

Übergangsmetallsubstituierte Acylphosphane und Phosphaalkene, XXI

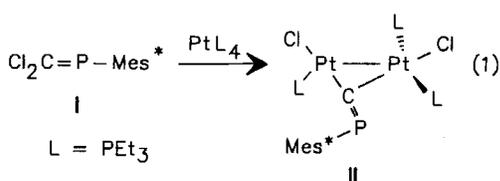
Isophosphaalkine als μ_3 -Liganden in ÜbergangsmetallkomplexenLothar Weber*, Iris Schumann, Hans-Georg Stammler^[2] und Beate Neumann^[2]Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld, Germany

Eingegangen am 24. Januar 1994

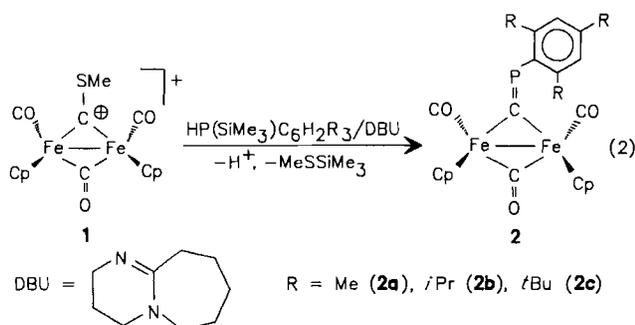
Key Words: Isophosphaalkynes / Transition metal complexes**Transition-Metal-Substituted Acylphosphanes and Phosphaalkenes, XXI^[1]. – Isophosphaalkynes as μ_3 -Ligands in Transition Metal Complexes**

Reaction of the μ -isophosphaalkyne complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\text{Fe}_2(\mu\text{-CPMes})$ (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) (**2a**) with [(Z)-Cyclooctene]Cr(CO)₅ or Fe₂(CO)₉ gives rise to the μ_3 -isophosphaalkyne complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\text{Fe}_2\{\mu\text{-CP}[\text{M}(\text{CO})_n]\text{Mes}\}$ **3a** [M(CO)_n = Cr(CO)₅] and **4a** [M(CO)_n = Fe(CO)₄]. Similarly $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\text{Fe}_2\{\mu\text{-CP}[\text{Cr}(\text{CO})_5]\text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3\text{-2,4,6}\}$ (**3d**) is obtained. The metal carbonyl

fragments are attached to **2** in a η^1 -fashion by the lone-pair at the phosphorus. In contrast to this the treatment of **2a** with (Ph₃P)₂Pt(η^2 -C₂H₄) affords complex **5a** in which **2a** serves as an η^3 -3e ligand towards the PtPPh₃ moiety. The molecular structures of **3a** and **5a** are determined by single-crystal X-ray analysis.



Im Gegensatz zu freien Isophosphaalkinen R–P=C, die sich der Synthese durch Umlagerung zu Phosphaalkinen R–C≡P entziehen^[3], wurde kürzlich über Übergangsmetallkomplexe von Isophosphaalkinen berichtet. Angelici et al. stellten den Zweikernkomplex **II** durch die oxidative Addition des (Dichlormethylen)phosphans MesP=CCL₂(**I**) an Pt(PEt₃)₄ dar^[4].

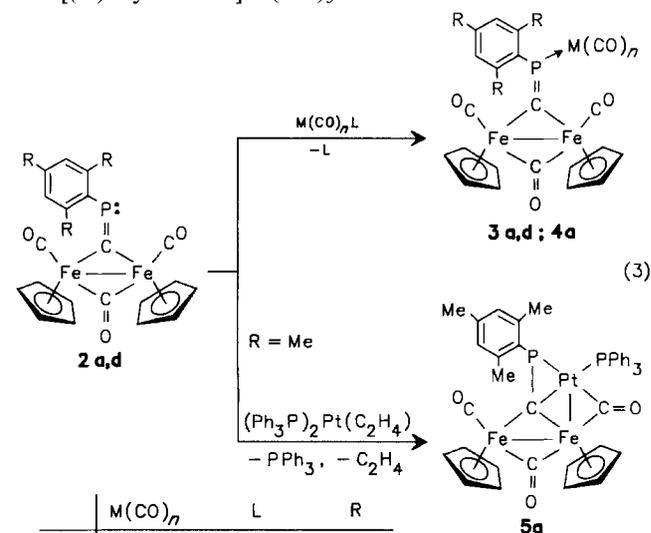


In unserer Arbeitsgruppe führte die Kondensation von Arylsilylphosphanen mit dem μ -Carbinkomplex **1** zu den μ -Isophosphaalkin-Komplexen **2a–c**^[5].

Wir haben uns nunmehr für die chemischen Eigenschaften der μ -Isophosphaalkin-Komplexe interessiert und diese mit substitutionslabilen Übergangsmetallkomplexen umgesetzt.

Ergebnisse

Die η^2 - μ_3 (C,P)-Isophosphaalkin-Komplexe **3a** und **4a** entstehen als schwarzbraune mikrokristalline Feststoffe bei der Reaktion äquimolarer Mengen von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}=\text{P}-\text{Mes})$ (**2a**) (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) und [(Z)-Cycloocten]Cr(CO)₅^[6] bzw. Fe₂(CO)₉^[7]. In ähnlicher Weise bildet sich **3d** aus frisch hergestelltem, thermolabilem $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{Fe}_2(\eta\text{-CO})[\mu\text{-C}=\text{PC}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3\text{-2,4,6}]$ (**2d**) und [(Z)-Cycloocten]Cr(CO)₅.



