

Journal of Organometallic Chemistry, 191 (1980) 161–169
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

R-P-VERBRÜCKTE EISEN-CLUSTER-HYDRIDE *

GOTTFRIED HUTTNER **, JOSEF SCHNEIDER, GERHARD MOHR und
 JOACHIM VON SEYERL

*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät Chemie der Universität Konstanz,
 Postfach 5560, D-7750 Konstanz (B.R.D.)*

(Eingegangen den 15. Oktober 1979)

Summary

Trinuclear clusters $RPF_3(CO)_9H_2$ ($R = Ph, p-C_6H_4OCH_3, C_6H_{11}, t-Bu, CH_2CH_2CN$) are obtained in fair yields by treatment of $Fe_3(CO)_{12}$ with primary phosphanes, RPH_2 . X-ray structure analysis of $PhPF_3(CO)_9H_2$ reveals a trigonal pyramidal frame-work for the cluster with an iron triangle at the base and the phosphorus atom at the apex. Two of the three Fe—Fe bonds are bridged by hydrogens.

Reaction of $C_5H_5(CO)_2MnP(C_6H_5)H_2$ with $Fe_3(CO)_{12}$ gives an improved yield of the known trinuclear heterometallic cluster $C_5H_5(CO)_2MnFe_2(CO)_6PC_6H_5$.

Zusammenfassung

$Fe_3(CO)_{12}$ reagiert mit primären Phosphanen, RPH_2 , in guten Ausbeuten zu den dreikernigen Clustern $RPF_3(CO)_9H_2$ ($R = Ph, p-C_6H_4OCH_3, C_6H_{11}, t-Bu, CH_2CH_2CN$). Für $PhPF_3(CO)_9H_2$ zeigt die Röntgenstrukturanalyse ein trigonales pyramidales Grundgerüst mit einem Eisen-Dreieck als Basis und dem Phosphoratom an der Spitze. Zwei der drei Fe—Fe-Bindungen tragen H-Brücken.

Die Reaktion von $C_5H_5(CO)_2MnP(C_6H_5)H_2$ mit $Fe_3(CO)_{12}$ führt in verbesserter Ausbeute zu der bereits bekannten heterometallischen dreikernigen Verbindung $C_5H_5(CO)_2MnFe_2(CO)_6PC_6H_5$.

Einleitung

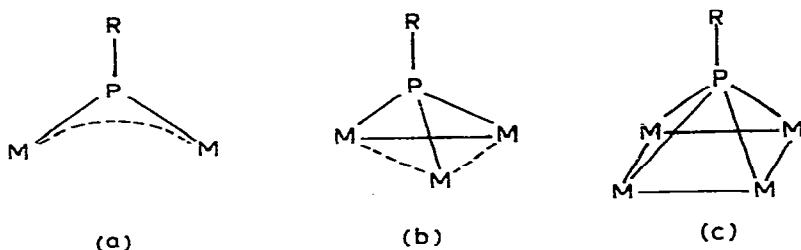
Bei unseren Untersuchungen zur Synthese des Clusters (I) ($C_5H_5(CO)_2MnPPhFe_2(CO)_6$) [1] erhielten wir mitunter geringe Mengen eines Komplexes der Zusammensetzung $PhPF_3(CO)_9H_2$ (II) als Nebenprodukt. Im An-

* Herrn Professor Dr.-Ing. Helmut Behrens zu seinem 65. Geburtstag am 30. Mai 1980 gewidmet

** Korrespondenz-Autor.

schluss an die Strukturbestimmung von II konnten wir mehrere rationelle Methoden für seine Synthese entwickeln. Eines der aufgefundenen Reaktionsmuster liess sich auf die Darstellung heterometallischer Cluster vom Typ I übertragen und führte zu einer wesentlichen Verbesserung der bisher für die Darstellung von I eingesetzten Synthesemethoden. Wir berichten hier über dieses Verfahren sowie über Synthese und Struktur von II.

Im Vergleich zu den zahlreichen Clustern, die Schwefelatome als Brückenliganden [2] enthalten, gibt es bis heute nur wenige Cluster, in welchen die zu dem Sextett-Atom Schwefel im weiteren Sinne isoelektronischen Sextett-Teilchen $R-\bar{P}$ als Liganden gebunden sind. Die wenigen bekannten Beispiele zeigen jedoch, dass diese Teilchen, ähnlich wie Schwefel, auf sehr verschiedene Arten als Liganden wirken können: In zweikernigen Phosphinidenkomplexen wie $[C_5H_5(CO)_2Mn]_2PPh$ [3] verbrücken sie zwei Sechzehn-Elektronen-Komplexfragmente; in solchen Komplexen ist der Phosphor trigonal planar koordiniert (a).

