**: FeBr_2 und **3a**, **b** werden in 50 ml Ethanol 2 h bei 40°C gerührt. Anschließend wird nicht umgesetztes FeBr_2 abfiltriert (P4). Das Lösungsmittel wird i. Vak. bei Raumtemp. entfernt und der bräunliche Rückstand zweimal mit je 15 ml *n*-Hexan gerührt, wobei farblose Produkte (**2a** bzw. **4b**) entstehen, die aus CHCl_3/n -Hexan umkristallisiert werden.

1) *Dibromobis[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-P]eisen(II)* (**2a**). — Methode a): Einwaage 228 mg (0.30 mmol) **1a**. Ausb. 165 mg (78%), Schmp. 113°C (Zers.). — MS (FD), m/z : 705 [M^+ , bez. auf ^{56}Fe , ^{81}Br]. — IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O}) = 1105\text{ s}$.

Methode b): Einwaage 216 mg (1.00 mmol) FeBr_2 und 500 mg (2.05 mmol) **3a**. Ausb. 507 mg (72%), Schmp. 113°C (Zers.). — MS (FD), m/z : 703 [M^+ , bez. auf ^{56}Fe , ^{79}Br]. — IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O}) = 1105\text{ s}$. — Magnetische Messung: $\mu = 5.18\text{--}5.22\text{ B.M.}$ ($T = 20\text{--}310\text{ K}$); χ_{mol} (korr.) = $223\,500 \cdot 10^{-6} - 12\,980 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{\text{dia}} = -368.2 \cdot 10^{-6}\text{ emu/mol}$.



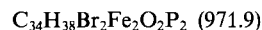
Ber. C 51.17 H 4.87 Br 22.69 Fe 7.93

nach a) Gef. C 51.08 H 5.19 Br 24.07 Fe 8.79

nach b) Gef. C 51.19 H 5.16 Br 23.43 Fe 8.35

2) *Di- μ -bromo-bis{bromo[diphenyl(tetrahydro-2-furanylmethyl)-phosphan-O,P]eisen(II)}* (**4b**). — Methode a): Einwaage 243 mg (0.30 mmol) **1b**. Ausb. 95 mg (65%), Zers.-P. 106°C . — MS (FD), m/z : 486 [$\text{M}^+/2$, bez. auf ^{56}Fe , ^{81}Br]. — IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O}) = 1017\text{ s}$.

Methode b): Einwaage 216 mg (1.00 mmol) FeBr_2 und 285 mg (1.05 mmol) **3b**. Ausb. 384 mg (79%), Zers.-P. 107°C . — MS (FD), m/z : 486 [$\text{M}^+/2$, bez. auf ^{56}Fe , ^{81}Br]. — IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O}) = 1017\text{ s}$. — Magnetische Messung: $\mu = 5.16\text{--}5.21\text{ B.M.}$ ($T = 20\text{--}310\text{ K}$); χ_{mol} (korr.) = $344\,600 \cdot 10^{-6} - 22\,020 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{\text{dia}} = -233.0 \cdot 10^{-6}\text{ emu/mol}$.



Ber. C 42.02 H 3.94 Br 32.88 Fe 11.49

nach a) Gef. C 42.04 H 3.87 Br 34.05 Fe 12.01

nach b) Gef. C 42.36 H 4.19 Br 32.76 Fe 11.37

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der *cis,cis,trans*-Komplexe **1a**, **b**: Lösungen von **2a** bzw. **4b** in jeweils 60 ml CHCl_3 werden in einem Edelstahl-Handautoklaven mit 100-ml-Volumen 2 h bei Raumtemp. unter 60 bar CO-Druck gerührt. Die Farbe der anfänglich fast farblosen Lösungen vertieft sich dabei nach leuchtend gelb (**2a**) bzw. tiefrot (**4b**). Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., wäscht mit 20 ml *n*-Hexan nach und kristallisiert **1a**, **b** bei 0°C aus Ethanol um. Im Falle von **2a** bleibt in der Ethanolmutterlauge noch der Komplex **5a** zurück.

