

Journal of Organometallic Chemistry, 435 (1992) 123–132
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22706

P_4 -Liganden mit maximaler Elektronendonorfähigkeit II *. $[(Fe(CO)_4(\mu-P_2))_2\{\mu-Fe_2(CO)_6\}_2]$ —ein Komplex mit einer ungewöhnlich stabilisierten P_4 -Einheit

Manfred Scheer, Manfred Dargatz, Karla Schenzel

*Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg 16,
 O-4050 Halle / Saale (Deutschland)*

und Peter G. Jones

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
 Hagenring 30, W-3300 Braunschweig (Deutschland)*

(Eingegangen den 12. Februar 1992)

Abstract

The reaction of white phosphorus with $Fe_2(CO)_9$ in refluxing benzene affords $[(Fe(CO)_4(\mu-P_2))_2\{\mu-Fe_2(CO)_6\}_2]$ (1). The structure of 1 was determined by X-ray crystallography; space group $P2_1/c$, a 1718.3(6), b 1038.3(3), c 2016.8(5) pm, β 115.87(2)° at $-95^\circ C$. The asymmetric unit consists of two half-molecules, the other halves of which are generated by crystallographic inversion. A rectangular P_4 unit is bridged by $[Fe(CO)_4]$ groups on its shorter sides ($d(PP) = 213.0(3), 212.4(4)$ pm) whereas the longer sides are bridged by $[Fe_2(CO)_6]$ groups ($d(PP) = 260.3(3), 260.3(4)$ pm). The four phosphorus atoms and the iron atoms of the $[Fe(CO)_4]$ groups form a plane, to which the $[Fe_2(CO)_6]$ groups are orthogonal. In an uncommon bonding mode the P_4 ligands provide 16 electrons for the cluster.

Zusammenfassung

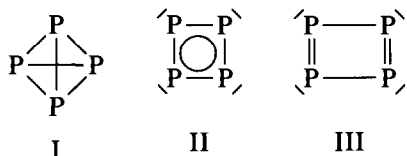
Die Reaktion von weißem Phosphor mit $Fe_2(CO)_9$ in siedendem Benzol führt zur Bildung von $[(Fe(CO)_4(\mu-P_2))_2\{\mu-Fe_2(CO)_6\}_2]$ (1). Die Strukturbestimmung von 1 erfolgt durch die Kristallstrukturanalyse; Raumgruppe $P2_1/c$ mit a 1718.3(6), b 1038.3(3), c 2016.8(5) pm, β 115.87(2)° bei $-95^\circ C$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei halbe Moleküle, deren andere Hälfte durch kristallografische Inversion ergänzt wurde. Eine rechteckiger P_4 -Ligand wird an den kurzen Seiten ($d(PP) = 213.0(3)$ bzw. $212.4(4)$ pm) von jeweils einer $[Fe(CO)_4]$ -Gruppe überbrückt, während die langen Kanten ($d(PP) = 260.3(3)$ bzw. $260.3(4)$ pm) von $[Fe_2(CO)_6]$ -Einheiten zusammengehalten werden. Die vier P-Atome und die beiden Fe-Atome der $[Fe(CO)_4]$ -Einheiten bilden eine Ebene zu der senkrecht die $[Fe_2(CO)_6]$ -Gruppen angeordnet sind. In einer ungewöhnlichen Elektronenverteilung stellt der P_4 -Ligand 16 Valenzelektronen dem Gesamtkomplex zur Verfügung.

Correspondence to: Dr. M. Scheer.

* II. Mitteilung siehe Lit. 1.

Einleitung

Mögliche Valenzisomere des P_4 -Tetraeders I sind die planaren, cyclischen Tetraphosphane, die als Quadrat II bzw. als Rechteck III auftreten können.



In der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen könnte das Tetraeder I maximal als 8 Valenzelektronen (VE)-Donor fungieren, während II bzw. III insgesamt 12 VE dem Komplex zur Verfügung stellen können. I ist bislang entweder als η^1 -Ligand in $[np_3M(\eta^1-P_4)]$ ($M = Ni, Pd$) [2*,3] bzw. als η^2 -Ligand in $[(Ph_3P)_2M(Cl)(\eta^2-P_4)]$ ($M = Rh, Ir$) [4,5] stabilisiert worden. In beiden Beispielen ist das P_4 als 2-VE-Donor zu beschreiben.