	M(CO) _n	L	R
3a	Cr(CO) ₅	(Z)-C ₈ H ₁₄	Me
3d	Cr(CO) ₅	(Z)-C ₈ H ₁₄	CF ₃
4a	Fe(CO) ₄	Fe(CO) ₅	Me

Die zusätzliche Komplexierung eines M(CO)_n-Fragments an das Phosphoratom des μ -Isophosphaalkin-Liganden

in **2a,d** führt zur für η^1 -Phosphaalken-Komplexe typischen Hochfeldverschiebung des ^{31}P -Signals ($\Delta\delta^{31}\text{P} = 25.0 - 74.3$). Das ^{13}C -NMR-Signal für das Kohlenstoffatom oder P=C-Bindung in **2a** ($\delta = 345.8$, d, $^1J_{\text{PC}} = 93$ Hz) wird bei der Koordination an den $\text{Cr}(\text{CO})_5$ oder den $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Baustein um $\Delta\delta = 9.5$ bzw. 20.1 abgeschirmt. Der $^1J_{\text{PC}}$ -Wert wird dabei auf 39 bzw. 16 Hz reduziert. Auch die Resonanzen der beiden terminalen und des μ -CO-Liganden erfahren beim Übergang **2** \rightarrow **3, 4** geringfügige Hochfeldverschiebungen. Dies kann mit einer Verminderung der Elektronendichte im $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})]$ -Fragment gedeutet werden. Im Einklang hiermit beobachtete man die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen dieses Bausteins in den IR-Spektren von **3a** und **4a** bei höheren Wellenzahlen als in **2a** (1998 vs. 1962 m, 1796 s, $\Delta\nu = 4-13 \text{ cm}^{-1}$). In den Spektren von **3a** und **3d** werden intensive Banden bei 2059, 1936 bzw. 2066 und 1939 cm^{-1} den $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe mit lokaler C_{4v} -Symmetrie zugeordnet. In **4a** wird die axiale Koordination des P-Atoms von **2a** an das $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment durch drei starke $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2042, 1940 und 1928 cm^{-1} wahrscheinlich gemacht.

Das bei der Umsetzung von **2a** mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)^{[8]}$ erhaltene schwarze kristalline Produkt **5a** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zwei Dubletts bei $\delta = 129.9$ und 44.15 ($^2J_{\text{PP}} = 9.8$ Hz) für die P-Atome des Isophosphaalkins und des PPh_3 -Liganden. Die deutlich stärkere Koordinationsverschiebung $\Delta\delta = 125.6$ und die vergleichsweise kleine $^1J_{\text{PPt}}$ -Kopplung von 63 Hz zu den ^{195}Pt -Satelliten deutet auf eine π -Wechselwirkung des Metalls mit der P=C-Einheit hin. Dagegen beträgt die Kopplung $^1J_{\text{PPt}}$ zum σ -gebundenem PPh_3 -Liganden 5483 Hz. In Übereinstimmung damit wird im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Doppeldublett bei $\delta = -4018$ ($^1J_{\text{PPt}} = 5488$, 63 Hz) beobachtet. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum läßt sich das Signal für das Methylenphosphan-Fragment nicht mehr lokalisieren. Ein Dublett bei $\delta = 246.1$ ($^2J_{\text{PC}} = 17$ Hz) ordnen wir dem die Atome Fe und Pt verbrückendem CO-Liganden zu. Die Resonanzen der μ -CO(Fe-Fe)-Brücke ($\delta = 271.4$ s) und des terminalen CO-Liganden ($\delta = 211.9$ s) sind relativ zu **2a** geringfügig zu tiefem Feld verschoben und deuten auf einen Elektronentransfer vom Pt auf den $[\text{Cp}_2(\text{CO})(\mu\text{-CO})(\text{CPMe})\text{Fe}_2]$ -Teil des Moleküls hin. Dies spiegelt sich auch in den langwelligen Verschiebungen der $\nu(\text{CO})$ -Banden in **5a** relativ zu **2a** wider [$\nu(\text{CO})_{\text{term}} = 1963$, $\mu(\text{CO})\text{Fe-Fe} = 1769$, $\mu(\text{CO})\text{Pt-Fe} = 1811 \text{ cm}^{-1}$].

Röntgenstrukturanalyse von **3a**

Die Röntgenstrukturanalyse von **3a** (Abb.1) bestätigt die aus den Spektren gezogenen Schlüsse und zeigt einen Pentacarbonylchrom-Komplex, an dessen verbliebene Koordinationsstelle das Molekül **2a** über das freie Elektronenpaar am Phosphor gebunden ist [$\text{Cr-P} = 2.412(8) \text{ \AA}$]. Dieser Abstand ist kürzer als die Summe der Kovalenzradien von Cr(0) (1.48 \AA)^[9] und P (1.02 \AA)^[10] und mit den Cr-P-Abständen in (Menthyl-P=P-Menthyl)[$\text{Cr}(\text{CO})_5$]₂ vergleichbar [$2.403(2)$, $2.412(2) \text{ \AA}$]^[11]. Das Molekül **2a** wird durch den $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Baustein nur geringfügig in seiner Geometrie beeinflusst. Die gemessenen Abstände und Winkel sind jedoch

