

JOM 23672

## Chlormethylchlorphosphane $R(Cl)P-CH_2-Cl$ – Synthone für den Aufbau von Phosphaalkenen im Metalltemplat \*

David J. Brauer, Antonella Ciccu, Jörg Fischer, Gisbert Heßler und Othmar Stelzer

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-GH Wuppertal, Gaußstr. 20, D-42097 Wuppertal (Deutschland)

William S. Sheldrick

Fakultät für Chemie, Lehrstuhl für Analytische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstr. 150, D-44780 Bochum (Deutschland)

(Eingegangen den 1. März 1993)

### Abstract

On reaction of the chloromethylchlorphosphines  $R(Cl)P-CH_2-Cl$  ( $R = Cl, {}^iPr, {}^tBu, NEt_2, N({}^iPr)_2, NPh_2, O-2,6-{}^iPr_2C_6H_3$ ; 1–7) with diiron enneacarbonyl the iron carbonyl complexes 8–14 are formed in good yields. Dehalogenation of the phosphine complexes 9–14 with  $Fe_2(CO)_9$  affords the phosphaalkene clusters  $[\mu_3, \eta^2-RP=CH_2]Fe_3(CO)_{10}$  (15–19). If  $Fe_3(CO)_{12}$  is used instead of  $Fe_2(CO)_9$  for the dehalogenation of 10–13 phosphinidene phosphaalkene clusters  $[\mu_3, \eta^2-RP=CH_2][\mu^3-PR]Fe_3(CO)_9$  (25–28) and binuclear complexes with bridging  $RP=CH_2$  ligands (21–24) or  $\alpha$ -metallated phosphido-phosphine bridges (20) ( $\mu_2-P(R)-CH_2-P(R)-CH_2$  ( $R = {}^tBu$ )) are obtained.

The crystal structure of 18 ( $R = Ph_2N$ ; space group  $P2_1/n$ ) shows the phosphaalkene ligand to be twisted about the  $P=C$  bond (dihedral angle  $N(1)-P(1)-C(31)-Fe(3)$   $177.5(1)^\circ$ ) the  $CH_2$  group being pyramidalized ( $H(31)-C(31)-H(32)$   $104.0^\circ$ ). In the binuclear complex 20 (space group  $P2_1/c$ ) the phosphinoalkyl unit of the  $\mu_2, \eta^3-P(R)-CH_2-P(R)-CH_2$  ligand spans the  $Fe-Fe$  bond forming a distorted four-membered  $Fe-P-C-Fe$  ring with a short  $P-C$  bond ( $P(2)-C(12)$   $176.5(4)$  pm). The  $P-C-P$  donor set is coordinated to  $Fe(1)$  within a strained four-membered  $P_2CFe$  chelate ring. The  $\eta^1, \eta^2-RP=CH_2$  ligand ( $R = N({}^iPr)_2$ ) in 23 with a short  $P-C$  bond ( $P(1)-C(1)$   $173.4(4)$  pm) bridges two iron atoms, a distorted, almost planar  $Fe_2P_2$  ring being formed.

### Zusammenfassung

Die Reaktion der Chlormethylchlorphosphane  $R(Cl)P-CH_2-Cl$  ( $R = Cl, {}^iPr, {}^tBu, NEt_2, N({}^iPr)_2, NPh_2, O-2,6-{}^iPr_2C_6H_3$ ; 1–7) mit  $Fe_2(CO)_9$  liefert die Komplexe 8–14. Durch Enthalo-genierung von 9–14 mit  $Fe_2(CO)_9$  erhält man die Phosphaalkencluster  $[\mu_3, \eta^2-RP=CH_2]Fe_3(CO)_{10}$  (15–19). Wird für die Enthalo-genierung von 10–13  $Fe_3(CO)_{12}$  eingesetzt, so bilden sich die Phosphiniden-Phosphaalkencluster  $[\mu_3-PR][\mu_3, \eta^2-RP=CH_2]Fe_3(CO)_9$  (25–28) und die bimetal-lischen Komplexe der Zusammensetzung  $[(RP-CH_2)_2]Fe_2(CO)_6$  mit  $RP=CH_2$  (21–24) oder  $\alpha$ -metallierter Phosphidophosphan-Brücke ( $\mu_2-P(R)-CH_2-P(R)-CH_2$  ( $R = {}^tBu$ )) (20).

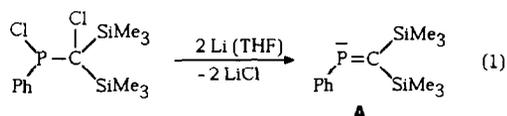
Die Kristallstrukturanalyse von 18 ( $R = Ph_2N$ ; Raumgruppe  $P2_1/n$ ) zeigt, daß die beiden Molekülhälften des Phosphaalkenliganden ( $P(1)-C(31)$   $174.4(3)$  pm) gegeneinander verdreht sind (Dihedralwinkel  $N(1)-P(1)-C(31)-Fe(3)$   $177.5(1)^\circ$ ), während die  $CH_2$ -Gruppierung pyramidalisiert ist ( $H(31)-C(31)-H(32)$   $104.0^\circ$ ). Im Zweikernkomplex 20 überbrückt die Phosphinoalkyleinheit des  $P(R)-CH_2-P(R)-CH_2$ -Liganden ( $R = {}^tBu$ ) die beiden Eisenatome und bildet einen verzerrten  $Fe-P-C-Fe$ -Vierring mit einer ungewöhnlich kurzen  $P-C$ -Bindung ( $P(2)-C(12)$   $176.5(4)$  pm). Der Donorsatz  $P-C-P$  koordiniert an  $Fe(1)$  innerhalb eines gespannten viergliedrigen  $P_2CFe$ -Chelatring-systems. Die beiden  $\eta^1, \eta^2$ -Phosphaalkenliganden  $RP=CH_2$  ( $R = N({}^iPr)_2$ ) in 23 mit einer kurzen  $P-C$ -Bindung ( $P(1)-C(1)$   $173.4(4)$  pm) überbrücken die Eisenatome unter Bildung eines verzerrten, nahezu ebenen  $Fe_2P_2$ -Ringsystems.

Correspondence to: Prof. Dr. O. Stelzer.

\* Herrn Professor Dr. M.F. Lappert, FRS, zum 65. Geburtstag gewidmet.

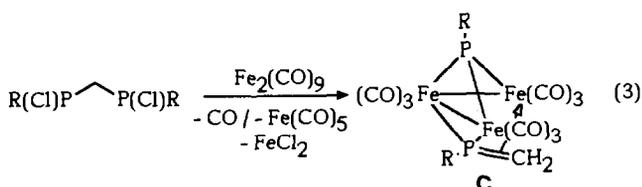
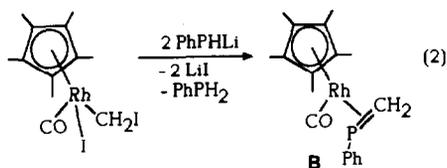
## 1. Einleitung

Die reduktive Enthalogenerung von 1,2-Dihalogenalkanen stellt ein klassisches Verfahren für die Olefinsynthese dar. Als Reduktionsmittel werden dabei neben unedlen Metallen, wie Natrium, Zink und Eisen [1], Übergangsmetallcarbonyle (z.B.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ) [2] eingesetzt.

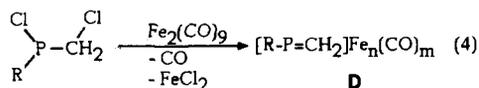


Nach dieser Methode lassen sich auch kumulierte und heteroolefinische Doppelbindungssysteme aufbauen [3]. Wie Appel und Mitarbeiter [4] zeigen konnten, sind auf diese Weise durch sperrige Reste kinetisch stabilisierte Phosphaalkene, z.B.  $\text{PhP}=\text{C}(\text{SiMe}_2)_2$  (**A**) zugänglich (Gl. (1)). Die für Phosphaalkene typische Tendenz zur [2 + 2]-Cycloaddition [5] wird im Falle von **A** durch den sterischen Effekt der raumerfüllenden Trimethylsilylreste unterdrückt.

Phosphaalkene des Typs  $\text{RP}=\text{CH}_2$  [6] mit der sterisch wenig abgeschirmten  $\text{CH}_2$ -Gruppe sind dagegen, mit Ausnahme von  $2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{P}=\text{CH}_2$  [7] mit dem sperrigen aromatischen Rest am P-Atom, nicht haltbar. Sie lassen sich jedoch durch Koordination an Übergangsmetalle stabilisieren [8–10]. Bei der Synthese ihrer Koordinationsverbindungen wird das heteroolefinische System ( $\text{RP}=\text{CH}_2$ ) in mehreren Reaktionsschritten in der Peripherie der Komplexe bzw. Clusterverbindungen aufgebaut. So erhält man z.B. durch Umsetzung von Lithiumphenylphosphid mit  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})(\text{I})\text{CH}_2\text{I}$  [11] den  $\eta^2$ -Komplex **B** [8] des im freien Zustand instabilen  $\text{PhP}=\text{CH}_2$  (Gl. (2)) und durch schrittweise Enthalogenerung der Methylenebisphosphane  $\text{R}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Cl})\text{R}$  mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  unter Phosphinidenfragmentierung des P–C–P-Skeletts die Clusterverbindungen **C** [9] mit den Phosphaalkenliganden  $\text{RP}=\text{CH}_2$  (Gl. (3)).



Als weitere potentielle Quelle für Methylenephosphane boten sich die synthetisch gut zugänglichen Chlormethylchlorphosphane  $\text{R}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{Cl}$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{NR}'_2, \text{OR}'$ ) an. Die reduktive Enthalogenerung dieser Liganden mit überschüssigen Metallcarbonylen, wie z.B.  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  oder  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , sollte zu Komplexen und Clusterverbindungen **D** funktioneller Derivate des  $\text{HP}=\text{CH}_2$ , der Muttersubstanz der Methylenephosphane, führen, die auf andere Weise nur schwer zugänglich sind (Gl. (4)).