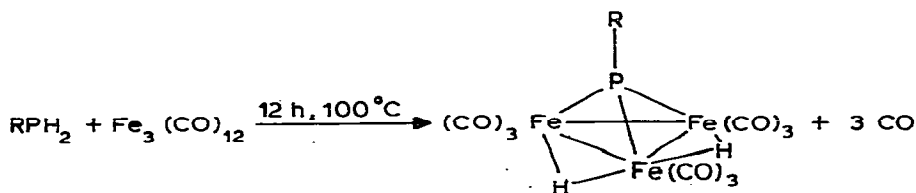


In höherkernigen Verbindungen können $R-P$ -Reste als μ^3 -Phosphido-Liganden tetraedrisch koordinierten Phosphor enthalten (b) [4] oder als μ^4 -Phosphido-Liganden (c) [5] vier Metalle so überbrücken, dass das Phosphoratom quadratisch pyramidal koordiniert ist.

$R-P$ -Fragmente bieten sich damit wegen ihrer flexiblen Koordinationsgeometrie als ideale Verknüpfungs-Elemente für den Aufbau von Metallclustern an. Bisher gibt es jedoch nur wenige rationelle Synthesen für solche Cluster.

Synthese und Eigenschaften von $PhPFe_3(CO)_9H_2$

Wir fanden nun, dass bei der Umsetzung von RPH_2 mit $Fe_3(CO)_{12}$ die Komplexe II entstehen:



- (IIa : $R = C_6H_5$
- IIb : $R = p-C_6H_4OCH_3$;
- IIc : $R = C_6H_{11}$;
- IId : $R = t-Bu$;
- IIe : $R = CH_2CH_2CN$)

TABELLE 1
SPEKTROSKOPISCHE DATEN FÜR $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{H}_2\text{PR}$ (IIa–IIe)

Verbindung	R	$^1\text{H-NMR}^a$	$^{31}\text{P-NMR}^b$	IR ^c
IIa	Ph	(a) R: 7.8(m) (b) FeHFe: -23.85(30.4) (d)	380	2093(m), 2010(s) 2060(s), 1991(m) 2035(ss), 1978(w)
IIb	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe	(a) R: 7.9(m), 4(s) (b) FeHFe: -23.78(28)(d)	382	2092(m), 2008(s) 2060(s), 1989(m) 2031(ss), 1976(w)
IIc	C ₆ H ₁₁	(a) R: 2.15(m) (b) FeHFe: -24(28)(d)	432	2093(w), 2006(s) 2058(s), 1988(m) 2031(ss), 1974(w)
II d	<i>t</i> -Bu	(a) R: 1.86(m) (b) FeHFe: -22.17(29.6)(d)	467	2081(m), 2008(s) 2058(s), 1985(m) 2032(ss), 1973(w)
IIe	CH ₂ CH ₂ CN	(a) R: 4.18(m), 3.38(m) (b) FeHFe: -24.10(32)(d)	389	2099(w), 2006(s) 2062(s), 1990(m) 2035(ss), 1971(w)

^a δ -Werte in ppm rel. ext. TMS (in Aceton-*d*₆), in Klammern $J(\text{PH})$ in Hz (m = Multiplett, d = Dublett, s = Singulett). ^b δ -Werte in ppm rel. H₃PO₄ mit $\delta(\text{P}(\text{OMe})_3)$ 139 ppm in Toluol. ^c cm⁻¹ in *n*-Hexan (IIe in CH₂Cl₂) (w = schwach, m = mittel, s = stark, ss = sehr stark).

Analysenreine Produkte werden in Ausbeuten zwischen 30 und 65% durch Sublimation erhalten. Das Vorliegen eines μ^3 -Phosphido-Liganden in II gibt sich durch jeweils ein scharfes Singulett im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum in dem für diese Koordinationsform des Phosphors typischen Bereich um +400 ppm (rel. H₃PO₄) zu erkennen (Tab. 1). Die Resonanzsignale der Brückenwasserstoffatome liegen jeweils bei ca. -24 ppm (Tab. 1) (rel. ext. TMS) und sind durch die Kopplung mit den Phosphorkern zum Dublett ($J(\text{P}\cdots\text{H}) \approx 30$ Hz, Tab. 1) aufgespalten. Im Massenspektrum der Verbindungen beobachtet man jeweils den Molekülpeak sowie die durch sukzessive Abspaltung von 9 CO-Gruppen entstehenden Fragmentationen neben den um jeweils ein oder zwei Wasserstoffe ärmeren Ionen. Charakteristisch sind weiter Signale für die Ionen Fe_3P^+ , Fe_3PH_2^+ , Fe_2PR^+ , FePR^+ und Fe^+ .