wegen der großen Standardabweichungen in **2a** und **3a** nur bedingt auswertbar. Es fällt auf, daß alle Bindungen in der $\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CPMe})$ -Einheit verkürzt sind [z.B. Fe(1)-Fe(2) von $2.527(5) \text{ \AA}$ in **2a** auf $2.500(6) \text{ \AA}$ in **3a** und P(1)-C(15) von $1.683(17)$ auf $1.632(21) \text{ \AA}$]. Die unsymmetrische Verbrückung beider Fe-Atome durch den Isophosphaalkin-Liganden und die μ -CO-Gruppe bleibt bei der Koordination von **2a** an $\text{Cr}(\text{CO})_5$ bestehen. C(15) und P(1) sind trigonal-planar koordiniert. Die exocyclischen Winkel Fe(1)-C(15)-P(1) [$139.0(13)^\circ$] und Fe(2)-C(15)-P(1) [$140.3(14)^\circ$] in **3a** sind gleich groß während sie sich in **2a** deutlich unterscheiden [$147.2(10)$ bzw. $129.7(9)^\circ$]. Der Winkel C(1)-P(1)-C(15) hat bei der Komplexierung eine leichte Aufweitung von $104.5(7)$ auf $109.1(11)^\circ$ erfahren.

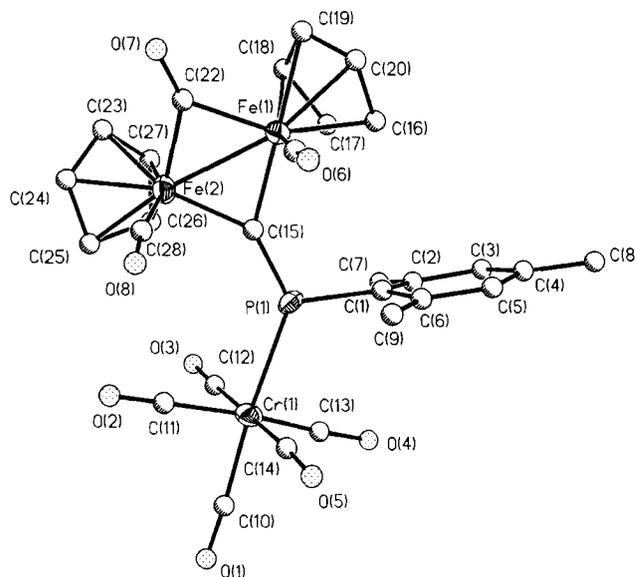


Abb. 1. Molekülstruktur von **3a** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Fe(1)-Fe(2) 2.500(6), Fe(1)-C(15) 1.958(21), Fe(1)-C(22) 1.953(26), Fe(2)-C(15) 1.908(21), Fe(2)-C(22) 1.912(25), Fe(1)-C(21) 1.749(22), Fe(2)-C(28) 1.760(26), P(1)-C(15) 1.632(21), P(1)-C(1) 1.836(23), P(1)-Cr(1) 2.412(8), Cr(1)-C(10) 1.886(29), Cr(1)-C(1) 1.898(29), Cr(1)-C(12) 1.902(29), Cr(1)-C(13) 1.730(29), Cr(1)-C(14) 1.845(28); Fe(1)-C(15)-Fe(2) $80.6(8)$, Fe(1)-C(22)-Fe(2) $80.6(10)$, Fe(1)-C(15)-P(1) $139.0(13)$, Fe(2)-C(15)-P(1) $140.3(14)$, C(1)-P(1)-C(15) $109.1(11)$, Cr(1)-P(1)-C(15) $132.7(9)$, Cr(1)-P(1)-C(1) $118.1(7)$

Röntgenstrukturanalyse von **5a**

Die Molekülstruktur von **5a** (Abb.2) zeigt das Bild eines Dimetallophosphaalkens (oder eines μ -Isophosphaalkin-Komplexes), das gegenüber dem $\text{Pt}(\text{PPh}_3)$ -Fragment als η^3 -Ligand auftritt. Dabei ist das Molekülgerüst von **2a** weitgehend intakt geblieben.

Die trigonal-planar konfigurierte Donorfunktion C(12) des Isophosphaalkins (Winkelsumme 359.2°) verbrückt symmetrisch beide Eisenatome [Fe(1)-C(12) = $1.915(9)$, Fe(2)-C(12) = $1.918(10) \text{ \AA}$]. Die Fe-Fe-Bindung [$2.518(4) \text{ \AA}$] erfährt dabei gegenüber jener in **2a** [$2.527(5) \text{ \AA}$] keine Veränderung. Auf Grund der π -Koordination zum Platinatom ist die P=C-Bindung auf $1.737(10) \text{ \AA}$ aufgeweitet. Im Komplex $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}[\eta^2\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{CH-P=C(SiMe}_3)_2]$ be-