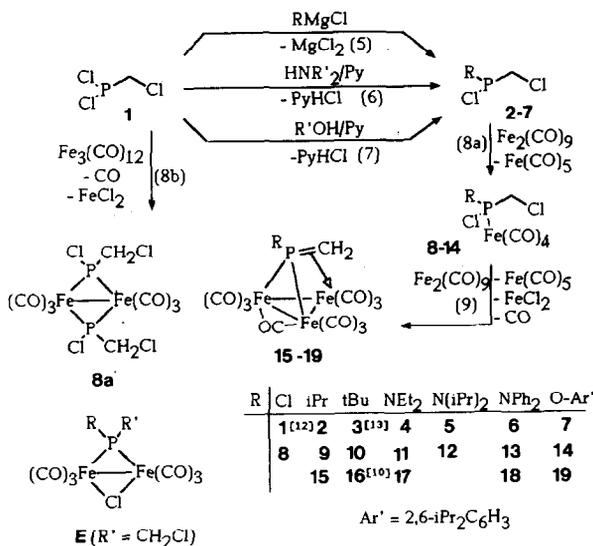


## 2. Enthalogenerung der Chlormethylphosphane $\text{R}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bzw. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

Die Chlormethylphosphane  $\text{R}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{Cl}$  (**2–7**) lassen sich ausgehend von  $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{Cl}$  (**1**) [12,13] durch nucleophile Substitutionsreaktionen entsprechend Gl. (5)–(7) (Schema 1) bei  $-40$  bzw.  $-20^\circ\text{C}$  in befriedigenden Ausbeuten darstellen. Das Methylderivat  $\text{Me}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{Cl}$  ist, wie Wieber und Eichhorn [14] zeigen konnten, durch Kinnear-Perren-Reaktion zwischen  $\text{MePCl}_2$  und Dichlormethan zugänglich.

Die Umsetzung der Chlormethylchlorphosphane **1–7** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  im molaren Verhältnis von 1/1 liefert primär die monometallischen Komplexe **8–14** (Gl. (8a)).

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Komplexe **8–14** sind im Vergleich zu denen der freien Liganden um ca. 40 bis 80 ppm zu niedrigem Feld verschoben (Tab. 1). Im CO-Valenzschwingungsbereich des IR-Spektrums (Tab.



Schema 1.

TABELLE 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen 1–29. Chemische Verschiebung rel. zu 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Kopplungskonstanten  $^2J(\text{PP})$  (Hz) in Klammern

1	156.3 <sup>a</sup>	11	178.5 <sup>b</sup>	23	37.3 <sup>b</sup>
2	115.1 <sup>b</sup>	12	175.8 <sup>b</sup>	24	47.1 <sup>b</sup>
3	111.5 <sup>b</sup>	13	168.1 <sup>c</sup>	25	161.9 <sup>b,e</sup> P(A)
4	99.6 <sup>b</sup>	14	212.8 <sup>c</sup>		527.9 P(B)
5	108.8 <sup>b</sup>	15	216.9 <sup>b</sup>		(44.2)
6	97.1 <sup>c</sup>	16	232.4 <sup>b</sup>	26	177.9 <sup>b,e</sup> P(A)
7	171.1 <sup>c</sup>	17	236.1 <sup>b</sup>		523.4 P(B)
8	200.7 <sup>b</sup>	18	228.0 <sup>c</sup>		(42.5)
8a	263.7 <sup>d</sup>	19	257.4 <sup>c</sup>	27	170.2 <sup>b</sup> P(A)
	249.5 (124.9)	20	158.2 <sup>b</sup> P(A)		497.6 P(B)
	254.2 <sup>d</sup>		39.1 P(B)		(11.0)
	256.5 <sup>d</sup>		(71.4)	28 [9]	194.6 <sup>b,e</sup> P(A)
9	183.6 <sup>b</sup>	21	12.9 <sup>b</sup>		521.9 P(B)
10	190.1 <sup>b</sup>	22	55.0 <sup>b</sup>		(18.8)
				29 [9]	206.1 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Reinsubstanz.<sup>b</sup> Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$ .<sup>c</sup> Lösungsmittel  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .<sup>d</sup> Isomere (AB, 2 A<sub>2</sub>).<sup>e</sup> Indizierung der P-Atome siehe Schema 2.

2) zeigen **8**, **9** und **11** drei, **10**, **12–14** vier Banden, die auf eine axiale (Lokalsymmetrie  $C_{3v}$ ) bzw. equatoriale Position (Lokalsymmetrie  $C_{2v}$ ) des jeweiligen Phosphanliganden (**1**, **2** und **4** bzw. **3**, **5–7**) hinweisen [15a].

Die  $\text{CH}_2$ -Gruppierungen der Komplexe **9–14** mit chiralem P-Atom repräsentieren im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum den AB-Teil eines ABX-Spinsystems [16]. Linienkoinzidenz führt dazu, daß, z.B. bei Verbindung

**11**, anstelle der erwarteten acht Linien nur sechs beobachtet werden.

Bei Umsetzung von **1** mit  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  erhält man den Phosphidokomplex **8a** mit  $\mu_2\text{-P}(\text{Cl})\text{-CH}_2\text{-Cl}$ -Brücken, der aus dem Reaktionsgemisch in mäßiger Ausbeute isoliert werden konnte (Gl. 8b). Im CO-Valenzschwingungsbereich des IR-Spektrums zeigt **8a** erwartungsgemäß fünf Banden [15b]. **8a** liegt als Gemisch von drei Isomeren vor (Cl und  $\text{CH}_2\text{Cl}$  in *syn,anti*- und *syn,syn*- bzw. *anti,anti*-Position). Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt daher, wie im Falle von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PhPH})_2$  [17] das Linienmuster eines AB-Spinsystems ( $\delta(\text{P})$  263.7, 249.5 ppm;  $^2J(\text{PP})$  124.9 Hz) und zwei Singulets ( $\delta(\text{P})$  254.2, 256.5 ppm).

Mit überschüssigem  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  werden die Komplexe **9–11**, **13** und **14** glatt unter Bildung der in Lösung intensiv blaugrün bis grün gefärbten Cluster **15–19** enthalogeniert (Gl. (9)). Nach der von Huttner *et al.* [10] beschriebenen Mehrstufensynthese sind nur Alkyl- und Arylderivate der Phosphaalkencluster des Typs **15–19** zugänglich. Die Verfügbarkeit einer reaktiven P–N- bzw. P–O-Bindung macht **17–19** zu interessanten Ausgangsverbindungen für die Synthese weiterer Cluster mit P-funktionellen Phosphaalkenliganden.

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsgemische der Umsetzung nach Gl. (9) ergab keine Anhaltspunkte für die Bildung von Zwischenprodukten des Typs E [18] durch oxidative Addition der P–Cl-Bindungen an  $\text{Fe}^0$ .

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von **15–19** liegen in dem für clustergebundene Phosphaalkene  $\text{RP}=\text{CH}_2$  typischen Bereich von  $\delta(\text{P})$  (216–257 ppm) [9,10] (Tab. 1). Im Vergleich zu den  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten der  $\text{P-CH}_2$ -Gruppierung von Clustern des Typs C sind die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der  $\text{RP}=\text{CH}_2$ -Liganden in **15–19** um 20–30 ppm nach hohem Feld verschoben (Tab. 3). Für die  $=\text{CH}_2$ -Einheiten in **15–19** wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum jeweils ein Dublett beobachtet ( $^2J(\text{PH})$ ) (Tab. 3). Die Äquivalenz der H-Atome der  $\text{CH}_2$ -Gruppe belegt, daß der  $\text{RP}=\text{CH}_2$ -Ligand in den Phosphaalkenclustern symmetrisch an die  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ -Einheit gebunden ist.

Die Cluster **15–19** zeigen im IR-Spektrum im Bereich von 1850–1878  $\text{cm}^{-1}$  jeweils eine Bande, die den Brücken-CO-Liganden zugeordnet werden kann. Für die Clusterverbindung **17** mit dem  $\text{Et}_2\text{N-P}=\text{CH}_2$ -Ligand werden im Vergleich zu den Alkyl- und Arylderivaten ( $\text{R} = ^i\text{Pr}$  (**15**),  $^t\text{Bu}$  (**16**), Ph, *o*-Anisyl [10]) deutlich niedrigere Werte für die CO-Valenzschwingungsfrequenzen gefunden. Dies ist wohl auf eine Erhöhung der  $\pi$ -Elektronendichte in der  $\text{PCH}_2$ -Einheit durch den mesomeren Donatoreffekt des  $\text{Et}_2\text{N}$ -Substituenten zurückzuführen. Die CO-Valenzschwingungsfrequenzen von **18** mit dem weniger basischen

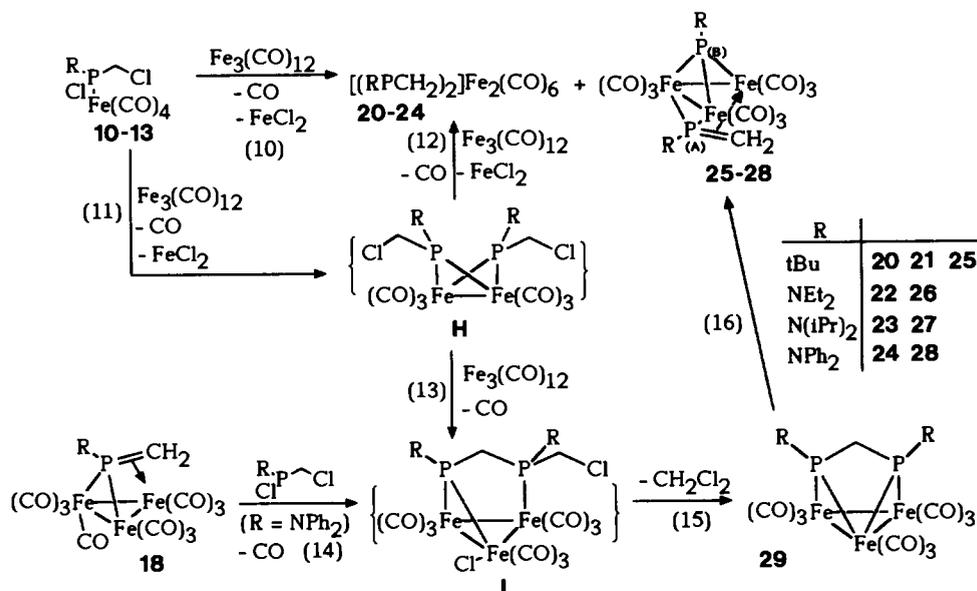
TABELLE 2. CO-Valenzschwingungsfrequenzen von **8–23** in  $\text{cm}^{-1}$  <sup>a</sup>

<b>8</b> <sup>b</sup>	2091s,	2002br,	1962s		
<b>8a</b> <sup>b</sup>	2080m,	2035s,	2019s,	2010s,	1970s
<b>9</b> <sup>b</sup>	2056s,	1992s,	1951s		
<b>10</b> <sup>c</sup>	2075s,	2040s,	1960s,	1945s	
<b>11</b> <sup>c</sup>	2060s,	1985s,	1960		
<b>12</b> <sup>b</sup>	2063s,	2025s,	1994s,	1960s	
<b>13</b> <sup>c</sup>	2070s,	1992s,	1968s,	1962s	
<b>14</b> <sup>c</sup>	2105s,	2078s,	2040s,	1962s	
<b>15</b> <sup>c</sup>	2084m,	2042m,	2025s,	2010s,	2000sh
	1990sh,	1970sh,	1870m		
<b>16</b> <sup>c</sup>	2083m,	2041s,	2029s,	2012s,	2003sh
[10]	1989sh,	1973sh,	1875m		
<b>17</b> <sup>c</sup>	2064m,	2039m,	2020s,	2003sh,	1996sh
	1980sh,	1955sh,	1850m		
<b>18</b> <sup>c</sup>	2094s,	2055s,	2038s,	2018s,	2000sh
	1980sh,	1970sh,	1865br		
<b>19</b> <sup>b</sup>	2080m,	2045s,	2037s,	2018s,	2001s
	1995sh,	1973sh,	1878m		
<b>20</b> <sup>c</sup>	2045s,	2020w,	2005s,	1963s,	1953w, 1945sh
<b>21</b> <sup>b</sup>	2010w,	1970s,	1965s,	1950w	
<b>22</b> <sup>c</sup>	2020s,	1970s,	1958s,	1910w	
<b>23</b>	2022s,	1970s,	1958s,	1903s	

<sup>a</sup> s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, br = breit.<sup>b</sup> Lösungsmittel n-Hexan. <sup>c</sup> Lösungsmittel Dichlormethan.