Über die Reaktion von $[M(CO)_5thf]$ ($M = Cr, W$) mit P_4 -Phosphor gelang uns kürzlich erstmals die Stabilisierung des *cyclo*- P_4 -Liganden II als 12-VE-Donor im $[(CO)_4M(\eta^4-P_4\{M(CO)_5\}_2)]$ ($M = Cr, W$) [1]. Dahl und Mitarbeiter konnten das Wolframderivat über die Photolyse von P_4 mit $W(CO)_6$ erhalten [6]. In Weiterführung unserer Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von P_4 -Phosphor mit cyclopentadienylfreien Metallcarbonylen widmeten wir uns ebenfalls den Eisencarbonylen als Reaktionspartner des P_4 -Phosphors. In der Literatur war bisher ein einzelnes Beispiel einer solchen Umsetzung publiziert. 1977 beschrieben Schmid und Kempny [7], daß bei der Umsetzung von P_4 -Phosphor mit $Fe_2(CO)_9$ die Verbindung IV entstehen soll (Fig. 1).

Entsprechend ^{57}Fe -Mössbauer-Untersuchungen sollte dieser Komplex im Festzustand über zwei unterschiedliche Eisen-Carbonyl-Einheiten verfügen. In Lösung bei Raumtemperatur war ^{31}P -NMR-spektroskopisch nur ein einzelnes Signal bei 21 ppm festzustellen. Die schlechte Löslichkeit ließ keine Tieftemperaturuntersuchungen zu, so daß in Lösung die fluktuierende Struktur IV (Fig. 1) mit magnetisch äquivalenten Phosphoratomen postuliert wurde.

Ergebnisse und Diskussion

Das Erhitzen von P_4 -Phosphor mit $Fe(CO)_5$ in Benzol führt selbst nach 24 h zu geringen Mengen einer schwarzen, pyrophoren und in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindung (zur Reaktion unter UV-Bestrahlung vgl. Lit. 7). Hingegen reagiert P_4 mit $Fe_2(CO)_9$ in Benzol bereits nach 15 min bei Raumtemperatur rein visuell unter Verfärbung der Lösung. Die Farbe vertieft sich innerhalb von 24 h zusehends und größere Mengen eines braunen Feststoffes fallen aus der Lösung aus. Im ^{31}P -NMR-Spektrum des löslichen Teiles des Reaktionsgemisches kann selbst nach 24 h Reaktionszeit nur der P_4 -Phosphor ($\delta(^{31}P) = -522.4$ ppm) nachgewiesen werden. Das Erhitzen einer Lösung aus P_4 -Phosphor und $Fe_2(CO)_9$ für 15 min am Rückfluß führt zur Bildung von

* Die Literaturnummern mit dem Sternchen deuten eine Bemerkung in der Literaturliste an.

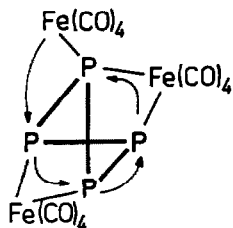
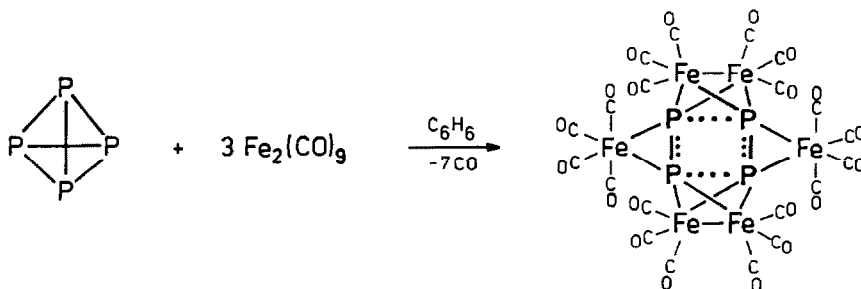


Fig. 1. Vorgeschlagene Struktur für das Umsetzungsprodukt IV von P_4 -Phosphor mit $Fe_2(CO)_9$ [7].

$[(Fe(CO)_4(\mu-P_2))_2\{\mu-Fe_2(CO)_6\}_2]$ (1) mit einer ^{31}P -NMR chemischen Verschiebung von 109,3 ppm. Weiterhin werden in etwa gleichen Anteilen Verbindungen mit ABMN- bzw. A_2M -Spinsystemen gebildet, über deren Struktur und Eigenschaften noch zu berichten sein wird [8*]. 1 wird auch bei der Photolyse von P_4 mit $Fe_2(CO)_9$ und bei der Thermolyse von weißem Phosphor mit $Fe_3(CO)_{12}$ als einziges Produkt an löslichen Phosphorverbindungen erhalten.



