

*Journal of Organometallic Chemistry*, 288 (1985) 35–61  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

## OLIGOPHOSPHAALKANE

### X \*. DISEKUNDÄRE METHYLENBISPHOSPHANE HPR–CH<sub>2</sub>–PRH; BAUSTEINE FÜR CLUSTER MIT (μ<sub>2</sub>-PR)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>-</sup>, μ<sub>2</sub>-PRCH<sub>3</sub><sup>-</sup> UND μ<sub>3</sub>-PR-BRÜCKEN \*\*

DAVID J. BRAUER, SIBBELE HIETKAMP, HERBERT SOMMER, OTHMAR STELZER\*

*Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität – Gesamthochschule Wuppertal, Gausstr. 20,  
D-5600 Wuppertal 1 (B.R.D.)*

GERHARD MÜLLER,

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching  
(B.R.D.)*

und CARL KRÜGER

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Lembeckstr. 5, D-4300 Mülheim/Ruhr 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. November 1984)

### Summary

Methylene-bridged dissecondary phosphanes HRP–CH<sub>2</sub>–PRH (R = i-Pr, CH<sub>2</sub>Ph, Me, t-Bu; Ia–Id) react with excess Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> to give the cluster compounds Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>2</sub>-PR–CH<sub>2</sub>–PRH)(μ-H) (IIIa–IIIId) and Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>3</sub>-PR)(μ<sub>2</sub>-PRCH<sub>3</sub>)(μ-H) (Va–Vd) through cleavage of the PH bond and the P–C–P skeleton. Pyrolysis of Va, Vb and Vd affords the unsymmetrically substituted bis-μ<sub>3</sub>-phosphinidene bridged clusters Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>3</sub>-PR)(μ<sub>3</sub>-PMe) (VIa, VIb and VIc). If Ia or Id is treated with Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in a 1/2 molar ratio at high temperature, the formation of the binuclear complexes Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(RP–CH<sub>2</sub>–PR) (VIIa, VIIc) is accompanied by fragmentation of their P–C–P backbones. As a result, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(μ<sub>2</sub>-P(i-Pr)H)(μ<sub>2</sub>-P(i-Pr)CH<sub>3</sub>) (VIII) or VIc and Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>7</sub>[(μ<sub>2</sub>-P(t-Bu))<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>](μ<sub>2</sub>-P(t-Bu)Me)(μ-H) (IX) with the unusual (μ<sub>2</sub>-PR)<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub> bridge for the Fe<sub>3</sub>-triangle are formed.

X-Ray structural analysis of Va (triclinic, space group  $P\bar{1}$ ) shows an open Fe<sub>3</sub> unit (Fe(1)–Fe(2) 2.774(1), Fe(1)–Fe(3), 2.807(1), Fe(2)–Fe(3) 3.476(1) Å) stabilised by the μ<sub>3</sub>-P(i-Pr) and μ<sub>2</sub>-P(i-Pr)Me bridges. In cluster IX (monoclinic, space group  $P2_1/c$ ), the triangle of iron atoms (Fe(1)–Fe(2) 2.831(1), Fe(1)–Fe(3) 2.806(1), Fe(2)–Fe(3) 2.557(1) Å) is capped by the bifunctional phosphido group (μ<sub>2</sub>-P-

\* IX. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\* Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. G. Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet.

(t-Bu)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>. In addition, the Fe(2)–Fe(3) edge is spanned by the  $\mu_2$ -P(t-Bu)Me and  $\mu$ -H species.