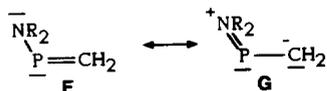
TABELLE 3.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 15–22. Chemische Verschiebung rel. zu TMS intern, Kopplungskonstanten in Hz <sup>a</sup>

		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR		$^1\text{H}$ -NMR	
		$\delta(\text{C})$	$^nJ(\text{PC})$	$\delta(\text{H})$	$^nJ(\text{PH})$
15 <sup>b</sup>	CH <sub>2</sub>	-13.6 d	6.0 ( <sup>1</sup> J)	1.45 d	13.6 ( <sup>2</sup> J)
	RCH <sub>3</sub>	18.6 d	14.1 ( <sup>2</sup> J)	1.2–1.49	m
	CH	49.5 d	14.2 ( <sup>1</sup> J)	2.04	m
		210.2 m			
	CO	211.9 d 213.8 s	9.7 ( <sup>2</sup> J)		
16 <sup>b</sup>	CH <sub>2</sub>	-9.5 d	5.4 ( <sup>1</sup> J)	1.42 d	9.5 ( <sup>2</sup> J)
	RCH <sub>3</sub>	29.6 d	5.4 ( <sup>2</sup> J)	1.04	18.3 ( <sup>3</sup> J)
	C	47.4 d	15.8 ( <sup>1</sup> J)		
	CO	211.4 m, br			
17 <sup>b</sup>	CH <sub>2</sub>	-8.3 d	8.7 ( <sup>1</sup> J)	1.93 d	10.6 ( <sup>2</sup> J)
	RCH <sub>3</sub>	13.2 d	2.2 ( <sup>3</sup> J)	1.09 t	6.0 ( <sup>3</sup> J(HH))
	CH <sub>2</sub>	38.1 d	5.6 ( <sup>2</sup> J)	3.0 dq	12.8 ( <sup>3</sup> J)
	CO	205.8 d 203.7 d 211.4 m, br	3.0 2.1		
18 <sup>c</sup>	CH <sub>2</sub>	0.0 d	3.7 ( <sup>1</sup> J)	1.9 d	13.0 ( <sup>2</sup> J)
	RC(1) <sup>e</sup>	143.1 d	3.7 ( <sup>2</sup> J)		
	C(2)	127.8 d	2.8 ( <sup>3</sup> J)		
	C(3)	129.7		7.2 m	
	C(4)	126.9 d	0.8 ( <sup>5</sup> J)		
	CO	210.8 m			
19 <sup>c</sup>	CH <sub>2</sub>	3.8 d	8.3 ( <sup>1</sup> J)	1.88 d	14.8 ( <sup>2</sup> J)
	RCH <sub>3</sub> <sup>f</sup>	22.6 s		1.2 d	6.8 ( <sup>3</sup> J(HH))
	CH <sup>g</sup>	28.4 s		3.11 <sup>d</sup>	6.7 ( <sup>3</sup> J(HH))
	C(1) <sup>e</sup>	143.1 d	3.8 ( <sup>2</sup> J)		
	C(2)	125.7 d	2.0 ( <sup>3</sup> J)		
	C(3)	129.7 s		7.2 m	
	C(4)	123.8 d	2.5 ( <sup>5</sup> J)		
	CO	210.8 m, br 212.2 s			
20	P-CH <sub>2</sub> -P	36.3 dd	12.9 ( <sup>1</sup> J) 13.0 ( <sup>1</sup> J)	2.05 m <sup>g</sup> 2.72 m	
	Fe-CH <sub>2</sub> -P	12.9 t	7.3 ( <sup>1</sup> J/ <sup>2</sup> J)	0.07 m <sup>g</sup> -0.29 m	
	RCH <sub>3</sub>	24.2 dd	5.4 ( <sup>2</sup> J) 1.1 ( <sup>4</sup> J)	0.57 d	16.2 ( <sup>3</sup> J)
	RCH <sub>3</sub>	28.6 d	5.3 ( <sup>2</sup> J)	1.16 d	17.6 ( <sup>3</sup> J)
	C	34.4 dd	24.7 ( <sup>1</sup> J) 1.8 ( <sup>3</sup> J)		
	C	38.1 d	8.5 ( <sup>1</sup> J)		
	CO	213.8 t	6.1		
21	CH <sub>2</sub>	21.9 s		1.77, 2.10 m <sup>h</sup>	
	RCH <sub>3</sub>	27.9 t	2.4 (N)	0.79 t	8.1 ( <sup>3</sup> J)
	RC	35.5 t	3.7 (N)		
	CO	213.1 t			
22	CH <sub>2</sub>	46.8 t	1.6 (N)	2.27, 2.55 m <sup>i</sup>	
	RCH <sub>3</sub>	14.1 t	1.9 (N)	0.75 t	7.0 ( <sup>3</sup> J(HH))
	CH <sub>2</sub>	30.9 t	7.3 (N)	2.39, 2.43 m <sup>j</sup>	
	CO	211–213 m			
23	CH <sub>3</sub>	22.0 t	1.1 (N)	0.85 d	6.7 ( <sup>3</sup> J(HH))
		23.4 t	1.0 (N)	1.05 d	6.7 ( <sup>3</sup> J(HH))
	CH <sub>2</sub>	35.8 t	2.3 (N)	2.65 m <sup>k</sup>	
	CH	51.3 t	1.9 (N)	2.9 m <sup>k</sup>	
	CO	209.2 t 211.7 s 217.6 t	11.0 (N) 21.3 (N)		



Schema 2.

Ph<sub>2</sub>N-Rest liegen deutlich über denen von 17.



Die nahezu planare Substituentenanordnung am N-Atom (Röntgenstrukturanalyse, siehe unten) sowie der kurze P-N-Abstand deuten jedoch auch im Falle von 18 auf  $n_N-\pi_{P=C}$ -Konjugationseffekte (F, G) hin [19].

Wird die Enthalogenierung der Eisen(0)-Komplexe 10–13 mit Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> durchgeführt, so erhält man überraschenderweise neben den bimetallichen Komplexen der Zusammensetzung (RP=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> (20–24) in etwa gleicher Menge die bekannten  $\mu_3$ -

Phosphiniden- $\eta^2, \mu_3$ -phosphaalkencluster 25–28 [9] (Schema 2).

Die Reaktionsprodukte 20, 21, 25 (R = <sup>t</sup>Bu), 22, 26 (R = NEt<sub>2</sub>) und 23, 27 (R = N(iPr)<sub>2</sub>) wurden durch präparative Schichtchromatographie getrennt und in reiner Form isoliert. 24 konnte nicht analytisch rein erhalten werden. Die Clusterverbindungen 25–28 [9] wurden <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch identifiziert.

20, das bei der Umsetzung von 10 mit Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> neben 21 (und 25) im Verhältnis von ca. 6/1 gebildet wird, zeigt ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum vom Typ AX (A = P(A), X = P(B)). Die Signale bei 36.3 ppm (Dublett von Dubletts) bzw. 12.9 (Triplet) im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von 20 lassen sich der P-CH<sub>2</sub>-P- bzw.

#### Noten zur Tabelle 3:

<sup>a</sup> s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplet, br = breit.

<sup>b</sup> Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

<sup>c</sup> Lösungsmittel CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

<sup>d</sup> Septett.

<sup>e</sup> Indizierung der C-Atome des aromatischen Rings

<sup>f</sup> i-Pr-Reste in o-Position.

<sup>g</sup> ABCDXY-Spinsystem (A, B = H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> (Fe-CH<sub>2</sub>-P); C, D = H<sub>c</sub>, H<sub>d</sub> (P-CH<sub>2</sub>-P); X, Y = P(B), P(A));  $\delta(H_a) = -0.29$ ;  $\delta(H_b) = 0.07$ ;  $\delta(H_c) = 2.05$ ;  $\delta(H_d) = 2.72$ ;  $^2J(H_aH_b) = 10.3$ ;  $^4J(H_aH_c) = ^4J(H_aH_d) = 0$ ;  $^2J(H_a-P(B)) = 16.1$ ;  $^3J(H_a-P(A)) = 0$ ;  $^4J(H_bH_d) = 0$ ;  $^4J(H_bH_c) = 3.2$ ;  $^3J(H_b-P(A)) = 0.1$ ;  $^2J(H_b-P(B)) = 7.2$ ;  $^2J(H_cH_d) = 9.0$ ;  $^2J(H_c-P(A)) = 9.8$ ;  $^2J(H_c-P(B)) = 14.0$ ;  $^2J(H_d-P(A)) = 2.5$ ;  $^2J(H_d-P(B)) = 11.7$ .

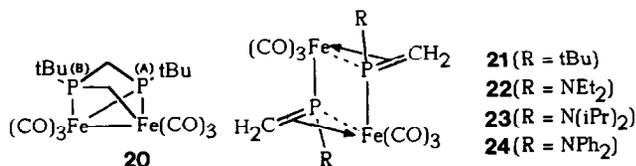
<sup>h</sup> ABXX'-Spinsystem (A, B = H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>; X, X' = P);  $\delta(H_a) = 1.77$ ;  $\delta(H_b) = 2.1$ ;  $^2J(H_aH_b) = 6.5$ ;  $^2J(H_a-P(X)) = 6.5$ ;  $^2J(H_b-P(X)) = 12.0$ ;  $^3J(H_a-P(X')) = 6.5$ ;  $^3J(H_b-P(X')) = 11.1$ .