Die IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (Tab. 1) sind für IIa–IIe ihrer Bandenlage und Intensität nach nahezu identisch, so dass die für IIa durch Strukturanalyse ermittelte Anordnung der CO-Gruppen auch in IIb–IIe praktisch unverändert vorliegen dürfte*.

Struktur von IIa

Kristalldaten: $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{H}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ (IIa), Mol.-Masse = 530, *a* 1003.3(6), *b* 854.2(4), *c* 2362(3) pm, β 97.64(7)°; Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, Die Zellkonstanten wurden an einem Diffraktometer (Syntex P3) bei $T -80^\circ\text{C}$ ermittelt. Am gleichen Gerät erfolgte die Sammlung der Messdaten: $T 80^\circ\text{C}$, ω -Scan, $\Delta\omega 1^\circ$, $1.0 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $2 \leq 2\theta \leq 40^\circ$, Mo- K_α , Graphit-Monochromator,

* Die zu II analogen Stickstoffverbindungen $\text{RNFe}_3(\text{CO})_9\text{H}_2$ lassen sich aus $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ durch Reaktion mit RNO_2 oder $\text{RC}\equiv\text{N}$ darstellen [11].

TABELLE 2
STRUKTURPARAMETER VON IIa^a

Lageparameter ^c				
Atom	x/a	y/b	z/c	B
Fe(1)	0.95253(8)	0.2386(1)	0.11835(3)	
Fe(2)	0.79127(7)	0.4687(1)	0.06658(3)	
Fe(3)	0.68674(8)	0.18444(9)	0.08270(3)	
P(1)	0.7741(1)	0.3506(2)	0.14548(6)	
C(11)	0.9698(6)	0.0867(9)	0.1730(3)	
O(11)	0.9762(5)	-0.0083(6)	0.2056(2)	
C(12)	1.0753(7)	0.3650(8)	0.1582(3)	
O(12)	1.1526(6)	0.4450(6)	0.1828(2)	
C(13)	1.0576(7)	0.1552(8)	0.0693(3)	
O(13)	1.1209(6)	0.1065(7)	0.0355(2)	
C(21)	0.6326(8)	0.5641(7)	0.0609(3)	
O(21)	0.5318(6)	0.6256(5)	0.0573(2)	
C(22)	0.8866(7)	0.6440(8)	0.0839(3)	
O(22)	0.9449(5)	0.7571(6)	0.0952(2)	
C(23)	0.7929(6)	0.4433(8)	-0.0087(3)	
O(23)	0.7959(5)	0.4274(6)	-0.0571(2)	
C(31)	0.5190(8)	0.2504(7)	0.0860(3)	
O(31)	0.4120(5)	0.2914(6)	0.0883(2)	
C(32)	0.6647(6)	0.0066(8)	0.1186(3)	
O(32)	0.6524(6)	-0.1061(3)	0.1442(3)	
C(33)	0.6604(6)	0.1255(7)	0.0082(3)	2.9(1)
O(33)	0.6383(5)	0.0855(6)	-0.0377(2)	
C(1)	0.7313(5)	0.4034(6)	0.2140(2)	2.1(1)
C(2)	0.7312(7)	0.2902(8)	0.2570(3)	3.9(1)
C(3)	0.6977(7)	0.3335(8)	0.3098(3)	4.5(2)
C(4)	0.6618(7)	0.4851(8)	0.3195(3)	4.1(2)
C(5)	0.6600(7)	0.5964(8)	0.2799(3)	4.2(2)
C(6)	0.6940(7)	0.5570(8)	0.2237(3)	3.5(1)
H(1)	0.849(6)	0.115(7)	0.088(2)	3(1)
H(2)	0.938(6)	0.364(7)	0.080(2)	5(1)

Berechnete Wasserstofflagen^b

H(12)	0.75545	0.16940	0.24757	4.0
H(13)	0.69869	0.24345	0.34304	4.0
H(14)	0.62942	0.52232	0.35878	4.0
H(15)	0.62368	0.71594	0.28789	4.0
H(16)	0.70650	0.64866	0.19318	4.0