Aus der Reaktionslösung kann 1 in Form dunkelbrauner Kristalle erhalten werden. Es ist mäßig löslich in unpolaren Solvenzien, wie n-Pentan, gut hingegen in CH_2Cl_2 , Benzol und THF. Während die Lösungen sehr oxidationsempfindlich sind, ist es im Festzustand kurze Zeit an der Luft handhabbar.

Für $[(Fe(CO)_4(\mu-P_2))_2\{\mu-Fe_2(CO)_6\}_2]$ (1) wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei halben Molekülen, die sich über kristallografische Symmetriezentren ergänzen. Die Atomkoordinaten, ausgewählte Bindungslängen und -winkel der beiden Moleküle sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt (Unterscheidung der Moleküle durch den Apostroph (')). Die Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln beider Moleküle sind äußerst gering. Die Molekülstruktur einer Spezies ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Dieser Komplex stellt einen neuen Strukturtyp innerhalb der Komplexe mit "nackten" P_x -Liganden dar [9]. Das Molekül $[(Fe(CO)_4(\mu-P_2))_2\{\mu-Fe_2(CO)_6\}_2]$ (1) besitzt einen zentralen sechsgliedrigen Fe_2P_4 -Ring, der planar angeordnet ist (mittlere Abweichung von der Ebene: 1,3 pm; vgl. Fig. 3). In 1 ist der P_4 -Tetraeder durch das Aufbrechen zweier (PP)-Bindungen zum planaren *cyclo*- P_4 -Ring transformiert und dann in Richtung zweier P_2 -Moleküle als Rechteck verzerrt. Die "nackten" Diphosphenliganden koordinieren als zwei Elektronendonatoren an je einem $[Fe(CO)_4]$ -Komplexfragment (16 VE). Die zwei (PP)-Bindungselektronen der aufgebrochenen, langen Seite des P_4 -Rechteckes ergänzen gemeinsam mit den beiden freien Elektronenpaaren der Phosphoratome als formale $6e^-$ -Lieferanten

Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm^2)

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Fe(1)	782.5(8)	8045(1)	5880.7(7)	227(5)
Fe(2)	-683.4(8)	7649(1)	4779.4(7)	236(5)
Fe(3)	908.2(8)	9193(1)	3885.5(7)	245(6)
P(1)	363(1)	8737(2)	4725(1)	215(10)
P(2)	-353(1)	9292(2)	5571(1)	218(10)
C(1)	1327(5)	6685(9)	5741(5)	288(42)
C(2)	1696(6)	8908(9)	6440(5)	333(46)
C(3)	587(6)	7275(10)	6595(5)	331(45)
C(4)	-1652(6)	7950(9)	4004(6)	380(50)
C(5)	-1083(5)	6710(9)	5317(5)	275(42)
C(6)	-420(6)	6354(10)	4343(5)	312(45)
C(7)	-162(7)	9088(10)	3169(6)	348(49)
C(8)	1117(5)	7593(10)	3630(5)	294(43)
C(9)	1900(6)	9266(9)	4711(6)	285(44)
C(10)	1242(7)	10246(10)	3347(6)	390(50)
O(1)	1679(4)	5833(7)	5669(4)	486(38)
O(2)	2321(4)	9361(7)	6834(4)	533(36)
O(3)	435(5)	6808(8)	7022(4)	542(39)
O(4)	-2284(5)	8023(8)	3509(5)	769(43)
O(5)	-1322(4)	6143(7)	5661(4)	459(36)
O(6)	-232(5)	5554(7)	4046(4)	516(39)
O(7)	-822(4)	9013(8)	2728(4)	557(36)
O(8)	1211(4)	6598(7)	3456(4)	502(36)
O(9)	2512(4)	9302(7)	5239(4)	436(33)
O(10)	1451(5)	10934(9)	3015(5)	713(48)
Fe(1')	4683.7(8)	7174(1)	4180.4(7)	248(6)
Fe(2')	6086.6(8)	5938(1)	4556.1(7)	245(6)
Fe(3')	4117.3(8)	3243(1)	3426.8(7)	277(6)
P(1')	4824(1)	5037(2)	4117(1)	225(10)
P(2')	5503(1)	6413(2)	5313(1)	233(10)
C(1')	4403(6)	7316(10)	3212(6)	372(47)
C(2')	3698(7)	7658(11)	4129(6)	451(52)
C(3')	5176(6)	8715(10)	4410(5)	355(48)
C(4')	6805(6)	4635(9)	4944(5)	290(43)
C(5')	6808(6)	7249(10)	4943(6)	404(52)
C(6')	6079(6)	5911(10)	3682(6)	393(51)
C(7')	5162(6)	2539(9)	3720(5)	304(42)
C(8')	4039(6)	3747(10)	2524(6)	367(48)
C(9')	3152(6)	4058(11)	3305(5)	362(45)
C(10')	3616(7)	1657(11)	3241(6)	441(54)
O(1')	4207(5)	7415(8)	2604(4)	664(42)
O(2')	3067(5)	8067(8)	4040(5)	655(45)
O(3')	5482(5)	9693(7)	4559(5)	566(42)
O(4')	7273(4)	3810(7)	5154(4)	445(34)
O(5')	7251(5)	8101(8)	5209(5)	667(47)
O(6')	6046(5)	5849(8)	3095(4)	640(45)
O(7')	5809(4)	2133(7)	3898(4)	417(33)
O(8')	4037(4)	4101(8)	1993(4)	507(37)
O(9')	2571(4)	4555(8)	3260(4)	575(38)
O(10')	3329(5)	660(8)	3152(5)	666(47)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^{\circ}$) für Verbindung 1^a