<sup>i</sup> <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR: AB-Spinsystem (A = H<sub>a</sub>; B = H<sub>b</sub>);  $\delta(H_a) = 2.27$ ;  $\delta(H_b) = 2.55$ ;  $^2J(H_aH_b) = 6.8$ ; <sup>1</sup>H-NMR: ABXX'-Spinsystem (A, B = H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>; X, X' = <sup>31</sup>P);  $^2J(H_aH_b) = 6.8$ ;  $^2J(H_a-P(X, X')) = 10.2$ ;  $^2J(H_b-P(X, X')) = 11.4$ .

<sup>j</sup> <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR: ABM<sub>3</sub>-Spinsystem (A = H<sub>a</sub>; B = H<sub>b</sub>; M = H<sub>m</sub>(CH<sub>3</sub>));  $\delta(H_a) = 2.39$ ;  $\delta(H_b) = 2.43$ ;  $\delta(H_m) = 0.75$ ;  $^2J(H_aH_b) = 14.0$ ;  $^3J(H_aH_m) = 7.1$ ;  $^3J(H_bH_m) = 7.0$ .

<sup>k</sup> Koinzidenz der Signale der P=CH<sub>2</sub>- und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-Gruppe.

Fe-CH<sub>2</sub>-P-Einheit zuordnen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden für die beiden CH<sub>2</sub>-Brücken getrennte Signalgruppen beobachtet (Abb. 1(a)). Die H-Atome der CH<sub>2</sub>-Einheiten repräsentieren den ABCD-Teil eines ABCDXY-Spinsystems (A, B = H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> (Fe-CH<sub>2</sub>-P); C, D = H<sub>c</sub>, H<sub>d</sub> (P-CH<sub>2</sub>-P); X = P(B); Y = P(A)). Die rechnerische Simulation des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums und Homospinentkopplungsexperimente H{H<sub>a,b,c,d</sub>} lieferten die in Tab. 3 aufgeführten Werte für die Kopplungskonstanten <sup>2</sup>J(HH), <sup>4</sup>J(HH), <sup>2,3</sup>J(P(A)-H) und <sup>2</sup>J(P(B)-H). Im IR-Spektrum von **20** werden keine Banden in dem für μ<sub>2</sub>-CO-Liganden typischen Bereich gefunden. Aufgrund dieser spektroskopischen Befunde läßt sich für **20** daher die Struktur eines zweikernigen Komplexes mit RP-CH<sub>2</sub>-P(R)-CH<sub>2</sub>-Brücke zuordnen. Dies konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (siehe unten).



Die bimetallichen Komplexe **21–23** zeigen im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum jeweils ein Singulett (Tab. 1). Die chemische Verschiebung δ(P) von **22** und **23** unterscheidet sich nur wenig von der von **24**, das nicht in Substanz isoliert werden konnte. Dies legt für **24** eine zu **22** und **23** analoge Struktur nahe. Die δ(P)-Werte von **21–24** liegen in dem für η<sup>1</sup>,η<sup>2</sup>-Phosphaalkenkomplexe [20a], z.B. [Fe(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>,η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>=PR) (R = 2,4,6-<sup>1</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) [20b] typischen Bereich. Die CI- bzw. elektronenstoßinduzierten Massenspektren von **21–23** weisen neben den Molekülpeaks bei e/m = 484, 514 bzw. 570 Fragmentationenpeaks auf, die sich durch Abspaltung von bis zu sechs CO-Gruppen aus dem Molekülion ableiten.

Die H-Atome (H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>) der beiden CH<sub>2</sub>-Gruppierungen in **21–23** sind chemisch inäquivalent. Die [CH<sub>2</sub>]-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **21–23** entsprechen näherungsweise dem AB-Teil eines ABXX'-Spinsystems (A, B = H<sub>a,b</sub>; X, X' = <sup>31</sup>P) (**21**, Abb. 1(b)). Das <sup>31</sup>P-entkoppelte 400 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **22** zeigt für die chemisch inäquivalenten H-Atome der P-CH<sub>2</sub>-Einheiten ein AB-Linienmuster, während für die CH<sub>2</sub>-Gruppen der NEt<sub>2</sub>-Substituenten ein Multipllett bei ca. 2.4 ppm beobachtet wird (Abb. 1(c)). Die Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppen der NEt<sub>2</sub>-Substituenten in **22** sind infolge asymmetrischer Substitution an den P-Atomen diastereotop. Das <sup>31</sup>P-entkoppelte <sup>1</sup>H-[CH<sub>2</sub>(N)]-NMR-Spektrum entspricht daher in erster Näherung dem AB-Teil eines ABM<sub>3</sub>-Spinsystems (A, B = H<sub>a,b</sub>(CH<sub>2</sub>); M = H(CH<sub>3</sub>)) (Abb. 1(c)). Den Verbindun-

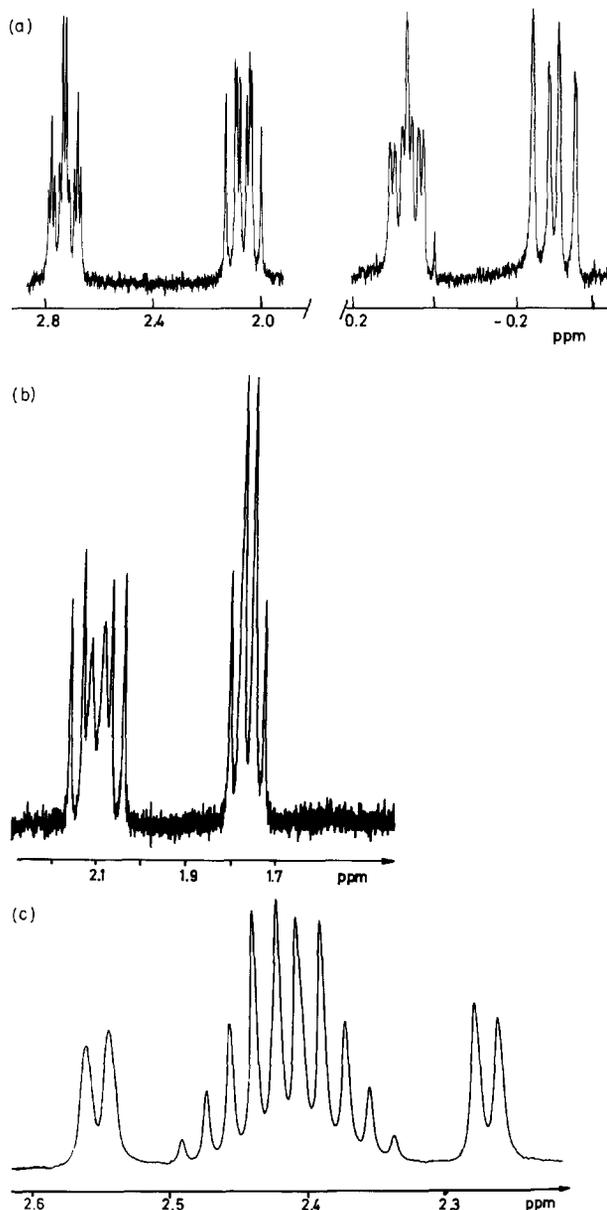


Abb. 1. (a) 250-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **20**; (b) 250-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **21**; (c) 400-MHz-<sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrum von **22**.

gen **21–23** kommt aufgrund der vorstehend beschriebenen spektroskopischen Befunde wohl die Struktur von Zweikernkomplexen mit η<sup>1</sup>,η<sup>2</sup>-Phosphaalkenbrücken zu. Dies wurde am Beispiel von **23** durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (siehe unten).

Während sich die Bildung der Komplexe **20–24** durch die reduktive Enthaloxygenierung der Chlormethylchlorphosphanliganden etwa unter intermediärer Bildung des chlormethylsubstituierten Phosphidokomplexes **H** plausibel machen läßt (Gl. (11), (12) in Schema 2), erfordert das Auftreten der μ<sub>3</sub>-PR-Brücke in **25–28**

formal die Abspaltung von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aus den Liganden  $\text{R}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ . Hierfür schlagen wir Cluster des Typs **I** als Zwischenprodukte vor, die sich aus **H** und überschüssigem  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  bilden (Gl. (13)). Die Eliminierung von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aus **I** (Gl. (15)) führt zu den Bis- $\mu_2$ -phosphidoclustern **29**, die sich, wie wir im Rahmen eigener Arbeiten zeigen konnten [9], bei thermischer Belastung rasch unter Phosphinidenfragmentierung des P-C-P-Gerüsts in Cluster des Typs **25–28** umlagern. (Gl. (16)). Die Bildung von Zwischenprodukten des Typs **I** als Vorstufen der Cluster **25–28** bei der reduktiven Enthalogenerung der Komplexe **10–13** mit  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  wird durch das Ergebnis der Umsetzung von **18** mit  $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{Cl}$  unter schonenden Bedingungen belegt (Gl. (14)). Hierbei bildet sich unter Angriff des Chlorphosphans an der nucleophilen  $\text{CH}_2$ -Gruppe des ylidischen  $\text{Fe}_2(\text{R}')\text{P}-\text{CH}_2$ -Systems ( $\text{R}' = \text{Ph}_2\text{N}$ ) in **18** die bekannte Clusterverbindung **29** [9], die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde (Gl. (14), (15)). Das bei der Umsetzung nach Gl. (14), (15) gebildete  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnte durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches nachgewiesen werden [21].

### 3. Röntgenstrukturanalyse von **18**, **20** und **23**

Um detaillierte Informationen über die Geometrie der in den Clustern **15–19** an den  $\text{Fe}_3$ -Verband gebundenen Phosphaalkenliganden  $\text{R}-\text{P}=\text{CH}_2$  zu erhalten, wurde an einem repräsentativen Beispiel (**18**) eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Darüberhinaus war von Interesse zu untersuchen, in welchem Umfang Substituenten **R** mit freien Elektronenpaaren ( $\text{R}'_2\text{N}$ ,  $\text{R}'\text{O}$ ) die Bindung des Phosphaalkenliganden  $\text{R}-\text{P}=\text{CH}_2$  an den  $\text{Fe}_3$ -Clusterverband beeinflussen. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in Tab. 4, 7 und 11 zusammengefasst.

**18** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Das Molekül besitzt angenäherte  $C_s$ -Symmetrie (Abb.

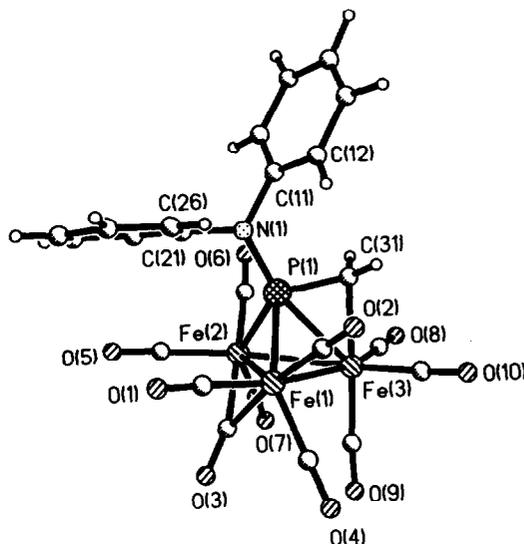


Abb. 2. Molekülstruktur von **18**.