Anisotrope Temperaturfaktoren^c

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Fe(1)	2.05(4)	2.44(4)	2.10(4)	0.41(3)	0.17(3)	-0.15(3)
Fe(2)	2.31(4)	2.14(4)	2.03(4)	0.22(3)	0.45(3)	0.16(3)
Fe(3)	2.06(4)	1.94(4)	2.37(4)	0.21(3)	0.23(3)	-0.16(3)
P(1)	2.36(8)	2.00(7)	2.05(7)	0.25(6)	0.38(5)	0.02(5)
C(11)	2.3(3)	4.0(4)	3.7(3)	0.7(3)	-0.1(2)	-0.2(3)
O(11)	5.5(3)	5.5(3)	4.2(3)	1.3(2)	0.6(2)	2.6(2)
C(12)	2.9(3)	3.7(3)	3.5(3)	0.8(3)	0.6(3)	0.2(3)
O(12)	5.2(3)	5.6(3)	4.3(3)	-2.0(2)	-0.3(2)	-1.3(2)
C(13)	2.5(3)	3.5(3)	4.4(4)	0.9(3)	-0.7(3)	-0.4(3)
O(13)	4.7(3)	7.8(4)	6.1(3)	2.4(3)	1.6(3)	-2.0(3)
C(21)	3.8(4)	2.0(3)	3.6(3)	0.0(3)	0.4(3)	0.3(2)
O(21)	3.4(3)	3.9(2)	6.5(3)	1.8(2)	0.0(2)	0.7(2)
C(22)	3.3(3)	3.2(3)	3.1(3)	0.2(3)	0.6(3)	0.1(3)
O(22)	5.3(3)	3.6(3)	6.7(3)	-1.2(2)	1.0(2)	-0.9(2)
C(23)	3.1(3)	4.2(3)	1.7(3)	0.6(3)	0.8(2)	0.4(2)
O(23)	4.6(3)	6.4(3)	4.0(3)	0.7(2)	1.6(2)	0.1(2)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Anisotrope Temperaturfaktoren ^c						
Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C(31)	3.1(4)	2.4(3)	3.6(3)	0.0(3)	0.4(3)	0.4(2)
O(31)	2.8(2)	4.6(2)	7.0(3)	0.8(2)	1.3(2)	1.1(2)
C(32)	3.0(3)	2.9(3)	4.1(3)	0.1(3)	0.1(3)	0.1(3)
O(32)	5.5(3)	3.6(3)	10.1(4)	0.1(2)	1.3(3)	3.0(3)
O(33)	5.0(3)	5.3(3)	4.4(3)	1.5(2)	-0.7(2)	-1.9(2)

Abstände und Winkel (pm bzw. °)			
Fe(1)—Fe(2)	272.9(1)	Fe(1)—C(11)	182.2(8)
Fe(1)—Fe(3)	272.7(1)	Fe(1)—C(12)	180.5(7)
Fe(2)—Fe(3)	269.2(1)	Fe(1)—C(13)	181.2(7)
Fe(1)—P(1)	219.9(2)	Fe(2)—C(21)	177.7(8)
Fe(2)—P(1)	214.6(2)	Fe(2)—C(22)	179.5(7)
Fe(3)—P(1)	215.3(2)	Fe(2)—C(23)	179.4(6)
Fe(1)—H(1)	158(6)	Fe(3)—C(31)	178.7(8)
Fe(1)—H(2)	140(6)	Fe(3)—C(32)	176.8(7)
Fe(2)—H(2)	172(6)	Fe(3)—C(33)	181.5(7)
Fe(3)—H(1)	173(6)	P(1)—C(1)	178.6(6)
Fe(1)—H(1)—Fe(3)	111(3)		
Fe(1)—H(2)—Fe(2)	122(4)		

^a In Klammern angegebene Zahlen geben die Standardabweichung in Einheiten der jeweils letzten Dezimalen wieder. ^b H(1*j*) bezeichnet H an C(*j*) des Phenylrings. ^c B , B_{ij} in 10^4 pm^2 . B_{ij} bezieht sich auf: $T = \exp(-1/4[h^2 a^{*2} B_{11} + \dots + 2hka^* b^* B_{12} + \dots])$.

λ 71.069 pm. Auf der Basis von 1442 unabhängigen Reflexen ($I \geq 3.9 \sigma$) wurde die Struktur mit direkten Methoden (Shel-XTL) gelöst und mit voller Matrix (Syntex-EXTL) verfeinert. Die Lage der Brücken-H-Liganden wurde über Differenzelektronendichte-Synthesen ermittelt, die Lageparameter und die isotropen Temperaturparameter der Wasserstoffliganden wurden verfeinert. $R_1 = 0.028$.

Eine Ansicht des Moleküls zeigt Fig. 1, die Strukturparameter sind in Tab. 2 wiedergegeben.