	Mol. 1	Mol. 2			
Fe(1)–Fe(2)	261.9(2)	261.0(2)	Fe(1)–P(1)	223.4(3)	224.3(3)
Fe(1)–P(2)	224.9(3)	225.0(3)	Fe(1)–C(1)	180.3(11)	179.8(12)
Fe(1)–C(2)	176.7(9)	178.5(13)	Fe(1)–C(3)	180.9(12)	178.6(11)
Fe(2)–P(1)	222.3(3)	223.2(3)	Fe(2)–P(2)	223.3(3)	224.4(4)
Fe(2)–C(4)	177.9(9)	179.1(9)	Fe(2)–C(5)	181.9(12)	179.9(10)
Fe(2)–C(6)	177.7(11)	175.8(13)	Fe(3)–P(1)	233.9(4)	233.7(3)
Fe(3)–C(7)	182.5(9)	184.0(11)	Fe(3)–C(8)	182.6(10)	184.0(12)
Fe(3)–C(9)	182.6(8)	183.5(12)	Fe(3)–C(10)	181.5(13)	183.2(12)
Fe(3)–P(2 <i>i</i>)	236.5(3)	235.5(3)	P(1)–P(2)	260.3(4)	260.3(3)
P(1)–P(2 <i>i</i>)	213.0(3)	212.4(4)			
Fe(2)–Fe(1)–P(1)	53.8(1)	54.1(1)	Fe(2)–Fe(1)–P(2)	54.0(1)	54.4(1)
P(1)–Fe(1)–P(2)	71.0(1)	70.8(1)	Fe(1)–Fe(2)–P(1)	54.2(1)	54.5(1)
Fe(1)–Fe(2)–P(2)	54.5(1)	54.6(1)	P(1)–Fe(2)–P(2)	71.5(1)	71.1(1)
P(1)–Fe(3)–P(2 <i>i</i>)	53.8(1)	53.8(1)	Fe(1)–P(1)–Fe(2)	72.0(1)	71.4(1)
Fe(1)–P(1)–Fe(3)	139.9(1)	141.1(1)	Fe(2)–P(1)–Fe(3)	139.6(1)	139.3(1)
Fe(1)–P(1)–P(2)	54.8(1)	54.7(1)	Fe(2)–P(1)–P(2)	54.4(1)	54.7(1)
Fe(3)–P(1)–P(2)	155.1(1)	154.3(1)	Fe(1)–P(1)–P(2 <i>i</i>)	124.0(1)	127.4(2)
Fe(2)–P(1)–P(2 <i>i</i>)	126.7(1)	123.3(1)	Fe(3)–P(1)–P(2 <i>i</i>)	63.7(1)	63.5(1)
P(2)–P(1)–P(2 <i>i</i>)	91.4(1)	90.8(1)	Fe(1)–P(2)–Fe(2)	71.5(1)	71.0(1)
Fe(1)–P(2)–P(1)	54.2(1)	54.5(1)	Fe(2)–P(2)–P(1)	54.1(1)	54.2(1)
Fe(1)–P(2)–Fe(3 <i>i</i>)	139.6(1)	142.7(1)	Fe(2)–P(2)–Fe(3 <i>i</i>)	143.7(1)	140.1(1)
P(1)–P(2)–Fe(3 <i>i</i>)	151.0(1)	151.8(1)	Fe(1)–P(2)–P(1 <i>i</i>)	121.8(1)	126.0(1)
Fe(2)–P(2)–P(1 <i>i</i>)	124.5(1)	122.0(1)	P(1)–P(2)–P(1 <i>i</i>)	88.6(1)	89.2(1)
Fe(3 <i>i</i>)–P(2)–P(1 <i>i</i>)	62.4(1)	62.7(1)			