2). Die Fe-Fe- und Fe-P-Bindungslängen im  $\text{Fe}_3\text{PC}$ -Gerüst von **18** unterscheiden sich nur wenig von denen im analogen ( $\eta^2-\mu_3-\text{CH}_2=\text{P}-\text{An}(\mu_2-\text{CO})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ ) [10] mit dem aromatischen Substituenten  $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$  (An).

Mit 167.3(2) pm ist die P(1)-N(1)-Bindungslänge in **18** deutlich kürzer als eine P-N-Einfachbindung (173.0 pm) [22a]. Dies belegt zusammen mit der nahezu planaren Substituentenanordnung an N(1) (Winkelsumme  $360.0(2)^\circ$ ) einen signifikanten Doppelbindungsanteil in der P-N-Bindung. Entsprechende Befunde liegen für die P-aminosubstituierten Phosphaalkene  $^i\text{Pr}_2\text{NP}=\text{C}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$  (**J**) (P-N 167.3(6) pm) [19] und  $2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{NP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**K**) (168.7(1) pm) [19] und die Clusterverbindung  $(\mu_3\text{-PNet}_2)(\mu_3, \eta^2\text{-Et}_2\text{NP}=\text{CH}_2)\text{Fe}_3(\text{CO})_9$  (**L**) (P(2)-N(2) 167.1(3) pm) [9a,9c] vor.

Die ausgezeichnete Qualität der für die Röntgenstrukturanalyse eingesetzten Kristalle von **18** erlaubte die Ermittlung der Lagen der H-Atome H(31), H(32) der  $=\text{CH}_2$ -Gruppe des  $\text{Ph}_2\text{NP}=\text{CH}_2$ -Liganden in einer Differenzsynthese und deren anschließende Verfeinerung. Danach sind die beiden Ligandenhälften  $\text{Ph}_2\text{NP}$  und  $=\text{CH}_2$  um die P=C-Bindung gegeneinander verdreht (Abb. 3(b)) und die von dem C-Atom ausgehenden Valenzen pyramidal angeordnet (Abb. 3(c)). Die Torsionswinkel N(1)-P(1)-C(31)-Fe(3) ( $\omega_1$ ) (Newman-Projektion, Abb. 3(a)), H(31)-C(31)-P(1)-N(1) ( $\omega_2$ ) bzw. H(32)-C(31)-P(1)-N(1) ( $\omega_3$ ) betragen  $177.5(1)$ ,  $63.6(2)$  bzw.  $-76.2(2)^\circ$ . Für den H(31)-C(31)-H(32)-Winkel wird ein Wert von  $104^\circ$  gefunden.

Die Koordination des im freien Zustand wohl planaren Aminophosphaalkens [19] an den  $\text{Fe}_3$ -Verband ist mit einer drastischen Änderung seiner Geometrie ver-

TABELLE 4. Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) in **18**

Fe(1)-Fe(2)	261.5(1)	Fe(3)-P(1)	259.8(1)
Fe(1)-Fe(3)	267.4(1)	Fe(3)-C(31)	211.8(3)
Fe(2)-Fe(3)	267.6(1)	P(1)-C(31)	174.4(3)
Fe(1)-P(1)	219.7(1)	P(1)-N(1)	167.3(2)
Fe(2)-P(1)	222.1(1)		
Fe(1)-P(1)-Fe(2)	72.6(1)	N(1)-P(1)-C(31)	110.6(1)
Fe(1)-P(1)-Fe(3)	67.2(1)	N(1)-P(1)-Fe(1)	122.8(1)
Fe(2)-P(1)-Fe(3)	66.9(1)	N(1)-P(1)-Fe(2)	125.6(1)
Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	60.8(1)	P(1)-N(1)-C(11)	121.1(2)
Fe(1)-Fe(3)-Fe(2)	58.5(1)	P(1)-N(1)-C(21)	121.9(2)
Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)	60.7(1)	C(11)-N(1)-C(21)	117.0(2)
P(1)-C(31)-Fe(3)	84.0(1)		

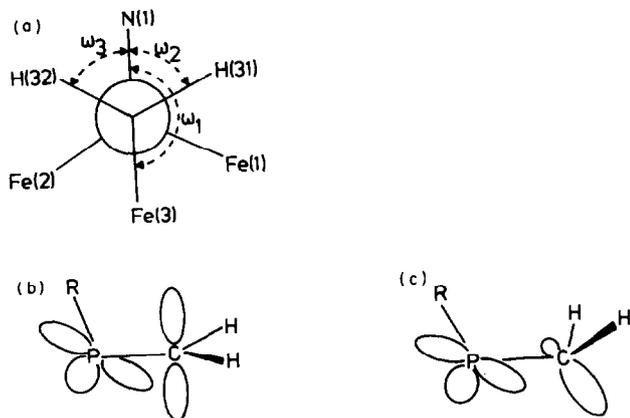
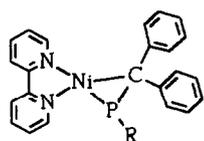


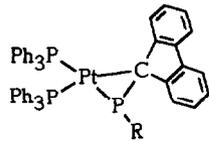
Abb. 3. (a) Newman-Projektion längs der Achse P(1)–C(31) von **18** ( $\omega_1 = 177.5(1)$ ,  $\omega_2 = 63.6(2)$ ,  $\omega_3 = -76.2(2)^\circ$ ); (b) und (c) Geometrie des Liganden  $R-P=CH_2$  ( $R = Ph_2N$ ) in **18**.

bunden, die zur Aufhebung der  $(P=C)\pi$ -Bindung führt. Die  $\eta^2$ -Koordinierung an Übergangsmetalle führt auch im Falle der C-substituierten Phosphaalkene zur Pyramidalisierung des heteroolefinischen Systems, wie am Beispiel der Komplexe  $Ni(bipy)(RP=CPh_2)$ , **M** [23a],  $(Ph_3P)_2Pt(C_{12}H_8C=PR)$  ( $R = 2,6-Me_2C_6H_3$ ), **N** [23b] und  $Ni(CO)(ClP=CR_2)_2$  ( $R = Me_3Si$ ), **O** [23c] gezeigt werden konnte.

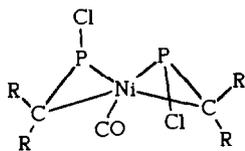
Die P–C-Bindungslänge des Liganden  $Ph_2NP=CH_2$  von **18** ist nur geringfügig kürzer als der entsprechende Abstand im analogen Cluster  $[\mu_3, \eta^2-P(An)=CH_2]_3Fe_3(CO)_{10}$  (176(1) pm) [10]. Sie unterscheidet sich auch nur wenig von dem in  $\eta^2$ - oder  $\eta^1, \eta^2$ -Phosphaalken-komplexen, z.B.  $C_5Me_5Rh(\eta^2-CH_2PPh)(CO)$  (174.0(4) pm) [8] oder  $[Fe(CO)_4]_2(\eta^1, \eta^2-CH_2=PR)$  ( $R = 2,4,6-tBu_3C_6H_2$ ) (173.7(6) pm) [20b]. In freien P-amino-substituierten Phosphaalkenen  $R_2NP=CX_2$  (**K**, **J**) mit planarem  $NPCX_2$ -Gerüst werden für den P=C-Doppel-



**M** ( $R = 2,6-Me_2C_6H_3$ ) [23a]



**N** ( $R = 2,6-Me_2C_6H_3$ ) [23b]

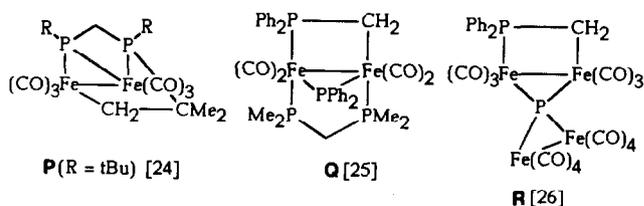


**O** ( $R = Me_3Si$ ) [23c]

TABELLE 5. Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) in **20**

Fe(1)–Fe(2)	269.9(1)	P(1)–C(11)	186.1(4)
Fe(1)–P(1)	221.7(1)	P(1)–C(7)	186.3(4)
Fe(2)–P(1)	221.0(1)	P(2)–C(11)	182.0(3)
Fe(1)–P(2)	225.3(1)	P(2)–C(12)	176.5(4)
Fe(2)–C(12)	212.2(3)	P(2)–C(13)	186.1(4)
Fe(1)–P(1)–Fe(2)	75.1(1)	P(1)–Fe(1)–P(2)	68.6(3)
Fe(1)–Fe(2)–P(1)	52.3(1)	Fe(1)–P(2)–C(11)	95.7(1)
Fe(2)–Fe(1)–P(1)	52.3(3)	P(1)–C(11)–P(2)	87.1(1)
Fe(1)–P(1)–C(12)	102.2(1)	C(11)–P(1)–Fe(1)	96.5(1)
P(2)–C(12)–Fe(2)	96.8(2)	C(12)–P(2)–C(13)	113.7(2)
C(12)–Fe(2)–Fe(1)	80.4(1)	C(11)–P(1)–C(7)	108.9(2)

bindungsabstand Werte von 165.2(1) [19] bzw. 164.1(7) pm [19] gefunden.