### Zusammenfassung

Methylenverknüpfte diskundäre Phosphane HRP–CH<sub>2</sub>–PRH (R = i-Pr, CH<sub>2</sub>Ph, Me, t-Bu; Ia–Id) reagieren mit überschüssigem Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> unter oxidativer Addition der PH-Bindung an Fe<sup>0</sup> zu Clusterverbindungen des Typs Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu_2$ -PR–CH<sub>2</sub>–PRH)( $\mu$ -H) (IIIa–IIIId) und unter anschließender Spaltung des P–C–P-Skeletts zu Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu_3$ -PR)( $\mu_2$ -PRCH<sub>3</sub>)( $\mu$ -H) (Va–Vd). Längeres Erhitzen der Verbindungen Va, Vb und Vd führt zu den unsymmetrisch substituierten bis- $\mu_3$ -phosphiniden-verbrückten Clustern Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu_3$ -PR)( $\mu_3$ -PMe) (VIa, VIb, VIId). Werden die diskundären Phosphane Ia und Id mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> im molaren Verhältnis 1/2 umgesetzt, so gelangt man zu den Zweikernkomplexen mit methylenverbrückten Phosphidogruppierungen, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(RP–CH<sub>2</sub>–PR) (VIIa, VIIId). Daneben bildet sich unter Bruch des P–C–P-Skeletts im Falle von Ia der Phosphidokomplex Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>( $\mu_2$ -P(i-Pr)H)( $\mu_2$ -P(i-Pr)CH<sub>3</sub>) (VIII); die Umsetzung von Id liefert neben VIId die Clusterverbindung Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>7</sub>[( $\mu_2$ -P(t-Bu)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)( $\mu_2$ -P(t-Bu)Me)( $\mu$ -H) (IX), mit der für einen Fe<sub>3</sub>-Cluster neuartigen ( $\mu_2$ -PR)<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>-Brücke.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt für Va (triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) das Vorliegen eines "offenen" Fe<sub>3</sub>-Verbandes an (Fe(1)–Fe(2) 2.774(1), Fe(1)–Fe(3) 2.807(1), Fe(2)–Fe(3) 3.476(1) Å), der von einer  $\mu_3$ -P(i-Pr)- und einer  $\mu_2$ -P(i-Pr)Me-Brücke über Fe(2)–Fe(3) zusammengehalten wird. Im Cluster IX (monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ) wird das Fe-Atomdreieck (Fe(1)–Fe(2) 2.831(1), Fe(1)–Fe(3) 2.806(1), Fe(2)–Fe(3) 2.557(1) Å) von der bifunktionellen Phosphidobrücke ( $\mu_2$ -P(t-Bu)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) zusammengehalten. Die  $\mu_2$ -P(t-Bu)Me-Einheit über Fe(2)–Fe(3) ergänzt zusammen mit einem H-Atom die Verbrückung des Fe<sub>3</sub>-Verbandes in IX.

### Einleitung

Im Zusammenhang mit dem Studium funktionalisierter P–C–P-Systeme konnten wir zeigen, dass tertiär-sekundäre Phosphane R<sub>2</sub>P–CH<sub>2</sub>–PRH [2] bei der Umsetzung mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, Phosphinidene <RP> unter Bildung der tertiären Phosphane eliminieren.



Der reaktive Vierelektronen-Donator <RP> wird dabei durch Integration in den Clusterverband RPF<sub>3</sub> stabilisiert. Das simultan gebildete Phosphan R<sub>2</sub>P–CH<sub>3</sub> tritt als Ligand in der Koordinationssphäre des Fe<sub>3</sub>-Clusters auf.

Diskundäre Phosphane RHP–CH<sub>2</sub>–PRH sollten in ähnlicher Weise mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> reagieren. Der Zerfall entsprechend Gl. 1 liefert hier jedoch neben den Phosphinidenen <RP> ein sekundäres Phosphan, HRP–CH<sub>3</sub>, das im Clusterverband zur Bildung einer  $\mu_2$ -PRCH<sub>3</sub>-Brücke in der Lage ist.