IIa enthält ein trigonal pyramidales Grundgerüst. Die Basisfläche der trigonalen Pyramide wird von einem aus drei $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen aufgebauten Dreieck gebildet; die apicale Position der Pyramide nimmt das an alle drei Eisenatome der Basisfläche gebundene Phosphoratom des $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ -Liganden ein. Zwei der drei Eisen-Eisen-Bindungen tragen Wasserstoff-Brücken, so dass die Eisenatome unterschiedlich koordiniert sind: Die Atome Fe(2) und Fe(3) stehen jeweils nur mit einem Wasserstoffliganden in Wechselwirkung, während von Fe(1) zwei H-Brücken ausgehen. Die Bindungsabstände und Winkel folgen der mit der Anordnung der Wasserstoffbrücken vorgegebenen idealisierten C_s -Symmetrie der $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{H}_2\text{P}$ -Einheit des Clusters (Spiegelebene durch Fe(1), P(1) und dem Mittelpunkt zwischen Fe(2) und Fe(3)): Die Abstände der H-verbrückten Bindungen Fe(1)—Fe(2) (272.9(1) pm) und Fe(1)—Fe(3) (272.7(1) pm) sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich und deutlich länger als die Bindung Fe(2)—Fe(3) (269.2(1) pm), die keine Wasserstoffbrücke trägt. Ebenso sind die unter der angenäherten C_s -Symmetrie äquivalenten Abstände Fe(2)—P(1) (214.6(2) pm) und Fe(3)—P(1) (215.3(2) pm) praktisch gleich lang; vom Abstand Fe(1)—P(1) (219.9(2) pm) unterscheiden sie sich dagegen um etwa 5 pm. Auch in den

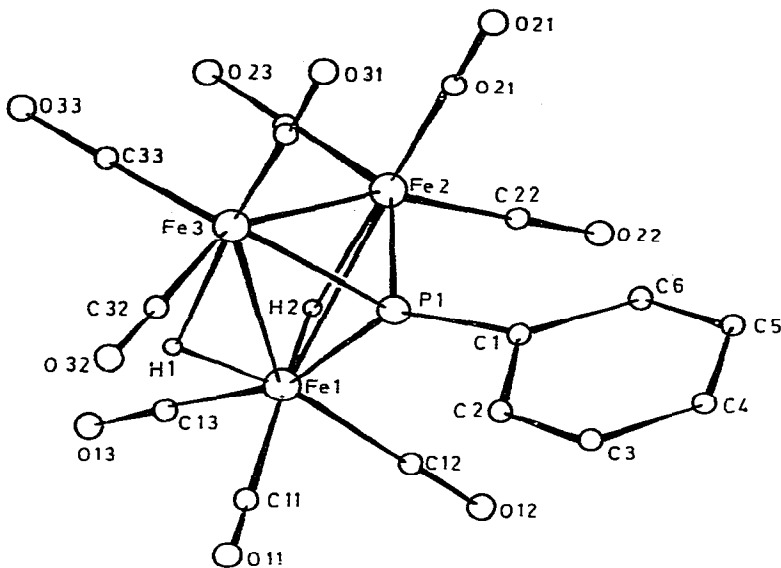


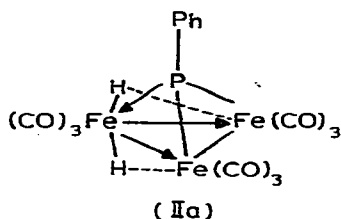
Fig. 1. Ansicht der Struktur von IIa.

Fe—C_{CO}-Abständen deutet sich die angenäherte Symmetrie an: Die mittleren Bindungslängen Fe(2)—C_{CO} (178.9 pm) und Fe(3)—C_{CO} (179.0 pm) sind untereinander gleich, aber, wenn auch nur wenig signifikant, kürzer als der mittlere Abstand Fe(1)—C_{CO} (181.3 pm).