Der Abstand Fe(3)–C(31) liegt mit 211.8(3) pm im typischen Erwartungsbereich für Fe–C- $\sigma$ -Bindungen [22] und ist dem in  $[\mu_3, \eta^2-P(An)=CH_2]_3Fe_3(CO)_{10}$  (210.6(8) pm) [10] gut vergleichbar.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **20** sind in Tab. 5, 8 und 11 zusammengefasst. Die beiden Eisenatome Fe(1) und Fe(2) in **20** werden durch die Phosphidophosphanbrücke  $\mu_2-P(tBu)-CH_2-P(tBu)-CH_2$  zusammengehalten, die durch eine metallas-

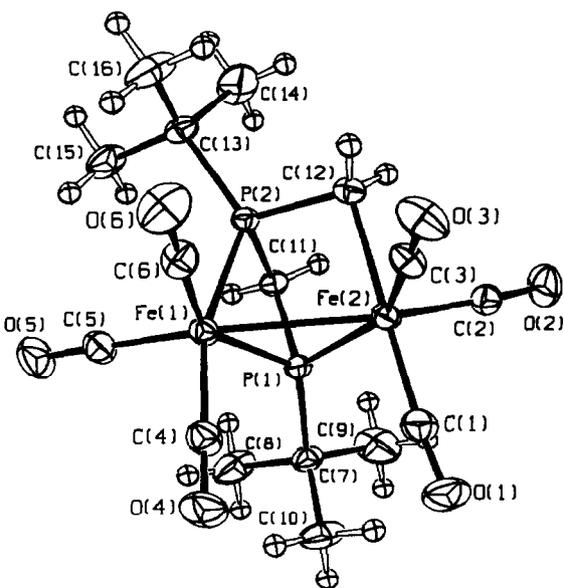
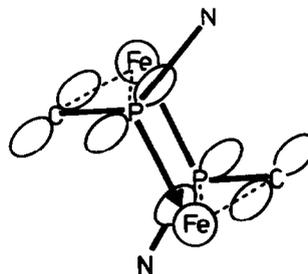


Abb. 4. Molekülstruktur von **20**.

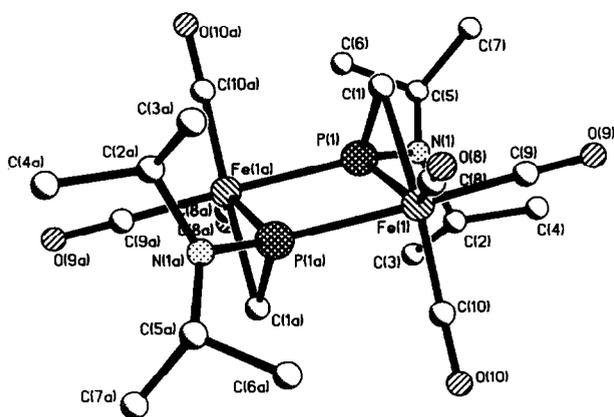
sistierte Kopf-Schwanz-Verknüpfung des Liganden  ${}^t\text{Bu}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$  aufgebaut wird (Abb. 4). Das P(1)-Atom der nahezu symmetrischen Phosphidobrücke ist mit P(2) über eine Methylengruppe verknüpft und bildet zusammen mit Fe(1) ein gespanntes  $\text{FeP}_2\text{C}$ -Chelatringssystem, dessen Geometrie sich nur wenig von dem in der strukturell eng verwandten Komplexverbindung **P** mit  $\mu_2\text{-P}({}^t\text{Bu})-\text{CH}_2-\text{P}({}^t\text{Bu})-\text{CMe}_2-\text{CH}_2$ -Brücke unterscheidet [24]. Mit 269.9(1) pm entspricht der Fe-Fe-Abstand in **20** dem in **Q** [25] (269.9(1) pm) und unterscheidet sich nur wenig von dem in **R** [26] (269.0(1) pm) mit  $\text{Ph}_2-\text{CH}_2$ -Brücke. Im nahezu planaren  $\text{PCFe}_2$ -Vierringsystem ist der Abstand P(2)-C(12) (176.5(4) pm) im Vergleich zur P-C-Einfachbindungslänge ähnlich wie in der  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2$ -Brücke von **Q** [25] (178.7(6) pm) und **R** [26] (178.6(7) pm) ungewöhnlich kurz und legt eine P-C-Bindungsordnung größer eins nahe. Die Fe- $\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2$ -Fe-Ringsysteme lassen sich daher formal von Phosphoryliden  $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}_2$  mit komplexierten ylidischen C-Atomen durch Ersatz eines Restes R durch Fe ableiten [27]. Entsprechende Befunde liegen auch für die von Lindner und Mitarbeitern beschriebenen  $\text{M}-\text{P}-\text{C}$ -Dreiringssysteme, z.B.  $(\text{CO})_3\text{Co}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2)$  [28], vor.

**23** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in den Tab. 6, 9 und 11 zusammengefasst. Im zentrosymmetrischen Molekül bilden die P-Atome der als Vierelektronendonoren fungierenden  $\eta^1, \eta^2(\mu_2\text{-P})$ -Phosphaalkenliganden  $\text{R}-\text{P}=\text{CH}_2$  ( $\text{R} = {}^i\text{Pr}_2\text{N}$ ) zusammen mit den beiden Eisenatomen Fe(1) und Fe(1a) einen verzerrten  $\text{Fe}_2\text{P}_2$ -Verband mit unterschiedlichen Fe-P-Bindungslängen (Fe(1a)-P(1)-Fe(1) 108.1(1), P(1a)-Fe(1)-P(1) 71.9(1)°, Fe(1)-P(1) 224.2(1),

Abb. 6. Bindungsverhältnisse in **23**.

Fe(1a)-P(1) 229.1(1) pm) (Abb. 5). Die Phosphaalkenliganden sind sowohl über das freie Elektronenpaar am Phosphor als auch über das  $\pi$ -System an jeweils ein Eisenatom koordiniert (Abb. 6).

In Übereinstimmung mit dieser Beschreibung der Bindungsverhältnisse sind die Substituenten an P(1) und C(1) geringfügig aus der planaren Anordnung ausgelenkt ( $\text{N}(1)-\text{P}(1)-\text{C}(1)$  112.5(2),  $\text{Fe}(1\text{a})-\text{P}(1)-\text{C}(1)$  111.5(2),  $\text{Fe}(1\text{a})-\text{P}(1)-\text{N}(1)$  127.3(1),  $\text{H}(11)-\text{C}(1)-\text{P}(1)$  120(2),  $\text{H}(12)-\text{C}(1)-\text{P}(1)$  118(2) und  $\text{H}(11)-\text{C}(1)-\text{H}(12)$  112(3)°). Für die Torsionswinkel  $\text{Fe}(1\text{a})-\text{P}(1)-\text{C}(1)-\text{H}(11)$  bzw.  $\text{N}(1)-\text{P}(1)-\text{C}(1)-\text{H}(12)$  im  $\text{Fe}(1\text{a})-\text{P}(\text{R})=\text{CH}_2$ -Fragment werden Werte von  $-9.9(2.1)$  bzw.  $-2.7(2.3)$ ° gefunden. Der Interplanarwinkel zwischen der  $\text{Fe}_2\text{P}_2$ - und  $\text{Fe}(1)-\text{C}(1)-\text{P}(1)$ - (bzw.  $\text{Fe}(1\text{a})-\text{C}(1\text{a})-\text{P}(1\text{a})$ )-Ebene beträgt 105.4°. Die Bindungslänge P(1)-C(1) (173.4(4) pm) ist mit der in  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2(\eta^1, \eta^2-\text{CH}_2=\text{PR})$  ( $\text{R} = 2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) (173.7(6) pm) [20b] nahezu identisch. An den N-Atomen liegt, wohl infolge der sterischen Wechselwirkung der sperrigen Reste ( ${}^i\text{Pr}$  und P(1) (Fe(1), Fe(1a), C(1))) eine planare Substituentenanordnung (Winkelsumme 358.1(3)°), ähnlich wie im Triisopropylamin [29], vor. Das  $\text{NC}_2$ -Gerüst der  ${}^i\text{Pr}_2\text{N}$ -Gruppe ist aus der für eine P-N( $p \rightarrow d$ ) $\pi$ -Wechselwirkung günstigen Orientierung um ca. 60° ausgelenkt (Torsionswinkel  $\text{C}(5)-\text{N}(1)-\text{P}(1)-\text{C}(1)$  bzw.  $\text{C}(2)-\text{N}(1)-\text{P}(1)-\text{C}(1)$  66.6(4) bzw. 129.6(3)°).

Abb. 5. Molekülstruktur von **23**.TABELLE 6. Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) in **23**

Fe(1)-P(1)	224.2(1)	N(1)-C(5)	146.9(6)
Fe(1)-P(1a)	229.1(1)	N(1)-C(2)	149.9(5)
Fe(1)-C(1)	211.3(4)	P(1)-N(1)	167.9(3)
P(1)-C(1)	173.4(4)		
P(1)-Fe(1)-P(1a)	71.9(1)	Fe(1)-C(1)-P(1)	70.5(1)
P(1)-Fe(1)-C(1)	46.8(1)	P(1)-N(1)-C(2)	117.1(3)
Fe(1)-P(1)-Fe(1a)	108.1(1)	C(2)-N(1)-C(5)	116.5(3)
Fe(1)-P(1)-C(1)	62.7(1)	P(1)-N(1)-C(5)	124.5(3)
C(1)-P(1)-Fe(1a)	111.5(2)	H(11)-C(1)-H(12)	112(3)
N(1)-P(1)-C(1)	112.5(2)	P(1)-C(1)-H(11)	120(2)
N(1)-P(1)-Fe(1a)	127.3(1)	P(1)-C(1)-H(12)	118(2)

## 4. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Luftausschluß durchgeführt. Zur Reinigung und Isolierung der Verbindungen wurden präparative Dünnschichtplatten der Fa. Merck (PSC Si 60, Schichtdicke 2 mm) bzw. Säulen (2 cm Durchmesser, 20 cm Länge) mit Kieselgel Si 60 verwendet. Meßgeräte: IR-Spektren: Perkin-Elmer PE 580B; NMR-Spektren: FT 80A der Fa. Varian, AC 250 und AMX 400 der Fa. Bruker; Massenspektren: Finnigan MAT 8230, MAT 311A der Fa. Varian. Die Chlorphosphane 1–3 wurden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden dargestellt [12,13].