Durch Umsetzung der PH-funktionellen Liganden mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, sind somit

potentiell Cluster zugänglich, die sowohl  $\mu_3$ -PR- als auch  $\mu_2$ -PRCH<sub>3</sub>-Brücken aufweisen. Ihre Bildung erfordert die oxidative Addition der PH-Bindung und die Spaltung des P-C-P-Skeletts in den Phosphanen HRP-CH<sub>2</sub>-PRH. Diese Fragmentierung wird wie bei den analogen Reaktionen der tertiär-sekundären Phosphate R<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>-PRH mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> [1] durch die oxidative Addition der PH-Bindung [3] an Fe<sup>0</sup> eingeleitet, die zu Hydridoclustern führt.

Disekundäre Phosphate HRP-CH<sub>2</sub>-PRH sollten jedoch in der Lage sein, neben  $\mu_3$ -PR-,  $\mu_2$ -PRCH<sub>3</sub>- und Phosphidophosphanbrücken (A) auch bifunktionelle Phosphidobrücken (B) auszubilden.

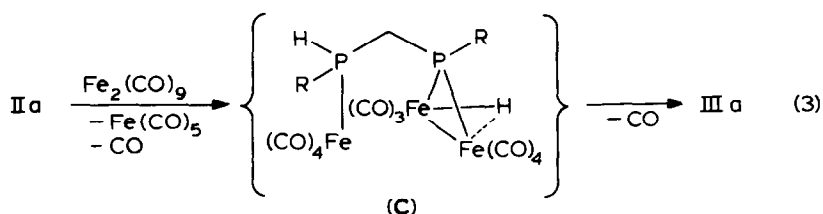


Durch die enge Nachbarschaft der Donorzentren sind die als Fünf- bzw. Sechselektronendonatoren fungierenden Einheiten A oder B in hervorragender Weise zur Stabilisierung von Clusterverbänden geeignet.

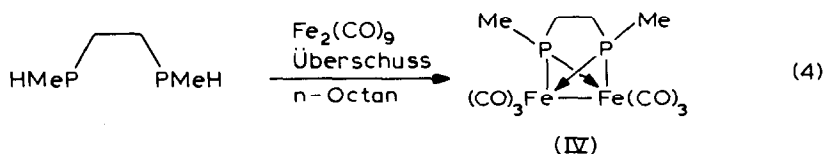
#### Clusteraufbau durch oxidative Addition an der PH-Bindung der Liganden Ia-Id

Das disekundäre Phosphan H(i-Pr)P-CH<sub>2</sub>-P(i-Pr)H [2] setzt sich mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> im stöchiometrischen Verhältnis von 1/2 zu dem bimetallicen Komplex IIa um (Schema 1). Er besitzt zwei aktivierte PH-Bindungen und bildet wie der analoge Komplex des tertiär-sekundären Phosphans (i-Pr)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>-P(i-Pr)H [1] mit überschüssigem Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> die Cluster Verbindung IIIa mit einer Phosphidophosphanbrücke. Die Phosphanliganden Ib-Id reagieren in prinzipiell gleicher Weise wie Ia. Man erhält die Cluster IIIb-IIIid in guten bis befriedigenden Ausbeuten.