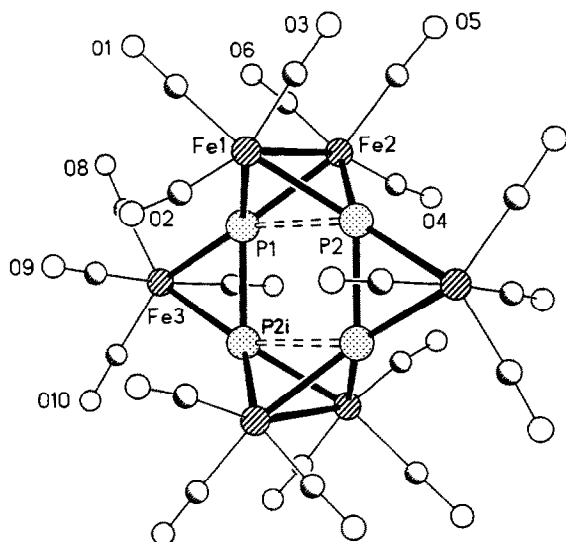
^a Symmetrieoperator (*i*): Mol. 1, $-x, 2-y, 1-z$; Mol. 2, $1-x, 1-y, 1-z$.

Fig. 2. Struktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von 1 im Kristall. Die Atome sind als Kugeln mit willkürlichen Radien dargestellt.

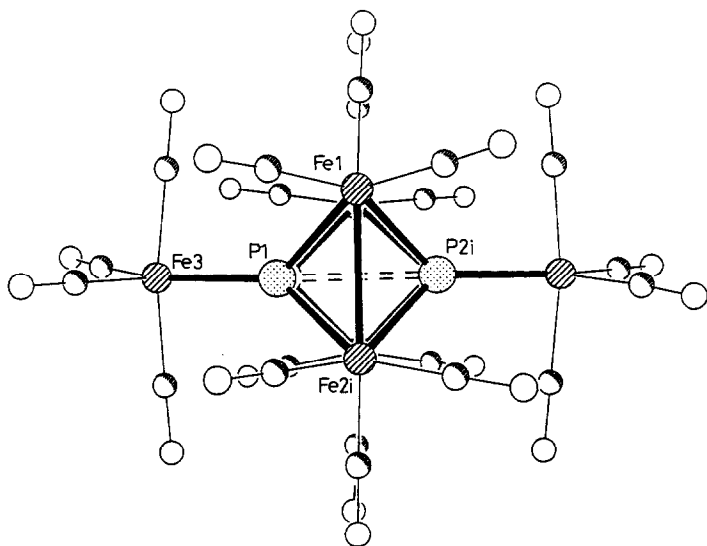


Fig. 3. Struktur von **1** als Seitenansicht entlang der (P ··· P)-Bindung. Die Atome sind als Kugeln mit willkürlichen Radien dargestellt.

jeweils die 30 VE der verbrückenden $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ -Einheiten. Der Phosphorligand stellt insgesamt 16 VE dem Komplex zur Verfügung. Der lange (PP)-Abstand des P_4 -Rechteckes über der Fe_2 -Komplexeinheit ist mit 260.3(3) bzw. 260.3(4) pm länger als noch für bindende (PP)-Kontakte aufgeweiteter (PP)-Einfachbindungen (246.2 pm in $[\{(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})\text{Rh}\}(\eta^2\text{-P}_4)]$ [5]) diskutiert wird. Dieser Abstand in **1** entspricht dem im $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})(\eta^2\text{-P}_4)]$ (260.6(1) pm [10]) und ist nur geringfügig länger als im $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})\}_2(\eta^4\text{-P}_4)]$ (256.0(2) bzw. 259.7(2) pm [10]). Er ist in **1** jedoch bedeutend kürzer als im $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Rh}\}_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)_2]$ (284.5(2) pm [11]), wo der P_4 -Ligand bereits vollständig in zwei, voneinander getrennte P_2 -Einheiten umgewandelt ist. Die (PP)-Bindungslänge der kurzen Diphosphenseite des Rechteckes von **1** ist mit 213.0(3) bzw. 212.4(4) pm kürzer als die (PP)-Einfachbindung (221(2) pm [12]) und entspricht der in $[\{\text{Et}_2\text{PCH}_2\}_2\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$ (221.1(6) pm [13]), wo ein P_2 -Ligand side-on koordinierend zwei Komplexfragmente miteinander verbrückt, die keine Metall-Metall-Bindung miteinander eingehen. Sie ist in **1** jedoch länger als in den Diphosphen-Liganden, die die Übergangsmetalle eines Zweikernkomplexes überbrücken (201.9(9) pm in $[(\text{CO})_5(\text{Ph}_3\text{P})\text{Co}]_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$ [14]; 207.9(2) pm in $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\}(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$ [15]). Hierin zeigt sich auch der Unterschied zu $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-P}_2)\}\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}\}_2]$ (**2**) ($d(\text{PP}) = 207.1$ pm [16]), das rein visuell (vgl. Fig. 4) eine ähnliche Struktur besitzt. In **2** sind die elektronischen Verhältnisse anders, ganz abgesehen von den deutlich nicht bindenden Wechselwirkungen zwischen den P_2 -Einheiten untereinander. Hier fungieren zwei P_2 -Liganden als 4-VE-Donatoren über zwei $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4]$ -Komplexfragmente (32-VE-Teilchen) und die freien Elektronenpaare jedes P-Atoms koordinieren an $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}]$ -Komplexeinheiten.