TABELLE 7. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **18**; äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Fe(1)	7989(1)	2247(1)	4007(1)	33(1)
Fe(2)	6089(1)	2311(1)	3998(1)	34(1)
Fe(3)	6958(1)	4599(1)	3703(1)	33(1)
P(1)	7407(1)	3112(1)	4833(1)	33(1)
N(1)	7784(2)	2562(2)	5664(1)	39(1)
O(1)	8749(3)	-540(3)	4446(1)	80(1)
O(2)	9872(2)	3567(3)	4784(2)	86(1)
O(3)	6540(2)	669(3)	2873(1)	64(1)
O(4)	8580(2)	2584(3)	2714(1)	61(1)
O(5)	5414(2)	-451(3)	4250(2)	83(1)
O(6)	4996(2)	3534(3)	4902(2)	87(1)
O(7)	4447(2)	3132(3)	2763(1)	73(1)
O(8)	5361(2)	6651(3)	3552(2)	80(1)
O(9)	6379(2)	4151(2)	2182(1)	58(1)
O(10)	8601(2)	6493(3)	3693(1)	71(1)
C(1)	8449(3)	529(3)	4287(2)	48(1)
C(2)	9122(3)	3086(4)	4489(2)	51(1)
C(3)	6746(2)	1372(3)	3363(2)	42(1)
C(4)	8322(2)	2457(3)	3202(2)	41(1)
C(5)	5697(3)	611(3)	4168(2)	52(1)
C(6)	5444(3)	3105(3)	4553(2)	53(1)
C(7)	5113(2)	2819(3)	3224(2)	49(1)
C(8)	5978(3)	5851(3)	3619(2)	48(1)
C(9)	6611(2)	4273(3)	2775(2)	40(1)
C(10)	7961(2)	5748(3)	3687(2)	45(1)
C(11)	7992(2)	3520(3)	6246(1)	41(1)
C(12)	8908(3)	4185(4)	6459(2)	55(1)
C(13)	9112(4)	5079(4)	7029(2)	76(2)
C(14)	8408(6)	5278(5)	7368(2)	94(2)
C(15)	7503(5)	4633(6)	7164(3)	91(2)
C(16)	7281(3)	3722(5)	6598(2)	65(2)
C(21)	7930(2)	1124(3)	5835(1)	40(1)
C(22)	7112(3)	285(4)	5775(2)	67(2)
C(23)	7256(5)	-1095(5)	5924(3)	99(2)
C(24)	8214(5)	-1622(5)	6141(3)	95(3)
C(25)	9021(4)	-784(5)	6227(3)	83(2)
C(26)	8891(3)	600(4)	6069(2)	58(1)
C(31)	7386(3)	4898(3)	4803(1)	39(1)

TABELLE 8. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **20**; äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Fe(1)	7236.2(5)	3187.6(4)	966.6(3)	45.9(2)
Fe(2)	7455.0(5)	1098.1(4)	796.1(3)	46.1(2)
P(1)	7885.9(8)	2007.2(7)	1990.2(5)	42.7(3)
P(2)	5540.4(8)	2402.3(7)	1261.1(5)	43.3(3)
O(1)	10113(3)	934(3)	689(2)	100(2)
O(2)	7283(3)	-1051(2)	1356(2)	97(2)
O(3)	6480(3)	976(2)	-1062(2)	85(1)
O(4)	9772(3)	3583(3)	697(2)	95(2)
O(5)	7113(3)	5131(3)	1869(2)	109(2)
O(6)	5771(4)	3529(3)	-812(2)	104(2)
C(1)	9097(4)	1028(3)	752(2)	65(2)
C(2)	7385(4)	-215(3)	1134(2)	62(2)
C(3)	6877(4)	1026(3)	-340(3)	59(2)
C(4)	8789(4)	3422(3)	810(3)	65(2)
C(5)	7152(4)	4372(3)	1510(3)	69(2)
C(6)	6344(4)	3408(3)	-118(3)	65(2)
C(7)	9327(3)	1968(3)	2942(2)	58(1)
C(8)	9269(5)	2868(4)	3526(3)	114(3)
C(9)	9298(5)	936(5)	3392(3)	127(3)
C(10)	10549(4)	2036(4)	2666(3)	93(2)
C(11)	641b(3)	2932(3)	2344(2)	49(1)
C(12)	5461(3)	1191(3)	729(2)	57(1)
C(13)	3926(3)	2957(3)	1219(3)	62(2)
C(14)	3166(5)	2112(4)	1504(5)	129(3)
C(15)	4077(4)	3898(4)	1796(3)	93(2)
C(16)	3262(5)	3282(5)	311(3)	112(3)

## 4.1. Darstellung der Chlormethylphosphane 4–7

Jeweils 7.6 g (50 mmol) **1**, gelöst in 30 ml Petrol-ether 40/60, wurden mit 4.4 g (55 mmol) Pyridin versetzt und bei 0°C mit 8.9 g (50 mmol) 2,6-Diisopropylphenol bzw. 3.5 g (48 mmol) Diethylamin, 4.9 g (48 mmol) Diisopropylamin oder 8.1 g (48 mmol) Diphe-

TABELLE 9. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **23**; äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Fe(1)	1595(1)	9692(1)	9154(1)	31(1)
P(1)	-172(1)	10810(1)	9299(1)	29(1)
N(1)	-727(3)	11462(2)	7960(3)	42(1)
O(8)	4456(3)	8984(3)	10447(3)	68(1)
O(9)	2899(4)	10580(2)	6986(3)	73(1)
O(10)	506(4)	8017(2)	7597(3)	71(1)
C(8)	3348(5)	9260(3)	9949(4)	44(1)
C(9)	2384(4)	10239(3)	7828(4)	45(1)
C(10)	919(5)	8669(3)	8218(4)	43(1)
C(1)	1620(5)	11095(3)	9976(4)	37(1)
C(2)	-1376(6)	10915(4)	6775(4)	55(2)
C(3)	-3047(7)	10890(5)	6596(6)	77(2)
C(4)	-735(8)	11261(5)	5574(5)	78(3)
C(5)	-976(6)	12515(3)	7948(5)	53(2)
C(6)	-2733(8)	12891(4)	9039(6)	74(2)
C(7)	442(8)	13071(5)	7832(7)	84(3)

nylamin versetzt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Pyridinhydrochlorids wurde das Lösungsmittel i. Vak. (20°C, 1 mbar) aus dem Filtrat abgezogen und die verbleibenden Rückstände durch fraktionierende Destillation (**4**, Sdp. 65°C, 1 mbar), Kurzwegdestillation (**5**, Sdp. 100°C, 0.1 mbar; **7**, Sdp. 75°C, 0.1 mbar) oder Umkristallisation aus Toluol (**6**, Schmp. 42°C) gereinigt. Ausbeuten: 7.99 g (88%) **4**, 8.25 g (80%), **5**, 10.22 g (75%) **6**, 10.25 g (70%) **7**.

**4**: Gef.: C, 32.08; H, 6.33. C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>NP (187.9) ber.: C, 31.94; H, 6.43%.

**5**: Gef.: C, 36.18; H, 7.37; N, 5.73. C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>NP (216.1) ber.: C, 38.91; H, 7.46; N, 6.48%.

**6**: Gef.: C, 56.05; H, 4.45. C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>NP (284.0) ber.: C, 54.96; H, 4.26%.

**7**: Gef.: C, 53.36; H, 6.90. C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>OP (293.2) ber.: C, 53.26; H, 6.53%.

#### 4.2. Darstellung der Eisenkomplexe 8–14

Zu einer Suspension von jeweils 3.65 g (10 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in 30 ml Petrolether 40/60 wurden 10 mmol der entsprechenden Chlorphosphane **1–7** gegeben. Nach 12–16 h Rühren bei 20°C wurden die flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches i. Vak. (20°C, 0.1 mbar) abgezogen und der verbleibende Rückstand durch Kurzwegdestillation i. Vak. (0.01 mbar) oder Umkristallisation (**13**) aus n-Hexan bei –30°C gereinigt. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. 10.

#### 4.3. Enthalogenerierung der Eisenkomplexe 9–14 mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>

Eine Lösung der Eisenkomplexe (jeweils 3 mmol) in 20 ml Petrolether 40/60 wurde mit 14.55 g (40 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> versetzt und die Reaktionsmischung 1 h auf

TABELLE 10. Ansätze, Ausbeuten und analytischen Daten für 8–23

	Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> , Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> (g (mmol))	Phosphan Komplex (g (mmol))	Ausbeute (g (%))	Summenformel (Molmasse) M <sup>+</sup>	Analysen (Gef. (%)) (ber.)			
					C	H	N	P
<b>8</b>	3.65 (10)	1.51 (10) <b>1</b>	1.76 (55)	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> FeO <sub>4</sub> P (319.2) 318 <sup>a</sup>	18.89 (18.81)	0.79 (0.63)		9.38 (9.70)
<b>9</b>	3.65 (10)	1.59 (10) <b>2</b>	1.47 (45)	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> P (326.9)				
<b>10</b>	3.65 (10)	1.73 (10) <b>3</b>	2.25 (66)	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> P (340.9) 340 <sup>a</sup>	31.12 (31.71)	3.71 (3.25)		
<b>11</b>	3.65 (10)	1.88 (10) <b>4</b>	1.88 (53)	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> FeNO <sub>4</sub> P (355.9) 355 <sup>a</sup>	29.61 (30.37)	3.56 (3.40)	3.50 (3.94)	
<b>12</b>	3.65 (10)	2.16 (10) <b>5</b>	2.30 (60)	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> FeNO <sub>4</sub> P (384.0)	34.20 (34.41)	4.27 (4.20)		7.98 (8.07)
<b>13</b>	3.65 (10)	2.84 (10) <b>6</b>	2.26 (50)	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> FeNO <sub>4</sub> P (452.0) 451 <sup>a</sup>	45.10 (45.17)	3.09 (2.68)	3.09 (3.10)	
<b>14</b>	3.65 (10)	2.93 (10) <b>7</b>	2.76 (60)	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> FeO <sub>5</sub> P (461.1)	45.19 (44.29)	4.70 (4.15)		
<b>15</b>	14.55 (40)	0.98 (3) <b>9</b>	0.64 (40)	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>10</sub> P (535.7) 536	30.52 (31.39)	1.83 (1.69)		
<b>16</b>	14.55 (40)	1.02(3) <b>10</b>	0.74 (45)	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>10</sub> P (549.8) 550	32.59 (32.77)	2.04 (2.02)		
<b>17</b>	14.55 (40)	1.07 (3) <b>11</b>	0.51 (30)	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> Fe <sub>3</sub> NO <sub>10</sub> P (564.8) 564	31.26 (31.90)	2.26 (2.14)	2.54 (2.48)	
<b>18</b>	14.55 (40)	1.36 (3) <b>13</b>	0.75 (38)	C <sub>23</sub> H <sub>12</sub> Fe <sub>3</sub> NO <sub>10</sub> P (660.8) 661	40.89 (41.81)	2.07 (1.82)	2.01 (2.12)	
<b>19</b>	14.55 (40)	1.38 (3) <b>14</b>	0.88 (44)	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>11</sub> P (669.9) 670	40.82 (41.24)	2.91 (2.86)		
<b>20</b>	3.02 (6.0)	1.02 (3) <b>10</b>	0.19 (26)	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> (483.9) 484	38.69 (39.71)	4.71 (4.58)		
<b>21</b>	3.02 (6.0)	1.02 (3) <b>10</b>	0.22 (30)	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> (483.9) 484	39.08 (39.71)	4.65 (4.58)		
<b>22</b>	3.02 (6.0)	1.07 (3) <b>11</b>	0.23 (30)	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> (514.0) 514	37.64 (37.39)	4.85 (4.71)	5.25 (5.45)	
<b>23</b>	3.02 (6.0)	1.15 (3) <b>12</b>	0.27 (32)	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> (569.9) 570	42.53 (42.14)	5.42 (5.66)		

<sup>a</sup> Bezogen auf <sup>35</sup>Cl.