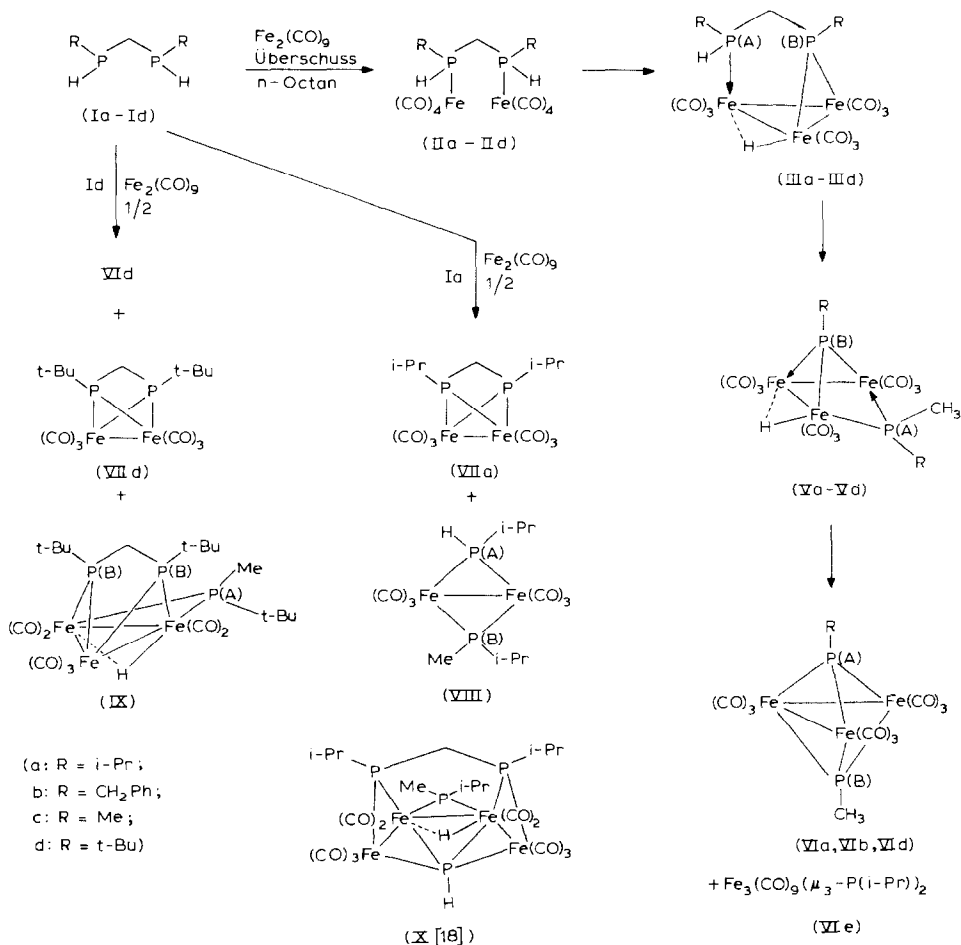
Die Aggregation der drei Eisenatome lässt sich durch Einbeziehung des trimetallicen Zwischenprodukts C in den Clusterbildungsprozess plausibel machen.



Die Fixierung der zu verknüpfenden Eisenatome in enger Nachbarschaft durch das Ligandensystem, z.B. im Zwischenprodukt C scheint eine unerlässliche Voraussetzung für die Bildung von Clustern des Typs IIIa zu sein. Setzt man nämlich bei den Reaktionen nach Gl. 3 anstelle der Liganden HRP-CH<sub>2</sub>-PRH die ethylenverbrückten Analoga, z.B. HMeP-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PMeH [4] ein, so unterbleibt die Clusterbildung. Man erhält dann ausschliesslich den stabilen Phosphidokomplex IV.



(IV)



SCHEMA 1. Reaktionen der diskundären Phosphane Ia–Id mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>.

Die Cluster IIIa–III d zeigen <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren vom Typ AB praktisch erster Ordnung. Die Hochfeldsignale (P(A)) sind durch Kopplung <sup>31</sup>P–<sup>1</sup>H in Dubletts aufgespalten (<sup>1</sup>J(PH) 350–362 Hz), während die chemische Verschiebung δ(P) der Phosphoratome P(B) im typischen Erwartungsbereich für μ<sub>2</sub>-Phosphidokomplexe liegt [5] (Tab. 1).

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten der Verbindungen IIIa–III d sind in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur. Das Vorliegen des intakten P–C–P-Skeletts wird im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum durch das Dublett von Dubletts (Kopplungen <sup>2</sup>J(P(A)–C) und <sup>2</sup>J(P(B)–C)) bei 40–46 ppm bestätigt (Tab. 2).

Die Infrarotspektren von IIIa–III d sowie IV weisen im Bereich von 2100–1700 cm<sup>-1</sup> nur Banden für terminal gebundene CO-Liganden auf (Tab. 3).