3) *cis-Dibromo-cis-dicarbonyl-trans-bis[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-P]eisen(II)* (**1a**): Einwaage 211 mg (0.30 mmol) **2a**. Ausb. 39 mg (17%), Zers.-P. 132°C. – MS (FD), m/z : 760 [M^+ , bez. auf ^{56}Fe , ^{79}Br]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{C}}(\text{CO}) = 2042$ vs, $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 1982$ vs, $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O}) = 1100$ s. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , -30°C , 32.39 MHz): $\delta = 26.7$ (s).



Ber. C 50.56 H 4.51 Br 21.02 Fe 7.35

Gef. C 49.77 H 4.23 Br 21.23 Fe 7.82

4) *cis-Dibromo-cis-dicarbonyl-trans-bis[diphenyl(tetrahydro-2-furanyl)methyl]phosphan-P]eisen(II)* (**1b**): Einwaage 292 mg (0.30 mmol) **4b**. Ausb. 117 mg (48%), Zers.-P. 134°C. – MS (FD), m/z : 814.3 [M^+ , bez. auf ^{56}Fe , ^{81}Br]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{C}}(\text{CO}) = 2040$ vs, $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 1984$ vs, $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O}) = 1050$ s. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , -30°C , 32.44 MHz): $\delta = 28.5$ (s), 29.6 (s).



Ber. C 53.23 H 4.72 Br 19.67 Fe 6.88

Gef. C 53.34 H 5.06 Br 19.51 Fe 6.50

5) *Schonende Photolyse von 1a*: Eine Lösung von 228 mg (0.30 mmol) **1a** in 30 ml CHCl_3 und 10 ml *n*-Hexan wird unter Rühren bei 20°C 24 h Sonnenlicht ausgesetzt. Die anfänglich gelbe Lösung hellt sich dabei unter leichter Gasentwicklung auf. Beim Versuch das Lösungsmittel i. Vak. zu entfernen und **5a** zu trocknen, erfolgt Zersetzung. Auch eine säulenchromatographische Abtrennung von **5a** aus der Reaktionslösung gelingt nicht. Spektroskopische Identifizierung von **5a**: MS (FD), m/z : 490 [$M^+/2$, bez. auf ^{56}Fe , ^{81}Br]. – IR (*n*-Hexan, cm^{-1}): $\nu(\mu\text{-CO}) = 1871$ s, 1881 s. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3 , -30°C , 32.39 MHz): $\delta = 67.2$ (s), 67.3 (s).

Tab. 1. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope äquivalente Temperaturparameter U_{eq} [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] der Atome von **2a**. $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe (1)	2443 (1)	3602 (1)	2284 (1)	23 (1)
Br (1)	1221 (1)	3831 (1)	1007 (1)	36 (1)
Br (2)	3822 (1)	5677 (1)	3140 (1)	36 (1)
P (1)	3909 (2)	2109 (2)	2175 (1)	24 (1)
P (2)	725 (2)	2256 (2)	3049 (1)	24 (1)
C (1)	5414 (6)	4139 (4)	1288 (3)	45 (3)
C (2)	6373	4662	790	62 (4)
C (3)	7111	3824	542	65 (4)
C (4)	6890	2462	792	63 (4)
C (5)	5931	1938	1290	50 (3)
C (6)	5192	2777	1538	31 (2)
C (7)	2803 (5)	-895 (4)	2079 (2)	38 (2)
C (8)	1931	-2211	1693	48 (3)
C (9)	1105	-2288	935	39 (3)
C (10)	1151	-1049	562	38 (3)
C (11)	2024	267	948	31 (2)
C (12)	2849	344	1706	24 (2)
C (13)	-1041 (4)	295 (5)	1809 (2)	41 (3)
C (14)	-2253	-848	1454	55 (3)
C (15)	-3318	-1484	1876	50 (3)
C (16)	-3171	-976	2652	43 (3)
C (17)	-1959	167	3007	38 (3)
C (18)	-894	803	2585	27 (2)
C (19)	1442 (5)	31 (4)	3789 (3)	50 (3)
C (20)	2238	-540	4363	66 (4)
C (21)	3214	330	5004	56 (4)
C (22)	3392	1773	5071	60 (4)
C (23)	2595	2344	4497	46 (3)
C (24)	1620	1474	3856	31 (2)
C (25)	4991 (7)	1790 (6)	3093 (3)	27 (2)
C (26)	5911 (7)	3121 (7)	3598 (3)	31 (2)
O (1)	-706 (6)	5474 (5)	3405 (3)	43 (2)
C (27)	7570 (9)	3917 (8)	4805 (4)	45 (3)
C (28)	73 (7)	3483 (6)	3543 (3)	28 (2)
C (29)	-525 (8)	4373 (7)	2958 (4)	34 (2)
O (2)	6856 (5)	2772 (5)	4220 (3)	37 (2)
C (30)	-1269 (10)	6387 (9)	2921 (5)	56 (3)