60°C erhitzt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. (20°C, 0.1 mbar) verbleibende Rückstand wurde zweimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die Extrakte wurden nach Einengen auf ca. 5 ml säulenchromatographisch (Kieselgel Si 60, Laufmittel Petrol-ether 40/60) aufgearbeitet. Dabei fielen 15–19 nach Abziehen des Lösungsmittels aus den Eluaten als blaugrün bis schwarzgrün gefärbte Festkörper an, die im Bedarfsfall durch präparative Schichtchromatographie (PSC-Platten der Fa. Merck, Kieselgel Si 60, Laufmittel Petrolether 40/60) weiter gereinigt werden konnten. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. 10.

#### 4.4. Darstellung des Phosphidokomplexes 8a

Eine Lösung von 5.03 g (10 mmol)  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  in 20 ml Toluol wurde mit 3.02 g (20 mmol)  $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$  12 h bei 20°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. (20°C, 0.1 mbar) wurde der verbleibende Rückstand mit 20 ml Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wurde nach Einengen auf 2 ml schichtchromatographisch (PSC-Platten der Fa. Merck, Kieselgel Si 60, Laufmittel Petrolether 40/60) aufgetrennt. Die Zone mit einem  $R_f$ -Wert von 0.3 enthielt 8a. Es konn-

te durch Eluieren mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach Abziehen des Lösungsmittels in Form eines gelben Öls erhalten werden, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- sowie IR- und massenspektrometrische Untersuchungen belegen die vorgeschlagene Struktur. Ausbeute: 0.51 g (10%).  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{-P}_2$  (511.6) ( $M^+ = 511$ ) [ $^{35}\text{Cl}$ ].

#### 4.5. Enthlogenierung der Eisenkomplexe 10–13 mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

Eine Lösung der Eisenkomplexe 10–13 (je 3 mmol) in 20 ml Toluol wurde mit 3.02 g (6 mmol)  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  versetzt und 48 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels und Eisenpentacarbonyl i. Vak. (20°C, 0.1 mbar) verbleibende Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und über eine Schicht von 10 cm Kieselgel Si 60 filtriert. Zur Isolierung von 20, 21 und 25 wurde das i. Vak. (20°C, 0.1 mbar) eingengte Filtrat der Umsetzung von 10 mit  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  durch präparative Schichtchromatographie (s.o.) aufgearbeitet. Die Fraktionen mit den  $R_f$ -Werten 0.2 (gelb), 0.3 (rot) und 0.7 (orange) enthielten 20, 21 bzw. 25. Nach Eluieren mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. konnten 20, 21 und 25 in Form

TABELLE 11. Kristallographische Daten von 18, 20 und 23 [29]

	18	20	23
Molmasse	660.9	483.9	569.9
Kristallgröße (mm)	0.32 × 0.38 × 0.41	0.13 × 0.25 × 0.44	0.09 × 0.16 × 0.27
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Gitterkonstanten $a$ (Å)	13.788(3)	10.768(2)	90.73(2)
$b$ (Å)	9.752(2)	12.765(2)	13.790(4)
$c$ (Å)	19.930(5)	16.408(3)	10.387(3)
$\beta$ (°)	106.79(2)	106.51(2)	97.24(2)
Formeleinheiten $Z$	4	4	4
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	2565.5(10)	2162.3(4)	1289.2(6)
Dichte $d_{\text{ber}}$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1.711	1.487	1.469
Temperatur (K)	293	297	293
$F(000)$	1320	984	592
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ (cm <sup>-1</sup> )	17.9	15.1	17.9
Absorptionskorrektur	semiempirisch	analytisch	semiempirisch
Strahlung	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$
Monochromator	Graphit	Zr-Filter	Graphit
Gerät	Siemens P4	Siemens-AED-1	Siemens P4
Scan	$\omega$	$2\theta-\omega$	$\omega$
$2\theta$ -Meßbereich (°)	3.0–55.0	5.0–50.0	3.0–50.0
$\omega$ -Scanbreite (°)	1.40	1.02	0.60
Scangeschwindigkeit (° min <sup>-1</sup> )	2.00–15.00	0.97–1.94	3.08–14.65
Reflexe, gemessen	6506	7086	2563
Reflexe, unabhängig	5892	3790	2290
Reflexe, beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ )	4754	2892	1471
Parameter, verfeinert	392	243	201
$R$ (%)	3.98	3.81	3.15
$R_w$ (%)	4.00	3.58	3.13
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å <sup>3</sup> )	+0.39/–0.45	+0.51/–0.24	+0.36/–0.24

gelber bzw. roter Kristalle isoliert werden. Die analoge Aufarbeitung des Reaktionsgemisches der Umsetzung von **11** bzw. **12** mit  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  lieferte die Verbindungen **22** und **26** bzw. **23** und **27**. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. 10.

Eine dünnstichtchromatographische Trennung und Isolierung der bei Umsetzung von **13** mit  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  gebildeten Produkte **24** und **28** gelang dagegen nicht, da sich **24** auf der Oberfläche des Trägermaterials zersetzte.

#### 4.6. Kristallstrukturanalysen von **18**, **20** und **23**

Die Kristallstrukturdaten für **18**, **20** und **23** sind in Tab. 11 zusammengefaßt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch die Gleichung  $w = [\sigma^2(F_o) + gF_o^2]^{-1}$  gegeben ( $g = 0.0005$  für **18** und  $0.0002$  für **20**). Alle Nichtwasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Die Lageparameter der Wasserstoffatome von **18** und **23** konnten einer Differenzsynthese entnommen werden und wurden in den letzten Verfeinerungszyklen berücksichtigt. Die Wasserstoffatome von **20** wurden in idealisierten Positionen (Reitermodell, C–H = 95 pm) angenommen. Die Berechnungen erfolgten mit dem SHELXTL-Programmsystem für **18** und **23** und SHELX-76 für **20** [30].

#### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der Fa. Bayer AG und Hoechst AG danken wir für großzügige Chemikalienspenden.

#### Literatur

- 1 C. Ferri, in *Reaktionen der Organischen Synthese*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 232.
- 2 H. Alper, in I. Wender und P. Pino (Hrsg.), *Organic Synthesis via Metal Carbonyls, Vol. II*, Wiley, New York, 1977, S. 545; G. Berens, F. Kaplan, R. Rimerman, B.W. Roberts und A. Wissner, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 7076.
- 3 W.T. Brady, *Synthesis* (1971) 415; R. Rossi und P. Diversi, *ibid.*, (1973) 25.
- 4 R. Appel, J. Peters und A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.*, **22** (1981) 4957; R. Appel, J. Peters und R. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **475** (1981) 18.
- 5 (a) R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew. Chem.*, **93** (1981) 771; (b) R. Appel und F. Knoll, in A.G. Sykes (Hrsg.) *Advances in Inorganic Chemistry*, Academic Press, San Diego, 1989, S. 259.
- 6 H. Bock und M. Bankmann, *Angew. Chem.*, **98** (1986) 287; M.J. Hopkinson, H.W. Kroto, J.F. Nixon und N.P.C. Simmons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 513; B. Pellerini, P. Guenot und J.M. Denis, *Tetrahedron Lett.*, **28** (1987) 5811; B. Deschamps und F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1010.
- 7 R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel und F. Knoch, *Angew. Chem.*, **96** (1984) 905; K. Issleib, H. Schmidth und C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **488** (1982) 75.
- 8 H. Werner, W. Paul, J. Wolf, M. Steinmetz, R. Zolk, G. Müller, O. Steigelmann und J. Riede, *Chem. Ber.*, **122** (1989) 1061.
- 9 (a) F. Bitterer, D.J. Brauer, F. Dörrenbach und O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.*, **399** (1990) C4; (b) S. Adelt, F. Bitterer, J. Fischer, J. Rothe, O. Stelzer und W.S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 1999; (c) F. Bitterer, D.J. Brauer, F. Dörrenbach, J. Fischer und O. Stelzer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **47** (1992) 1529.
- 10 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Orama und M. Wasiucionek, *J. Organomet. Chem.*, **310** (1986) 225.
- 11 W. Paul und H. Werner, *Chem. Ber.*, **118** (1985) 3032.
- 12 K. Karaghiosoff, C. Cleve und A. Schmidpeter, *Phosphorus and Sulfur*, **28** (1986) 289.
- 13 A.A. Prishchenko, E.S. Novikova und I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **51** (1981) 484.
- 14 M. Wieber und B. Eichhorn, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 2733.
- 15 (a) F.A. Cotton und R.V. Parish, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1440; H. Haas und R.K. Sheline, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) 2996; (b) A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1430.
- 16 J.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe, in *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1*, Pergamon Press, Oxford, 1967, S. 357.
- 17 R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton und O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.*, **222** (1981) 263.
- 18 N.J. Taylor, G.N. Mott und A.J. Carty, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 560.
- 19 A.N. Chernega, A.V. Ruban, V.D. Romanenko, L.N. Markovski, A.A. Korkin, M.Y. Antipin und Y.T. Struchkov, *Heteroatom. Chem.*, **2** (1991) 229.
- 20 (a) J.F. Nixon, *Chem. Rev.*, **88** (1988) 1327; (b) R. Appel, C. Casser und F. Knoch, *J. Organomet. Chem.*, **293** (1985) 213.
- 21 H.O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S. 150.
- 22 (a) F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1987) S1; (b) A.G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) S1.
- 23 (a) T.A. van der Knaap, L.W. Jenneskens, H.J. Meeuwissen, F. Bickelhaupt, D. Walther, E. Dinjus, E. Uhlig und A.L. Spek, *J. Organomet. Chem.*, **254** (1983) C33; (b) J.G. Kraaijkamp, G. van Koten, T.A. van der Knaap, F. Bickelhaupt und C.H. Stam, *Organometallics*, **5** (1986) 2014; (c) R. Appel, C. Casser und F. Knoch, *J. Organomet. Chem.*, **297** (1985) 21.
- 24 F. Bitterer, D.J. Brauer, F. Dörrenbach und O. Stelzer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **47** (1992) 497.
- 25 N.M. Doherty, G. Hogarth, S.A.R. Knox, K.A. Macpherson, F. Melchior und A.G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 540.
- 26 G. Heßler, K.P. Langhans, O. Stelzer und W.S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, **452** (1993) 55.
- 27 G. Huttner und K. Knoll, *Angew. Chem.*, **99** (1987) 765.
- 28 E. Lindner, P. Neese, W. Hiller und R. Fawzi, *Organometallics*, **5** (1986) 2030.
- 29 H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle und H. Oberhammer, *Angew. Chem.*, **103** (1991) 193.
- 30 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57603 für **18**, CSD-57610 für **20** und CSD-57603 für **23**, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.