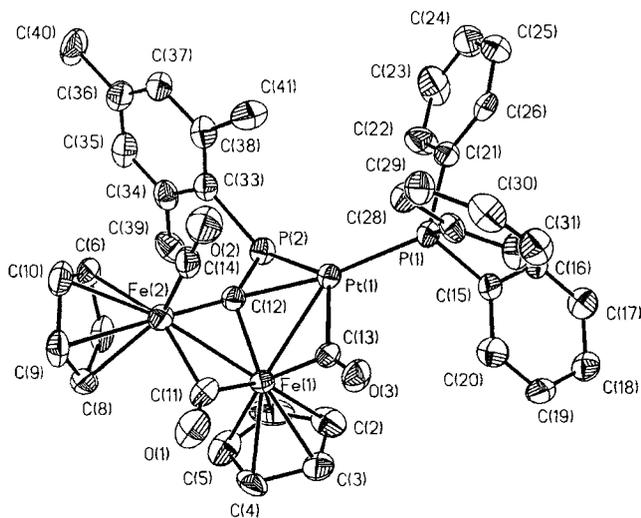
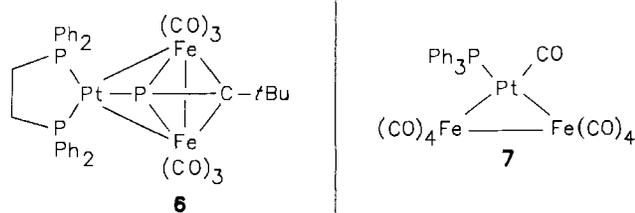


Abb. 2. Molekülstruktur von **5a** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt(1)–Fe(1) 2.577(2), Pt(1)–P(1) 2.240(2), Pt(1)–P(2) 2.471(2), Pt(1)–C(12) 2.162(9), Pt(1)–C(13) 1.997(2), Fe(1)–C(13) 1.951(9), Fe(1)–Fe(2) 2.518(4), Fe(1)–C(11) 1.879(10), Fe(1)–C(12) 1.915(9), Fe(2)–C(11) 1.952(9), Fe(2)–C(12) 1.918(10), Fe(2)–C(14) 1.764(10), P(2)–C(12) 1.737(10), P(2)–C(33) 1.862(10); Fe(1)–C(12)–Fe(2) 82.1(4), Fe(2)–C(12)–P(2) 146.5(5), Fe(1)–C(12)–P(2) 130.6(5), C(12)–P(2)–C(33) 105.9(4), Pt(1)–P(2)–C(12) 58.8(3), Pt(1)–Fe(1)–C(12) 55.2(2), Fe(1)–C(12)–Pt(1) 78.1(3), Fe(1)–Pt(1)–C(12) 46.7(2), P(2)–C(12)–Pt(1) 77.8(4), P(2)–Pt(1)–C(12) 43.4(2), P(1)–Pt(1)–P(2) 127.31(9), P(1)–Pt(1)–C(12) 169.3(2), P(1)–Pt(1)–Fe(1) 143.73(7), Pt(1)–P(2)–C(33) 127.7(3)

trägt der η^2 -PC-Abstand 1.773(8) Å^[12], während in (Bipyridyl)Ni(η^2 -MesP=CPh₂) 1.832(6) Å gemessen werden^[13]. Dabei ist das Platinatom über eine Pt–C-Bindung von 2.162(9) Å und eine relativ lange Pt–P(2)-Bindung [2.471(2) Å] mit dem P=C-Baustein verknüpft. Der Pt–P(2)-Abstand ist länger als jener in der Pt(η^2 -P=P)-Einheit von (Ph₃P)₂Pt[η^2 -Cp*(CO)₂Fe–P=P–Mes*] (2.374(2) und 2.400(3) Å)^[14]. Zum Vergleich dazu ist die Bindung des Metalls zum PPh₃-Liganden mit 2.240(2) Å deutlich kürzer. Desweiteren ist das Pt-Atom mit dem Atom Fe(1) verknüpft. Der Fe(1)–Pt-Abstand beträgt dabei 2.577(2) Å. Dieser Abstand ist kürzer als die Pt–Fe-Kontakte in **6** [2.671(1), 2.669(1) Å]^[15], aber gut vergleichbar mit jenen in Fe₂Pt(CO)₉(PPh₃) (**7**) [2.530(5), 2.597(5) Å]^[16]. In Fe–Pt-Clustern fallen Fe–Pt-Bindungen in den Bereich von 2.530 bis 2.912 Å (av 2.632 Å)^[17].



Die Ebene durch die Atome Fe(1), C(12) und P(2) schließt mit der Ebene durch P(2), Pt(1) und Fe(1) einen Interplanarwinkel von 99.6° ein. Dies wäre im Einklang mit der Beschreibung von **5a** als einem Pt(PPh₃)-Komplex von **2a**, wobei **2a** als 1-Ferra-3-phosphaallyl-Ligand fungiert.