Durch die asymmetrische Substitution an P(A) sind die beiden Methylgruppen der i-Pr-Substituenten an P(A) und P(B) in III a diastereotop [6]. Dementsprechend beobachtet man für die Methylgruppen im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum eine Verdoppelung der Linienätze (je zwei Dubletts, Tab. 2).

Die Nachbarschaft des Chiralitätszentrums P(A) macht auch die beiden H-Atome

TABELLE 1

<sup>31</sup>P-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN IIa-IX

	P(A) <sup>a</sup>	P(B) <sup>a</sup>	<sup>2</sup> J(P-P) <sup>b</sup>	<sup>1</sup> J(P-H) <sup>b</sup>	Lösungsmittel
IIa	37.4 <sup>c</sup> 35.2 <sup>c</sup>			354.6 362.2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
IIIa	30.9	201.2	86.5	350.1	CDCl <sub>3</sub>
IIIb	12.5	176.9	115.2	362.0	CDCl <sub>3</sub>
IIIc	9.7	164.3	103.8	362.0	CDCl <sub>3</sub>
IIId	40.5	219.1	80.0	352.8	CDCl <sub>3</sub>
IV	147.0				CDCl <sub>3</sub>
Va	-56.2	374.0	170.3		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Vb	-72.6	351.0	177.9		n-Octan
Vc	-99.4	312.1	233.9		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Vd	-40.7	395.6	193.6 <sup>d</sup>		CDCl <sub>3</sub>
	-45.4	398.9	192.4 <sup>d</sup>		CDCl <sub>3</sub>
VIa	355.9	320.9	280.4		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
VIb	335.0	315.1	285.8		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
VIc	375.9	326.6	256.3		n-Octan
VIe	366.4				CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
VIIa	101.8				CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
VIIc	111.8				CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
VIII	113.4 <sup>c</sup> 117.2 <sup>c</sup>	137.7 141.9	142.5 133.5	342.8 335.0	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Toluol
IX	232.9	204.0	57.6		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

<sup>a</sup> Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) rel. zu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% ext. <sup>b</sup> Kopplungskonstanten in Hz. <sup>c</sup> Diastereomere.<sup>d</sup> Gemisch von *exo*- und *endo*-Isomer.

(X, Y) der CH<sub>2</sub>-Brücke in IIIa-IIIId chemisch inäquivalent. Zusammen mit den Spins der beiden Phosphoratome P(A) und P(B) repräsentieren sie das Spinsystem ABXY [( $\delta(A) - \delta(B) > J(AB)$ ] [7]. Die im Falle von IIIa aufgelöste Feinstruktur des CH<sub>2</sub>-Signals wird durch die Kopplungen <sup>2</sup>J(HH) (geminal), <sup>2</sup>J(P(A)-H), <sup>2</sup>J(P(B)-H) und <sup>3</sup>J(H(P(A))-H) bedingt. Selektive Heterospinentkopplungsexperimente <sup>1</sup>H{P(A)} und <sup>1</sup>H{P(B)} erlauben die Ermittlung dieser Konstanten. Diese Entkopplungsexperimente liefern auch <sup>2</sup>J(P(A)-H) und <sup>2</sup>J(P(B)-H) für das eisenständige H-Atom. Im phosphorgekoppelten <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erhält man im Fall von IIIa-IIIId Dubletts von Dubletts.

Als Brückenligand kann das Wasserstoffatom in den Fe<sub>3</sub>P<sub>2</sub>C-Gerüsten von IIIa-IIIId unterschiedliche Positionen einnehmen: über der Fe(2)-Fe(3)- oder der Fe(1)-Fe(2)- bzw. Fe(1)-Fe(3)-Bindung des Eisenatomdreiecks. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse des zu IIIa-IIIId analogen Clusters Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>[(i-Pr)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>-P(i-Pr)]H besetzt das H-Atom die Brückenposition über Fe(1)-Fe(2) [1].