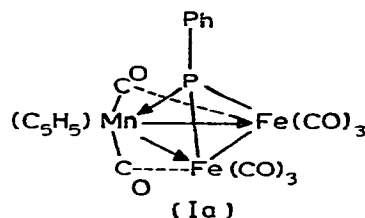
Die Beobachtung, dass die von Fe(1) ausgehenden Fe—Fe-, Fe—P- und Fe—C-Bindungen alle länger sind als die entsprechenden Abstände für die Zentren Fe(2) und Fe(3), lässt sich damit in Zusammenhang bringen, dass Fe(1) an zwei Brückenwasserstoffe gebunden ist, während die beiden anderen Eisenatome nur jeweils mit einem H-Atom in Wechselwirkung stehen. Die Position der Wasserstoffatome wurde durch Differenzelektronendichtesyntthesen ermittelt; ihre Lage- und isotropen Temperaturparameter wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die Wasserstoffliganden liegen 62(6) pm (H(1)) bzw. 48(6) pm (H(2)) unter der von den drei Eisenatomen aufgespannten Ebene auf der Aussenseite des Clusters. Die Abstände Fe(2)—H(2) (172(6) pm) und Fe(3)—H(1) (173(6) pm) sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die von Fe(1) ausgehenden Bindungen Fe(1)—H(1) (158(6) pm) und Fe(1)—H(2) (140(6) pm) sind innerhalb von drei Standardabweichungen ebenfalls untereinander gleich lang, sie scheinen jedoch kürzer zu sein (Mittelwert: 149 pm) als die anderen beiden Fe—H-Bindungen (Mittelwert: 173 pm).

Obgleich unsymmetrische Wasserstoffbrücken in Metallclustern nicht unbekannt sind [6], lässt die in der vorliegenden Röntgenstrukturanalyse erreichte Genauigkeit den Schluss auf das Vorliegen unsymmetrischer Brücken in IIa nicht mit letzter Sicherheit zu. IIa kann als Analogon zu Ia [1] und Ib [4f] aufgefasst werden.

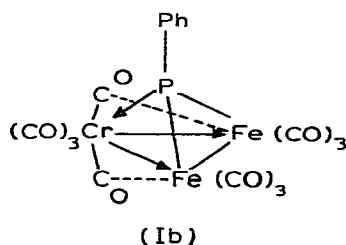
Die für IIa angegebene Valenzstrichschreibweise ist der von Ia und Ib vergleichbar. Sie würde das Vorliegen unsymmetrischer H-Brücken erwarten lassen. Überraschend ist daher nur der Betrag der für IIa beobachteten Verzerrung, dessen genauer Wert durch Neutronenbeugungsanalyse ermittelt werden soll.



Fe—P 215.0(2) pm
Fe—Fe 269.2(1) pm



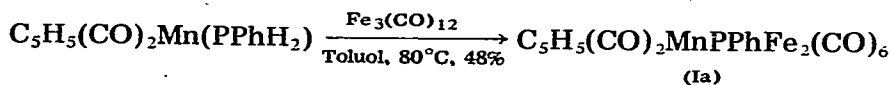
Fe—Fe 268.6(4) pm
Fe—P 213.0(6) pm



Fe—Fe 266.4(3) pm
Fe—P 212.7(4) pm

Verbesserte Synthese von $C_5H_5(CO)_2MnPPhFe_2(CO)_6$, Ia

Für die Darstellung des Clusters Ia hatten wir bisher die Umsetzung von $C_5H_5(CO)_2PPhCl_2$ mit $Fe_2(CO)_9$ eingesetzt [1], aus der nach chromatographischer Aufarbeitung Ia in Ausbeuten um 10% erhalten werden kann. Wir fanden jetzt, dass Ia sehr viel einfacher aus $C_5H_5(CO)_2MnPPhH_2$ und $Fe_3(CO)_{12}$ erhalten wird und aus dieser Umsetzung nach Umkristallisieren in einer Ausbeute von 48% analysenrein zu erhalten ist. Ib lässt sich analog herstellen.



Experimentelles

Alle Arbeiten sind unter N_2 mit getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen

$CpMn(CO)_2Fe_2PC_6H_5(CO)_6$ (Ia) aus $CpMn(CO)_2PhH_2$ und $Fe_3(CO)_{12}$

Eine Lösung von 7 g (14 mmol) $Fe_3(CO)_{12}$ in 150 ml Toluol wird mit 4 g (14 mmol) $CpMn(CO)_2PhH_2$ [7] 12 h bei $80^\circ C$ gerührt. Dabei färbt sich die intensiv grüne Lösung allmählich dunkelrot. Nach Filtrieren über Kieselgel wird das Toluol bei $40^\circ C$ abgezogen. Der feste, braun-rote Rückstand wird in 200 ml n-Pentan aufgenommen und 12 h auf $-24^\circ C$ abgekühlt. Dabei kristallisiert Ia in Form rotbrauner Kristalle. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus n-Pentan/Toluol (1/10) erhält man 3.8 g (48% bez. auf $Fe_3(CO)_{12}$) reines Ia (Gef.: C, 40.30; H, 1.71; Fe, 19.60; P, 5.35. $C_{19}H_{10}Fe_2MnO_8P$ ber.: C, 40.47; H, 1.81; Fe, 19.86; P, 5.50%; Mol.-Gew.: 563.895.)