Die Torsionswinkel Fe(1)–C(12)–P(2)–C(33) und Cp*–Fe(1)–C(12)–P(2) betragen dabei 172.7 bzw. –49.9° [Cp* bezeichnet die Mitte des C₅H₅-Liganden an Fe(1)]. Die Pt–Fe-Bindung ist von einer unsymmetrischen CO-Brücke überspannt [Pt(1)–C(13) = 1.997(2), Fe(1)–C(13) = 1.951(9) Å], wodurch das Pt-Atom formal 16 VE erhält. Das Skelett aus den Atomen Pt(1), P(2), C(12) und Fe(1) kann alternativ mittels der Wade-Mingos-Regeln als *arachno*-Cluster beschrieben werden^[18]. Die Abzählung der Cluster-Valenzelektronen führt hierbei jedoch nur zu 40 statt zu den theoretisch erwarteten 42 VE. Dies ist damit zu begründen, daß die Wade-Mingos-Regeln streng nur für jene Metalle gelten, die eine 18-VE-Schale anstreben. Das Pt-Atom ist hier wie im Edukt (PPh₃)₂Pt(η^2 -C₂H₄), jedoch mit 16 VE zu beschreiben. Im übrigen läßt die Struktur erkennen, daß am Platin kein Platz für einen zweiten PPh₃-Liganden ist, und das Metall sich daher durch Clusterbildung koordinativ absättigen muß.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *BASF-Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, in dankenswerter Weise unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe und die Aufnahme der Spektren erfolgten unter N₂ in N₂-gesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln. – [(η^5 -C₅H₅)₂(CO)₂(μ -CO)(μ -CSMe)Fe₂]SO₃CF₃^[19], (η^5 -C₅H₅)₂(CO)₂(μ -CO)(μ -CPMe)Fe₂^[5], 2,4,6-(F₃C)₃C₆H₂PH₂^[20], Fe₂(CO)₉^[7], [(Z)-C₈H₁₄]Cr(CO)₅^[6] und (PPh₃)₂Pt(η^2 -C₂H₄)^[8] wurden nach Literaturangaben hergestellt. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), NEt₃ und Me₃SiO₃SCF₃ wurden käuflich erworben. – IR: Perkin-Elmer 580. – ¹H-, ¹³C-, ³¹P- und ¹⁹⁵Pt-NMR: Bruker AM 400. – MS: MAT 311A. – UV/Vis: modifiziertes Omega-UV/Vis-Spektrometer. – Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium H. Kolbe, Mülheim/Ruhr.

Darstellung von 2,4,6-(F₃C)₃C₆H₂P(H)SiMe₃: In Anlehnung an die Synthese von Organosilylphosphanen aus Organophosphanen und Me₃SiO₃SCF₃ nach Uhlig et al.^[21] wurde 2,4,6-(F₃C)₃C₆H₂P(H)SiMe₃ aus 2,4,6-(F₃C)₃C₆H₂PH₂ mit 85% Ausbeute erhalten und ohne weitere Reinigung umgesetzt. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = –0.03 (d, ³J_{PH} = 4.6 Hz, 9H, SiMe₃), 3.88 (dsept, ¹J_{PH} = 220.0, ⁵J_{FH} = 5.8 Hz, PH), 7.84 (s, 2H, *m*-H). – ³¹P{¹H}-NMR (Et₂O): δ = –130.8 (sept, ⁴J_{PF} = 0.7 Hz). – ³¹P-NMR (Et₂O): δ = –130.7 (br, d, ¹J_{PH} = 217.0 Hz).

*Darstellung von (η^5 -C₅H₅)₂(CO)₂(μ -CO)Fe₂(μ -C=P[Cr(CO)₃]C₆H₂Me₃-2,4,6) (**3a**)*: Zu einer Lösung von 0.20 g (0.41 mmol) **2a** in 10 ml Benzol gibt man bei 20°C 0.12 g (0.41 mmol [(Z)-Cycloocten]Cr(CO)₅ und läßt 3 h rühren. Dann wird zur Trockene eingedunstet, der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen und die Lösung über wasserfreies Na₂SO₄ filtriert. Das Filtrat wird auf 5 ml konzentriert, mit 5 ml *n*-Hexan überschichtet und bei –30°C verwahrt. In ca. 12 h bildet sich schwarzbraunes kristallines **3a** (0.21 g, 75%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2059 st cm^{–1} [v(CO)], 2001 st [v(CO)], 1982 st [v(CO)], 1966 st [v(CO)], 1930 st [v(CO)], 1799 st [v(CO)], 1601 s, 1421 s, 1375 s, 1062 s, 832 m, 670 st, 654 st, 615 m, 576 m, 554 m, 532 m, 501 m, 460 m, 433 m; – (CH₂Cl₂): v(CO) = 2059 st cm^{–1}, 2007 st, 1974 m, 1936 st, 1807 m. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 20°C): δ = 2.36 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.56 (s, 3H, *o*-CH₃), 2.87 (s, 3H, *o*-CH₃), 4.47 (s, 5H, C₅H₅), 5.08 (s, 5H, C₅H₅), 7.03 (s, 1H, *m*-H), 7.08 (s, 1H, *m*-H). – ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂,