Die (FeFe)-Bindung in **1** ist mit 261.9(2) bzw. 261.0(2) pm im Vergleich zu (durch μ -CO unverbrückten $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ -Komplexfragmenten recht kurz (vgl. mit $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WFe}_2(\text{CO})_6\}(\mu_3\text{-As})\text{ML}_n]$ [17]; $\text{ML}_n = \text{CpW}(\text{CO})_3$; $d(\text{FeFe}) = 266.8(3)$

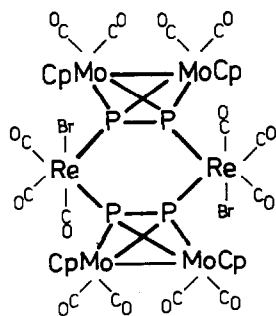


Fig. 4. Struktur von $[(\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-P}_2))_2(\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br})_2]$ (**2**) [16].

Tabelle 3

MS-Daten und CO-Valenzschwingungen in den IR-Spektren von **1**

IR		MS ^a	
$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)		(m / e (I _r))	
Nujol	CH ₂ Cl ₂		
2104s	2100m	$M'^{+ b}$	606 (0.4%)
2056s	2056s	$M'^{+} - \text{CO}$	578 (0.35%)
2044vs	2024w	$M'^{+} - 2\text{CO}$	550 (0.5%)
2032s	1994vs	$M'^{+} - n\text{CO}$ (n = 3–12)	522–298 (0.4–2%)
2020s		Fe_4P_2^+	270 (3%)
1996s		$[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\eta^2\text{-P}_2)]^+$	334 (2%)
1988w		$\text{Fe}_2\text{P}_4(\text{CO})^+$	264 (3.5%)
1970s		Fe_2P_4^+	236 (3%)
1952 m		P_4^+	124 (4%)

^a Bezogen auf ⁵⁶Fe. ^b $M'^{+} = [\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\eta^2\text{-P}_2)(\text{Fe}(\text{CO})_4)(\text{Fe}(\text{CO})_2)]^+$.

pm, $\text{ML}_n = \text{CpFe}(\text{CO})_2$: $d(\text{FeFe}) = 266.4(2)$ pm bzw. $[(\text{CpMn}(\text{CO})_2(\mu_3\text{-P}))_2\{\text{Fe}_2(\text{CO})_6\}]$ [18] $d(\text{FeFe}) = 267.5(3)$ pm) und entspricht ungefähr dem Wert der im $[(\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu, \eta^2\text{-P}_2))\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ für eine, durch einen ($\mu\text{-CO}$)-Liganden verbrückende, (FeFe)-Bindung gefunden wurde (260.5(3) pm [19]).

Unter den Bedingungen der EI-Massenspektrometrie (70 eV, 100°C) läßt sich $[(\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-P}_2))_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CO})_4\}_2]$ (**1**) nicht unzersetzt ionisieren (Tab. 3). Als höchster Fragmentpeak wird der für $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\eta^2\text{-P}_2)(\text{Fe}(\text{CO})_4)(\text{Fe}(\text{CO})_2)]^+$ gefunden, der durch stufenweise CO-Abspaltung in das Fragment Fe_4P_2^+ übergeht. Auch das Fragmention $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\eta^2\text{-P}_2)]^+$ läßt sich als intensitätsschwacher Peak (2%) nachweisen, sowie dessen decarbonylierte Abkömmlinge bis hin zu Fe_2P_4^+ und P_4^+ .