Röntgenstrukturanalyse von 2a^[20]: Einkristall aus CHCl_3/n -Hexan: $0.2 \times 0.4 \times 0.4$ mm; Siemens Vierkreisdiffraktometer P4, Mo- K_{α} (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å). $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{FeO}_2\text{P}_2$, Molmasse 704.2, Raumgruppe $P\bar{1}$, Gitterkonstanten $a = 998.4(2)$, $b = 999.5(2)$, $c = 1732.9(3)$ pm, $\alpha = 90.67(3)$, $\beta = 101.29(3)$, $\gamma = 108.86(3)^\circ$, $d_{\text{ber.}} = 1.462$ g/cm³, $V = 1599.5(5) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo}-K_{\alpha}) = 3.094$ mm⁻¹, Meßtemperatur -100°C , Meßbereich $2\Theta = 4-50^\circ$, Scan = ω ; Scangeschwindigkeit variabel ($10-30^\circ/\text{min}$ in ω); h, k, l : $-11 \rightarrow 11$, $-11 \rightarrow 11$, $-20 \rightarrow 20$, Gesamtzahl der Reflexe 11250, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ 3875, verfeinerte Parameter 286, Absorptionskorrektur empirisch (Ψ -Scan), max./min. Transmission 0.186/0.111. Die Lösung der Struktur gelang mittels einer Patterson-Synthese^[21]. Alle Atome (außer H) wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden geometrisch positioniert (Riding-model) und die Phenylringe als starre Gruppen behandelt. Max. und min. Restelektronendichte 1.18 bzw. -0.70 eÅ⁻³. Der *R*-Wert ergab sich zu 0.051 ($R_w = 0.050$). *S* = 0.84. Die Lageparameter von **2a** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope äquivalente Temperaturparameter U_{eq} [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] der Atome von **4b**. $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe (1)	6337 (1)	9861 (1)	5541 (1)	29 (1)
Br (1)	5758 (1)	9261 (1)	4483 (1)	36 (1)
Br (2)	7631 (1)	11060 (1)	5607 (1)	56 (1)
P (1)	5888 (2)	9049 (1)	6529 (1)	40 (1)
C (1)	4719 (4)	10114 (3)	7352 (2)	43 (3)
C (2)	4488	10518	7933	46 (3)
C (3)	5268	10403	8455	57 (3)
C (4)	6278	9883	8396	55 (3)
C (5)	6509	9479	7814	45 (3)
C (6)	5730	9594	7292	38 (3)
C (7)	3795 (4)	8287 (3)	6065 (2)	43 (3)
C (8)	2821	7732	6093	56 (3)
C (9)	2699	7195	6616	56 (3)
C (10)	3553	7213	7113	52 (3)
C (11)	4528	7768	7085	43 (3)
C (12)	4649	8305	6562	35 (2)
C (13)	7286 (8)	8446 (7)	6600 (4)	82 (4)
C (14)	8028 (11)	8440 (9)	6115 (5)	122 (6)
C (15)	9224 (6)	8013 (5)	6041 (3)	40 (3)
C (16)	9508 (8)	8118 (6)	5340 (3)	60 (3)
C (17)	8851 (6)	8891 (5)	5144 (3)	42 (3)
O (1)	7857 (4)	8979 (3)	5593 (2)	35 (2)