Ia aus Cp(CO)₂MnPC₆H₅Cl₂ und Fe₂(CO)₉

1.28 g (3.52 mmol) Fe₂(CO)₉ werden in einer Lösung von 1.08 g (3.05 mmol) Cp(CO)₂MnPC₆H₅Cl₂ in 30 ml Toluol suspendiert. Bei 40°C wird 48 h gerührt; nach Abfiltrieren des entstandenen braunen Niederschlags erhält man eine rote Lösung, die mit 3 g Silikagel versetzt und dann bei 20°C bis zur Rieselfähigkeit des Silikagels eingeeengt wird. Das mit den Reaktionsprodukten beladene Silikagel wird bei -25°C auf eine Säule aufgebracht (15 × 2.5 cm, n-Pentan, Silikagel Merck: 0.063–0.200 nm) und chromatographiert. Mit n-Pentan/Toluol (1/1) eluiert man eine dunkelrote Zone, aus der man nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Toluol dunkelrote Kristalle von Ia mit einem Schmelzpunkt von 180°C erhält. (Ausbeute: 140 mg, 8% bez. auf CpMn(CO)₂PC₆H₅Cl₂).

Cr(CO)₅Fe₂PC₆H₅(CO)₆ (Ib)

Darstellung analog Ia mit 0.7 g Cr(CO)₅PC₆H₅H₂ [8] (2.3 mmol) und 1.17 g (2.3 mmol) Fe₃(CO)₁₂ in 50 ml Toluol. Ausbeute: 590 mg (44% bez. auf Cr(CO)₅PC₆H₅H₂); Fp. 121°C (Zers.); (Gef.: C, 35.44; H, 0.92. C₁₇H₅CrFe₂O₂₁P ber.: C, 35.21; H, 0.87%; Mol.-Gew.: 579.887.)

Fe₃(CO)₉H₂PC₆H₅ (IIa)

Eine Lösung von 10 g Fe₃(CO)₁₂ (≈ 20 mmol) in 150 ml Toluol wird mit 2.2 g H₂PC₆H₅ (≈ 20 mmol) 12 h am Rückfluss gekocht. Dabei färbt sich die zunächst grüne Lösung allmählich intensiv rot. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung über ca. 3 g Silikagel filtriert und das Toluol bei 40°C am HV abgezogen. Der dunkelrote, ölige Rückstand wird in 500 ml n-Pentan aufgenommen und erneut über Silikagel filtriert. Nach Abziehen des n-Pentans bei Raumtemperatur wird der kristalline rote Rückstand bei 85°C im Hochvakuum sublimiert. Rote Kristalle, Fp. 96°C. Ausbeute: 4.7 g entspr. 45% bez. auf Fe₃(CO)₁₂. (Gef.: C, 33.87; H, 1.25; Fe, 31.67; P, 5.85. C₁₅H₇Fe₃O₉P ber.: C, 34.01; H, 1.33; Fe, 31.63; P, 5.85%; Mol.-Gew.: 529.732.)

Fe₃(CO)₉H₂PC₆H₄OCH₃ (IIb)

Darstellung analog IIa mit 2.8 g *p*-CH₃OC₆H₄PH₂ [9] (20 mmol) und 10 g Fe₃(CO)₁₂ (20 mmol). Rote Kristalle, Fp.: 164°C (Zers.). Ausbeute: 3.65 g (33% bez. auf Fe₃(CO)₁₂). (Gef.: C, 34.02; H, 1.57; Fe, 30.32; P, 5.51. C₁₆H₉Fe₃O₁₀P ber.: C, 34.29; H, 1.61; Fe, 30.00; P, 5.54%. Mol.-Gew.: 559.759.)

Fe₃(CO)₉H₂PC₆H₁₁ (IIc)

Darstellung analog IIa mit 2.32 g (20 mmol) H₂PC₆H₁₁ (Strem Chem. Corp.) und 10 g Fe₃(CO)₁₂ (20 mmol). Rote Kristalle, Fp.: 108°C (Zers.). Ausbeute: 4.23 g (40% bez. auf Fe₃(CO)₁₂). (Gef.: C, 33.74; H, 2.61; Fe, 31.06; P, 6.01. C₁₅H₁₃Fe₃O₉P ber.: C, 33.58; H, 2.43; Fe, 31.27; P, 5.86%; Mol.-Gew.: 535.780.)