Die CO-Valenzschwingungen in den IR-Spektren von **1** sind für den festen und gelösten Zustand in Tab. 3 wiedergegeben. Wird die erwartete Anzahl der CO-Valenzschwingungen für den Festzustand von **1** auf der Basis lokaler Symmetrien der Metallcarbonyleinheiten errechnet, so sollten für die CO-Gruppen der $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ -Einheit (vgl. Fig. 3) analog dem P_2Co_2 -Tetraeder im $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\eta^2\text{-P}_2)]$ [20] 5 Banden im IR-Spektrum auftreten. Für die $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Gruppe, die im

Kristall eine c_{2v} -Symmetrie aufweist, sollten vier CO-Banden ($2(A_1 + B_2)$) zu beobachten sein (vgl. auch [(bipy)W(CO)₄] [21]). In Übereinstimmung mit dieser erwarteten Bandenzahl werden im experimentellen Spektrum (Nujol) 9 intensive Banden gefunden. In Lösung (CH₂Cl₂) werden nur 4 CO-Valenzschwingungen beobachtet, was als ein Hinweis dafür gewertet werden kann, daß die [Fe(CO)₄]-Einheiten in Lösung nicht mehr als verbrückende Gruppen vorliegen (C_{2v} -Symmetrie), sondern im wesentlichen nur durch ein Phosphoratom koordiniert werden und dann als Komplexliganden mit einer lokalen c_{3v} -Symmetrie auftreten (trigonal pyramidale Anordnung). Hierfür sollten dann nur noch zwei CO-Valenzschwingungen der Schwingungsrassen A₁ und E zu beobachten sein. Die übrigen zwei Absorptionen sind den Carbonylgruppen der [Fe₂(CO)₆]-Einheiten zuzuordnen, an denen ebenfalls eine Moleküldynamik aufzutreten scheint, die mit einer Symmetrienerhöhung einhergeht.

Der neue P₄-Strukturtyp von **1** zeigt einen weiteren Reaktionsschritt bei der Transformation des P₄-Tetraeders durch Carbonylkomplexe. Nach der Transformation des Tetraeders I in einen *cyclo*-P₄-Ring II erfolgt die Verzerrung über das Rechteck III in Richtung zweier separater P₂-Liganden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Die ³¹P-NMR-Spektren (32.438 bzw. 81.03 MHz) wurden an Bruker-Spektrometern der Typen AC 80- bzw. WP 200, die IR-Spektren an einem M 80 der Firma Carl-Zeiss-Jena und die Massenspektren an einem Varian MAT 311 A DF bei 70 eV (EI) aufgenommen.

Umsetzung von weißem Phosphor mit Fe₂(CO)₉

Zu einer Lösung aus 0.2 g (1.61 mmol) P₄ in 15 ml Benzol werden 1.76 g (4.84 mmol) Fe₂(CO)₉ hinzugegeben. Es wird für 15 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung von Orange nach Braun verfärbt. Anschließend wird 15 min am Rückfluß erhitzt und im Vakuum zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird mit heißem n-Pentan extrahiert, woraus 0.3 g eines Chemisches mehrerer Verbindungen auskristallisiert. Es wird bei -40°C aus CH₂Cl₂ umkristallisiert, wobei braune Plättchen von **1** erhalten werden.

Die photochemische Umsetzung von P₄-Phosphor mit Fe₂(CO)₉ wird mit einer Hg-Mitteldrucktauchlampe bei Raumtemperatur für 4 Stunden in Toluol durchgeführt. Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erfolgt wie oben beschrieben, wobei **1** isoliert wird (ca. 2%).

1: Ausbeute 120 mg (7.3%). Zersp. 320°C. Analyse von **1**: Gef.: C, 23.01; P, 11.87. C₂₀O₂₀P₄Fe₆ ber.: C, 23.57; P, 12.16%. Mol.-Gew., 1019.18.

Kristallstrukturanalyse von Verbindung 1

Kristalldaten. C₂₀Fe₆O₂₀P₄, *M* = 1019.2, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c*, *a* 1718.3(6), *b* 1038.3(3), *c* 2016.8(5) pm, β 115.87(2), *U* 3.356 nm³, *Z* = 4, *D*_x 2.017 Mg m⁻³, λ(Mo-K_α) 71.069 pm, μ 2.79 mm⁻¹, *F*(000) = 1984, *T* -95°C.