(Fortsetzung s. S. 44)

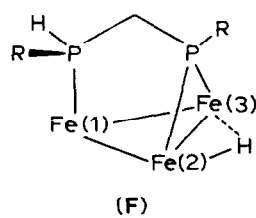
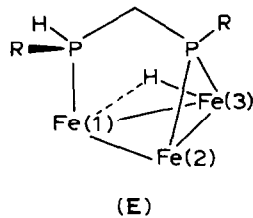
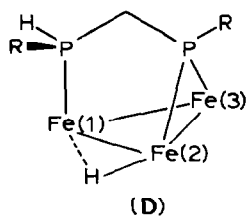


TABELLE 2  
 $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ )- UND  $^1\text{H}$ -NMR-DATEN DER KOMPLEXE IIIa-IX

Verbindung (Lösungsm.)	$^{13}\text{C}$ ( $^1\text{H}$ )-NMR <sup>a,b</sup>	$^1\text{H}$ -NMR <sup>a,b</sup>
IIIa ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\mu_2$ -P(i-Pr) 20.5, $\text{CH}_3$ , $^2J(\text{P}-\text{C})$ 4.6 20.4, $\text{CH}_3$ , $^2J(\text{P}-\text{C})$ 4.7 26.7, $\text{CH}$ , $^1J(\text{P}-\text{C})$ 17.6, $^3J(\text{P}-\text{C})$ 20.4 19.6, $\text{CH}_3$ , $^2J(\text{P}-\text{C}) \leq 1$ 21.5, $\text{CH}_3$ , $^2J(\text{P}-\text{C})$ 7.4 27.6, $\text{CH}$ , $^1J(\text{P}-\text{C})$ 24.6, $^3J(\text{P}-\text{C})$ 8.5 40.5, $^1J(\text{P}(\text{A})-\text{C})$ 14.7 $^1J(\text{P}(\text{B})-\text{C})$ 13.9	$^2J(\text{P}(\text{B})-\text{H})$ 8.6, $^2J(\text{P}(\text{A})-\text{H})$ 13.9 3.4 <sup>c</sup> , $^3J(\text{H}-\text{H})$ 6.0, $^2J(\text{P}(\text{B})-\text{H})$ 15.4 $^2J(\text{P}(\text{A})-\text{H})$ 7.2 3.87 <sup>c</sup> , $^2J(\text{H}-\text{H})$ 14.9, $^3J(\text{H}-\text{H})$ 7.4, 4.80, $^1J(\text{P}-\text{H})$ 348.4, $^3J(\text{H}-\text{H})$ , 7.4, 6.0, -19.3, $^1J(\text{P}(\text{A})-\text{H})$ 8.9, $^1J(\text{P}(\text{B})-\text{H})$ 47.6, $^2J(\text{P}(\text{B})-\text{H})$ 6.9, $^2J(\text{P}-\text{H}) \equiv 0$ 1.27-1.47 <sup>d</sup>
IIIb ( $\text{CDCl}_3$ )	$\mu_2$ -P( $\text{CH}_2$ Ph) $\mu$ -PH( $\text{CH}_2$ Ph) $\text{CH}_2$ PH Fe-H CO <sup>c</sup> (-60°C) CO <sup>c</sup> (-60°C)	$^1J(\text{P}-\text{H}) \equiv 362$ -19.4, $^1J(\text{P}-\text{H})$ 8.8; 47.5,
	216.9, $^2J(\text{P}(\text{A})-\text{C})$ 47.0, $^3J(\text{P}(\text{B})-\text{C})$ 14.1 212.0, br 209.9, $^2J(\text{P}(\text{A})-\text{C})$ 19.3, $^3J(\text{P}(\text{B})-\text{C})$ 2.0 209.1, $^2J(\text{P}(\text{A})-\text{C})$ 25.5, $^3J(\text{P}(\text{B})-\text{C})$ 2.2 217.4, $^2J(\text{P}(\text{A})-\text{C})$ 47.0, $^3J(\text{P}(\text{B})-\text{C})$ 14.1 216.7, $^2J(\text{P}(\text{A})-\text{C})$ 3.0, $^3J(\text{P}(\text{B})-\text{C})$ 30.4 216.8, $^2J(\text{P}(\text{A})-\text{C})$ 3.0, $^3J(\text{P}(\text{B})-\text{C})$ 25.4 214.9, $^2J(\text{P}(\text{A})-\text{C})$ 4.0, $^3J(\text{P}(\text{B})-\text{C})$ 18.2 214.1, $^2J(\text{P}(\text{A})-\text{C})$ 5.4, $^3J(\text{P}(\text{B})-\text{C})$ 17.6 209.8, $^2J(\text{P}(\text{A})-\text{C})$ 19.3, $^3J(\text{P}(\text{B})-\text{C})$ 2.0 209.1, $^2J(\text{P}(\text{A})-\text{C})$ 25.5, $^3J(\text{P}(\text{B})-\text{C})$ 2.2 205.6, $^1J(\text{P}-\text{C})$ 12.8 204.7, $^1J(\text{P}-\text{C})$ 11.9 127.0-136.5 <sup>f</sup> 127.0-136.5 <sup>f</sup> 46.2, $^1J(\text{P}-\text{C})$ 16.6; 8.4,	