–50°C): $\delta = 21.0$ (s, *p*-CH₃), 22.7 (s, *o*-CH₃), 23.2 (s, *o*-CH₃), 88.2 (s, C₅H₅), 89.2 (s, C₅H₅), 127.7 (s, *m*-C), 128.9 (s, *m*-C), 138.6 (s, *o*-C), 138.9 (s, *p*-C), 143.3 (s, br, *i*-C), 209.2 (s, CO), 210.0 (s, CO), 216.5 [d, ²J_{PC} = 16 Hz, Cr(CO)_{aq}], 223.6 [s, Cr(CO)_{ax}], 266.0 (s, μ -CO), 336.3 (d, ¹J_{PC} = 39 Hz, C=P). – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 20°C): $\delta = 218.8$ s. – UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 250 nm (4.8), 350 (4.2), 438 (3.4). – MS (EI/70 eV), *m/z* (%): 680 (3) [M⁺], 652 (1) [M⁺ – CO], 624 (1) [M⁺ – 2 CO], 596 (1) [M⁺ – 3 CO], 568 (2) [M⁺ – 4 CO], 540 (3) [M⁺ – 5 CO], 488 (10) [M⁺ – Cr(CO)₅], 460 (16) [M⁺ – Cr(CO)₅ – CO], 432 (6) [M⁺ – Cr(CO)₅ – 2 CO], 404 (32) [M⁺ – Cr(CO)₅ – 3 CO], 338 (40) [M⁺ – Cr(CO)₅ – 3 CO – C₅H₆], 282 (31) [C₅H₅FeCPMes⁺ – H], 28 (100) [CO⁺]. – C₂₈H₂₁CrFe₂O₈P (680.1): ber. C 49.45, H 3.11, Fe 16.42; gef. C 49.36, H 3.11, Fe 16.32.

Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\text{Fe}_2\{\mu_3\text{-C}=\text{P}[\text{Cr}(\text{CO})_5]\text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_{3-2,4,6}\}$ (3d): Thermolabiles **2d** wird analog zur Darstellung von **2a** aus 0.48 g (0.90 mmol) **1**, 0.35 g (0.90 mmol) 2,4,6-(F₃C)₃C₆H₂P(H)SiMe₃ und 0.14 g (0.90 mmol) DBU in 35 ml Acetonitril hergestellt. Nach chromatographischer Aufarbeitung wird das erhaltene thermolabile Rohprodukt, das aus einem 1:1-Isomerenmischungs von **2d** besteht [$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\} = 200$ m, 228 m], in 10 ml Benzol aufgenommen und die Lösung mit 0.27 g (0.90 mmol) [(Z)-Cycloocten]Cr(CO)₅ versetzt. Nach 2stdg. Rühren bei 20°C wird zur Trockene eingedunstet, der Rückstand in Toluol aufgenommen und die Lösung über Na₂SO₄ filtriert. Kristallisieren der auf 10 ml konzentrierten Lösung bei –70°C liefert 0.15 g (20%) schwarzbraunes **3d**. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2963$ m cm^{–1}, 2066 st [v(CO)], 2019 st [v(CO)], 2006 st [v(CO)], 1986 Sch [v(CO)], 1940 st, br [v(CO)], 1815 st [v(CO)], 1289 st, 1281 st, 1263 st, 1195 st, 1147 st, 1084 st, 1020 st, 861 m, 803 m, 703 m, 685 m, 669 st, 653 st, 575 s, 461 s; – (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO}) = 2066$ st cm^{–1}, 2017 st, 1984 m, 1939 st, br, 1815 m. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 4.45$ (s, 5H, C₅H₅), 5.11 (s, 5H, C₅H₅), 8.39 (s, 2H, *m*-H). – ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 85.0$ (s, C₅H₅), 87.0 (s, C₅H₅), 119.6 (q, ¹J_{CF} = 273 Hz, *p*-CF₃), 120.3 (q, ¹J_{CF} = 276 Hz, *o*-CF₃), 120.6 (q, ¹J_{CF} = 276 Hz, *o*-CF₃), 124.7 (s, *m*-C), 126.3 (s, *m*-C), 129.0 (q, ²J_{CF} = 35 Hz, *p*-C), 131.2 (q, ²J_{CF} = 33 Hz, *o*-C), 143.0 (d, ¹J_{PC} = 39 Hz, *i*-C), 204.4 (d, ³J_{PC} = 6 Hz, CO), 206.2 (d, ³J_{PC} = 5 Hz, CO), 212.7 [d, ²J_{PC} = 16 Hz, Cr(CO)_{aq}], 220.2 [d, ²J_{PC} = 4 Hz, Cr(CO)_{ax}], 259.6 (s, μ -CO), 339.0 (d, ¹J_{PC} = 37 Hz, C=P). – ¹⁹F{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = -63.0$ (s, 3F, *p*-CF₃), –53.8 (d, ⁴J_{PF} = 7 Hz, 3F, *o*-CF₃), –53.4 (d, ⁴J_{PF} = 11 Hz, 3F, *o*-CF₃). – ³¹P{¹H}-NMR (C₆H₆): $\delta = 203.0$ m. – UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 238 nm (4.6), 336 (4.1), 444 (3.3), 518 (3.1). – MS (EI/70 eV), *m/z* (%): 786 (1) [M⁺ – 2 CO], 650 (4) [M⁺ – Cr(CO)₅], 622 (9) [M⁺ – Cr(CO)₅ – CO], 566 (13) [M⁺ – Cr(CO)₅ – 3 CO], 28 (100) [CO⁺]. – C₂₈H₁₂CrF₉Fe₂O₈P (842.05): ber. C 39.94, H 1.44, Fe 13.26; gef. C 39.78, H 1.55, Fe 13.38.

Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\text{Fe}_2\{\mu_3\text{-C}=\text{P}[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6}\}$ (4a): Die Lösung von 0.19 g (0.39 mmol) **2a** in 30 ml Benzol wird bei 20°C mit 0.14 g (0.39 mmol) Fe₂(CO)₉ versetzt und 2 h gerührt. Es wird wie unter **3a** aufgearbeitet, wobei man 0.17 g (50%) braunes mikrokristallines **4a** erhält. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3133$ m cm^{–1}, 2922 m, 2040 st [v(CO)], 2002 st [v(CO)], 1973 st [v(CO)], 1962 st [v(CO)], 1938 st [v(CO)], 1921 st [v(CO)], 1796 st [v(CO)], 1603 m, 1421 m, 1376 m, 1091 m, 1014 m, 942 m, 647 m, 626 st, 575 m, 554 m, 525 m, 500 m, 436 m; – (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO}) = 2042$ st cm^{–1}, 2009 st, 1966 st, 1940 st, 1928 st, 1809 st. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂, –50°C): $\delta = 2.34$ (s, 3H, *p*-CH₃), 2.44 (s, 3H, *o*-CH₃), 2.83 (s, 3H, *o*-CH₃), 4.51 (s, 5H, C₅H₅), 5.14 (s, 5H, C₅H₅), 7.02 (s, 1H, *m*-H), 7.04 (s, 1H, *m*-H). – ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, –50°C): $\delta = 21.1$ (s, *p*-CH₃), 22.4 (d, ³J_{PC} = 7 Hz, *o*-CH₃), 23.4 (d, ³J_{PC} = 6 Hz, *o*-CH₃), 88.4 (s, C₅H₅), 89.1 (s, C₅H₅), 128.0 (m,

m-C), 128.7 (m, *m*-C), 138.5 (s, *p*-C), 139.7 (s, *o*-C), 142.0 (d, ¹J_{PC} = 25 Hz, *i*-C), 208.9 (s, CO), 209.4 (s, CO), 214.5 [s, Fe(CO)₄], 214.7 [s, Fe(CO)₄], 264.9 (s, μ -CO), 325.7 (d, ¹J_{PC} = 16 Hz, C=P). – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 181.2$ s. – UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 246 nm (4.6), 330 (4.2), 504 (3.1). – MS (EI/70 eV), *m/z* (%): 656 (1) [M⁺], 572 (2) [M⁺ – 3 CO], 544 (2) [M⁺ – 4 CO], 488 (3) [M⁺ – Fe(CO)₄], 460 (6) [M⁺ – Fe(CO)₄ – CO], 404 (6) [M⁺ – Fe(CO)₄ – 2 CO], 338 (11) [M⁺ – Fe(CO)₄ – 2 CO – C₅H₆], 282 (21) [M⁺ – Fe(CO)₄ – 2 CO – C₅H₆ – Fe], 186 (43) [Fe(C₅H₅)₂⁺], 121 (54) [C₅H₅Fe⁺], 28 (100) [CO⁺]. – C₂₇H₂₁Fe₃O₇P (656.0): ber. C 49.44, H 3.23, Fe 25.59; gef. C 49.55, H 3.22, Fe 25.39.

Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\mu\text{-CO})_2\text{Fe}_2\{\mu_3\text{-CP}[\text{Pt}(\text{PPh}_3)]\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6}\}$ (5a): Eine Lösung von 0.22 g (0.45 mmol) **2a** und 0.34 g (0.45 mmol) (Ph₃P)₂Pt($\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$) in 10 ml Benzol wird bei 20°C 3 h gerührt. Es wird zur Trockene eingedunstet, der schwarze Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und die Lösung über Na₂SO₄ filtriert. Das auf 5 ml konzentrierte Filtrat überschichtet man mit 5 ml *n*-Pentan. Bei 4°C fällt in ca. 12 h **5a** als mikrokristalliner Feststoff aus (0.25 g, 59%). Einkristalle von **5a** werden durch Diffusion von Cyclopentan in die CH₂Cl₂-Lösung von **5a** bei Raumtemp. erhalten. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3056$ m cm^{–1}, 2966 s, 2915 s, 1951 st [v(CO)], 1813 [v(CO)], 1773 st [v(CO)], 1600 s, 1480 s, 1434 st, 1096 m, 958 m, 856 m, 828 m, 746 m, 695 st, 668 m, 603 m, 584 s, 530 st, 515 st, 426 m; – (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO}) = 1963$ st cm^{–1}, 1811 st, 1769 m. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂, –50°C): $\delta = 1.64$ (s, 3H, *p*-CH₃), 2.26 (s, H, *o*-CH₃), 3.29 (s, 3H, *o*-CH₃), 4.42 (s, 5H, C₅H₅), 4.62 (s, 5H, C₅H₅), 6.72 (s, 1H, *m*-H-Aryl), 7.08 (s, 1H, *m*-H-Aryl), 7.32 (m, 15H, PPh₃). – ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, –50°C): $\delta = 20.8$ (s, *p*-CH₃), 22.2 (s, *o*-CH₃), 24.4 (d, ³J_{PC} = 22 Hz, *o*-CH₃), 87.2 (s, C₅H₅), 87.6 (s, C₅H₅), 128.0 (d, ³J_{PC} = 10 Hz, *m*-C-Aryl), 129.5 (s, *m*-C-Aryl), 129.9 (s, *p*-C-Ph), 133.5 (d, ²J_{PC} = 13 Hz, *o*-C-Ph), 137.2 (s, *i*-C-Ph), 139.2 (s, *p*-C-Aryl), 140.8 (s, *o*-C-Aryl), 141.5 (s, *o*-C-Aryl), 143.7 (d, ²J_{PC} = 21 Hz, *i*-C-Aryl), 211.9 (s, FeCO), 246.1 [d, ²J_{PC} = 17 Hz, μ -CO(Pt–Fe)], 271.4 [s, μ -CO(Fe–Fe)]. – ³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 44.05$ (d, ²J_{PP} = 9.8, ¹J_{PPt} = 5483 Hz, PPh₃), 129.90 (d, ²J_{PP} = 9.8, ¹J_{PPt} = 63 Hz, C=P). – ¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = -4018$ (dd, ¹J_{PPt} = 5488, 63 Hz). – MS (FD), *m/z* (%): 944 (100) [M⁺ – H]. – C₄₁H₃₆Fe₂O₃P₂Pt (945.5): ber. C 52.08, H 3.84, Fe 11.81; gef. C 51.15, H 3.79, Fe 10.57.