Datensammlung und -reduktion. Ein braunes Plättchen ca. 0.5 × 0.3 × 0.075 mm wurde in Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des

Diffraktometers gebracht (Siemens Typ R3 mit LT-2-Tiefemperaturzusatz). Bis $2\theta_{\max}$ 50° wurden 6123 Reflexe gemessen, von denen 5938 unabhängig und 3785 signifikant ($F > 2\sigma(F)$) waren. Eine Absorptionskorrektur wurde mittels ψ -Scans durchgeführt (Durchlässigkeitsfaktoren 0.70–0.98). Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im Bereich 2θ 20 – 23° verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung. Das Programmsystem "Siemens SHELXTL PLUS" wurde verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf einen R -Wert 0.064 (wR 0.055) verfeinert. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004F^2$. 451 Parameter; S 1.3; max. Δ/σ 0.004; max. $\Delta\rho$ 0.88×10^{-6} e pm^{-3} .

Weitere Einzelheiten zu der Röntgenstrukturanalyse (H-Atom-Koordinaten, vollständige Bindungslängen und -winkel, Thermalparameter, Strukturfaktoren) wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, Deutschland. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummer CSD-56163 angefordert werden.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachmitteln.

Literatur und Bemerkungen

- 1 M. Scheer, E. Herrmann, J. Sieler und M. Oehme, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1023; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 969.
- 2 P. Dapporto, S. Midollini und L. Sacconi, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 510; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 469. np_3 = Tris(2-(diphenylphosphino)ethyl)amin.
- 3 P. Dapporto, L. Sacconi, P. Stoppioni und F. Zanobini, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3834.
- 4 A.P. Ginsberg und W.E. Lindsell, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2083.
- 5 A.P. Ginsberg, W.E. Lindsell, K.J. McCullough, C.R. Sprinkle und A.J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 403.
- 6 M.E. Barr, S.K. Smith, B. Spencer und L.F. Dahl, *Organometallics*, 10 (1991) 3983.
- 7 G. Schmid und H.-P. Kempny, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 432 (1977) 160.
- 8 M. Scheer und M. Dargatz unpublierte Ergebnisse. Verb. vom ABMN-Spintyp: $\delta(\text{P}_A) = 93.7$ ppm, $\delta(\text{P}_B) = 84.1$ ppm, $\delta(\text{P}_M) = -14.9$ ppm, $\delta(\text{P}_N) = -25.4$ ppm, $J(\text{P}_A\text{P}_M) = 316.2$ Hz, $J(\text{P}_B\text{P}_N) = 312.7$ Hz, $J(\text{P}_A\text{P}_N) = 8.3$ Hz, $J(\text{P}_B\text{P}_M) = 9$ Hz. Verb. vom A_2M -Spintyp: $\delta(\text{P}_A) = 98.2$ ppm, $\delta(\text{P}_M) = 65.3$ ppm, $J(\text{P}_A\text{P}_M) = 319.3$ Hz; $\delta(\text{P}_A') = 88.2$ ppm, $\delta(\text{P}_M') = 66.1$ ppm, $J(\text{P}_A'\text{P}_M') = 322.9$ Hz.
- 9 M. Scheer und E. Herrmann, *Z. Chem.*, 30 (1990) 41; O.J. Scherer, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1137, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1104.
- 10 O.J. Scherer, M. Swarowsky und G. Wolmershäuser, *Organometallics*, 8 (1989) 841.
- 11 O.J. Scherer, M. Swarowsky und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 405.
- 12 L.R. Maxwell, S.B. Hendrichs und V.M. Mosley, *J. Chem. Phys.*, 3 (1935) 699.
- 13 H. Schäfer, D. Binder und D. Fenske, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 523; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 522.
- 14 C.F. Campana, A. Vizi-Orosz, G. Palyi, L. Marko und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3054.
- 15 O.J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) C9.
- 16 O.J. Scherer, H. Sitzmann und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 979; *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, 23 (1984) 968.
- 17 C. Caballero, D. Lehme, B. Nuber und M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1327.

- 18 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 976; *Angew. Chem. Suppl.*, 1983, 1451.
- 19 H. Lang, G. Huttner, L. Zsolnai, G. Mohr, B. Sigwarth, U. Weber, O. Orama und I. Jibril, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 157.
- 20 A. Vizi-Orosz, G. Palyi und L. Marko, *J. Organomet. Chem.*, 60 (1973) C25.
- 21 B. Hutchinson und K. Nakamoto, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 591.