Röntgenstrukturanalyse von 4b^[20]: Einkristall aus CHCl_3/n -Hexan: $0.1 \times 0.3 \times 0.3$ mm; Siemens Vierkreisdiffraktometer P4, Mo- K_{α} (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å). $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Br}_4\text{Fe}_2\text{O}_2\text{P}_2$, Molmasse 972.0, Raumgruppe *Pbca*, Gitterkonstanten $a = 1099.7(2)$, $b = 1605.7(3)$, $c = 2078.4(4)$ pm, $d_{\text{ber.}} = 1.759$ g/cm³, $V = 3670.0(12) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}-K_{\alpha}) = 5.262$ mm⁻¹, Meßbereich $2\Theta = 4-40^\circ$, Scan = ω ; Scangeschwindigkeit variabel ($10-30^\circ/\text{min}$ in ω); h, k, l : $-11 \rightarrow 11$, $-11 \rightarrow 11$, $-20 \rightarrow 20$, Gesamtzahl der Reflexe 11250, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ 3875, verfeinerte Parameter 286, Absorptionskorrektur empirisch (Ψ -Scan), max./min. Transmission 1.00/0.256. Die Lösung der Struktur gelang mittels einer Patterson-Synthese^[21]. Alle Atome (außer H) wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden geometrisch positioniert (Riding-model) und die Phenylringe als starre Gruppen behandelt. Max. und min. Restelektronendichte 0.42 bzw. -0.53 eÅ⁻³. Der *R*-Wert ergab sich zu 0.036 ($R_w = 0.044$). *S* = 0.92. Die Lageparameter von **4b** sind in Tab. 2 zusammengestellt. Wegen Fehlordnung ist der Temperaturfaktor von Atom C14 erhöht.

- [1] A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27–110.
- [2] E. Lindner, J. Dettinger, A. Möckel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 1519–1524.
- [3] E. Lindner, A. Möckel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1992**, *47*, 693–696.
- [4] E. Lindner, B. Karle, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1469–1473.
- [5] E. Lindner, A. Möckel, H. A. Mayer, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1363–1367.
- [6] E. Lindner, B. Karle, H. A. Mayer, G. M. McCann, A. Carvill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3107–3115.
- [7] E. Lindner, B. Karle, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 1108–1110.
- [8] E. Lindner, A. Möckel, H. A. Mayer, H. Kühbauch, R. Fawzi, M. Steimann, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [9] E. Lindner, H. Rothfuß, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 541–550.
- [10] [10a] G. Booth, J. Chatt, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2099–2106. — [10b] W. Haberditzl, *Magnetochemie*, Akademie Verlag, Berlin, **1968**, S. 150.
- [11] A. R. Jones, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, R. D. Rogers, *Organomet.* **1982**, *1*, 1721–1723.
- [12] L. Sacconi, M. Di Vaira, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 810–815.
- [13] E. Lindner, U. Schober, R. Fawzi, W. Hiller, U. Englert, P. Wegner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1621–1628.
- [14] P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229–266.
- [15] [15a] M. Poliakoff, E. Weitz, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 408–414. — [15b] T. Ziegler, V. Tschinke, L. Fan, A. D. Becke, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9177–9185.
- [16] [16a] L. Bellon, R. W. Taft, J. L. M. Abboud, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1166–1168. — [16b] R. Mateva, F. Fratev, M. Pavlova, *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 235–247.
- [17] E. Lindner, U. Schober, E. Glaser, H. Norz, P. Wegner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, *42*, 1527–1536.
- [18] J. F. Riehl, Y. Jean, O. Eisenstein, M. Pelissier, *Organomet.* **1992**, *11*, 729–737.
- [19] H. Rothfuß, Dissertation, Universität Tübingen, **1991**.
- [20] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56675, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [21] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, *SHELXTL-PC*.

[377/92]