*Fe₃(CO)₉H₂P-*t*-C₄H₉ (IIId)*

Eine Lösung von 1.25 g (≈ 2.5 mmol) Fe₃(CO)₁₂ in 50 ml Toluol wird mit 0.22 g (≈ 2.5 mmol) PH₂-*t*-C₄H₉ [10] 12 h auf 100°C erhitzt. Nach Abkühlen auf 20°C wird über 2 g Silikagel filtriert und das Filtrat mit ca. 2 g silanisierendem Silikagel versetzt. Nach Einengen des Lösungsmittels bis zur Rieselfähigkeit wird

das mit den Reaktionsprodukten beladene Silikagel auf eine Säule gebracht (2.5 X 10 cm n-Pentan, Silikagel Merck: 0.063–0.200 mm) und bei -10°C chromatographiert. Mit n-Pentan/Toluol (9/1) eluiert man eine breite, leuchtend rote Zone. Nach Abziehen des Lösungsmittels am HV und Umkristallisieren aus n-Pentan/Toluol (7/3) erhält man reines IId. Rote Kristalle, Fp. 148°C (Zers.). Ausbeute: 764 mg ($\approx 60\%$ bez. auf $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. (Gef.: C, 30.28; H, 2.08; Fe, 33.59; P, 6.48. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}$ ber.: C, 30.53; H, 2.16; Fe, 33.33; P, 6.15%; Mol-Gew.: 509.762.)

$\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (Ile)

Eine Lösung von 5.8 g $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (1.15 mmol) in 100 ml Toluol wird mit 1 g (1.15 mmol) $\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (Strem Chem. Corp.) bei 110°C gerührt. Dabei färbt sich die grüne Lösung allmählich tiefrot. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Filtrieren über ca. 3 g Kieselgel wird das Lösungsmittel bei 40°C am Hochvakuum abgezogen. Der intensivrote, kristalline Rückstand wird in 30 ml Methylenchlorid aufgenommen und auf -78°C abgekühlt. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Toluol/ CH_2Cl_2 (1/7) erhält man reines Ile. Rote Kristalle, Fp.: 140°C (Zers.). Ausbeute: 3.8 g (65% bez. auf $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$). (Gef.: C, 28.21; H, 1.3; Fe, 33.53; P, 6.44; N, 2.74. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Fe}_3\text{NO}_9\text{P}$ ber.: C, 28.40; H, 1.18; Fe, 33.14; P, 6.11; N, 2.76%; Mol.-Gew.: 506.697.)

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 G. Huttner, A. Frank und G. Mohr, Z.f. Naturforsch. B, 31 (1976) 1161.
- 2 H. Vahrenkamp, Angew. Chem., 87 (1975) 363; Angew. Chem. int. Ed., 14 (1975) 322.
- 3 G. Huttner, H.-D. Müller und H. Lorenz, Angew. Chem., 87 (1975) 714; Angew. Chem. int. Ed., 14 (1975) 705.
- 4 (a) A. Vizi-Orosz, G. Pályi und L. Márko, J. Organometal. Chem., 60 (1973) C25; (b) L. Márko und B. Márko, Inorg. Chim. Acta, 14 (1975) L39; (c) J.P. Lampin und F. Mathey, C.R. Acad. Sci. Paris, 282 (1976) C-979; (d) R.G. Austin und G. Urry, Inorg. Chem., 16 (1977) 3359; (e) G. Huttner et al. siehe Ref. 1. (f) G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich und H.-G. Schmid, J. Organometal. Chem., 160 (1978) 59; (g) F. Richter, H. Beurich und H. Vahrenkamp, *ibid.*, 166 (1979) C5; (h) H. Beurich, T. Madack, F. Richter und H. Vahrenkamp, Angew. Chem., 91 (1979) 751; Angew. Chem. Int. Ed., 18 (1979) 690; (i) R.L. De, J. v. Seyeri und G. Huttner, J. Organometal. Chem., 178 (1979) 319.
- 5 R.C. Ryan und L.F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 6904.
- 6 R. Bau, R.G. Teller, St.W. Kirtley und Th.F. Koetzle, Acc. Chem. Res. 12 (1979) 176.
- 7 G. Huttner und H.-D. Müller, Z. Naturforsch. B, 30 (1975) 235.
- 8 H. Willenberg, Dissertation, TU München 1977.
- 9 J.E. Bisey und H. Goldwhite, Tetrahedron Lett., 28 (1966) 3247.
- 10 F. Pass, E. Steininger und H. Zorn, Mh. Chem., 93 (1962) 230.
- 11 M.A. Andrews und H.D. Kaesz, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 6763.