Röntgenstrukturanalyse von **3a**^[22]: Ein aus Toluol/*n*-Hexan bei –30°C gezüchteter Kristall der Dimension 0.5 × 0.8 × 1.0 mm wurde bei 173 K vermessen. Die Zelldimensionen ergaben sich aus 30 verfeinerten Reflexpositionen (6° ≤ 2 Θ ≤ 30°): *a* = 9.407(4), *b* = 14.325(8), *c* = 20.538(9) Å, *V* = 2768(2) Å³, *Z* = 4, *d*_{ber} = 1.632 g cm^{–3}, $\mu = 1.516$ mm^{–1}, orthorhombisch, Raumgruppe *P*2₁2₁, ω -Scan-Datensammlung von 2928 Intensitäten, 2824 unabhängige (2 $\Theta_{\text{max}} = 50^\circ$), davon 1430 beobachtet [*F*_o > 4.0 σ (*F*)]. Keine Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung von 182 Parametern mit SHELXTL PLUS (VMS), berechnete Wasserstoff-Atomlage und *U*_{iso} = 0.08, *R* = 0.104, *R*_w = 0.074, *w*^{–1} = $\sigma^2(F)$, maximale Restelektronendichte 1.33 e Å^{–3}.

Röntgenstrukturanalyse von **5a**^[22]: Ein aus CH₂Cl₂/*c*-C₅H₁₀ bei Raumtemp. gezüchteter Kristall der Dimension 0.60 × 0.30 × 0.25 mm wurde bei 173 K vermessen. Die Zelldimensionen ergaben sich aus 20 verfeinerten Reflexpositionen (4° ≤ 2 Θ ≤ 25°): *a* = 10.234(2), *b* = 9.1200(10), *c* = 38.364(10) Å, $\beta = 92.93(2)^\circ$, *V* = 3576.0(12) Å³, *Z* = 4, *d*_{ber} = 1.756 g cm^{–3}, $\mu = 4.831$ mm^{–1}, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c*, ω -Scan-Datensammlung von 8681 Intensitäten, 8227 unabhängige (2 $\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$), davon 5834 beobachtet. Semiempirische Absorptionskorrektur von Ψ -scans, Strukturlo-

sung mit Direkten Methoden und Verfeinerung von 448 Parametern mit SHELXS-93, $R_1 = 0.0548$ für 5834 Reflexe mit $F_\sigma > 2\sigma(F_\sigma)$, $wR_2 = 0.200$ basierend auf F^2 für alle Daten, maximale Restelektronendichte 2.4 \AA^{-3} .

- [1] XX. Mitteilung: L. Weber, A. Rühlicke, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] Röntgenstrukturanalysen.
- [3] [3a] S. J. Goede, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2677–2684. – [3b] M. Yoshifuji, T. Niitsu, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1988**, 1733–1734. – [3c] L. N. Markovskii, G. N. Koidan, A. P. Marchenko, V. D. Romanenko, M. I. Povolotskii, A. M. Pinchuk, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *59*, 2133.
- [4] H. Jun, V. G. Young, Jr., R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9379–9380.
- [5] L. Weber, I. Schumann, T. Schmidt, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1759–1764.
- [6] F.-W. Grevels, V. Skibbe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 681–683.
- [7] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Enke-Verlag Stuttgart, **1981**, Bd.3, S. 1827–1828.
- [8] U. Nagel, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1998–1999.
- [9] F. A. Cotton, D. C. Richardson, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1851.
- [10] Halber P=P-Bindungsabstand, gemittelt aus 14 *trans*-Diphosphenen, siehe L. Weber, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839–1906.
- [11] A. M. Hinke, A. Hinke, W. Kuchen, W. Hönle, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1986**, *41*, 629–639.
- [12] A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H. M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7015–7020.
- [13] T. A. van der Knaap, C. W. Jenneskens, H. J. Meeuwissen, F. Bickelhaupt, D. Walther, E. Dinjus, E. Uhlig, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, C33–C36.
- [14] L. Weber, I. Schumann, H.-G. Stammler, B. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 175–183.
- [15] S. I. Al-Resayes, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 457–472.
- [16] R. Mason, J. A. Zubieta, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *66*, 289–294.
- [17] Übersicht: L. J. Farrugia, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 301–391.
- [18] [18a] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1. – [18b] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311.
- [19] M. H. Quick, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1123–1130.
- [20] M. Scholz, H. W. Roesky, D. Stalke, K. Keller, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 73–85.
- [21] W. Uhlig, A. Tzschach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *576*, 281–283.
- [22] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58233, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[26/94]