IIIc (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\mu_2$ -PMe PMeH CH <sub>2</sub> PH Fe-H $\mu_2$ -P(t-Bu)	24.3, $^1J(\text{P-C})$ 19.6, $^3J(\text{P-C})$ 14.4, 11.0, $^1J(\text{P-C})$ 28.2, $^2J(\text{P-C})$ 9.3, 40.1, $^1J(\text{P-C})$ 25.0; 23.4,  28.7, CH <sub>3</sub> , $^2J(\text{P-C})$ 3.1 33.4, C, $^1J(\text{P(B)-C})$ 23.5, $^3J(\text{P(B)-C})$ 8.3 27.7, CH <sub>3</sub> , $^2J(\text{P-C})$ 3.4 30.2, C, $^1J(\text{P-C})$ 19.1, $^3J(\text{P-C})$ 15.1, 40.7, $^1J(\text{P-C})$ 12.2; 11.0,	1.84, $^2J(\text{P-H})$ 11.3 1.76, $^2J(\text{P-H})$ 10.4, $^3J(\text{H-H})$ 6.2, 4.1, m 5.5, $^1J(\text{P-H})$ 362 -19.3, $^1J(\text{P-H})$ 9.7; 52.0, 1.28, $^3J(\text{P-H})$ 16.7
IIIId (CDCl <sub>3</sub> )	PH(t-Bu) CH <sub>2</sub> PH Fe-H	12.7, N(P-C) <sup>s</sup> 22.0, 25.5, N(P-C) 38.9	1.22, $^3J(\text{P-H})$ 16.6 3.64, 4.93, $^1J(\text{P-H})$ 352.8, $^3J(\text{H-H})$ 7.6, -19.7, $^1J(\text{P-H})$ 9.0; 53.6,
IV (CDCl <sub>3</sub> )	$\mu_2$ -PMe CH <sub>2</sub>	38.3, CH <sub>3</sub> , $^1J(\text{P-C})$ 10.0 23.8, CH	2.1, N(P-H) 13.9, 1.9, N(P-H) 4.4,
Va (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\mu_3$ -P(i-Pr) $\mu_2$ -PMe(i-Pr)	18.9, CH <sub>3</sub> , $^2J(\text{P-C})$ 4.1 34.0, CH, $^1J(\text{P-C})$ 10.2 12.0, CH <sub>3</sub> -P, $^1J(\text{P-C})$ 8.8 $^3J(\text{P-C})$ 4.7	1.8, $^3J(\text{P-H})$ 19.8, $^3J(\text{H-H})$ 6.8 3.6, $^2J(\text{P-H})$ 6.4, $^3J(\text{H-H})$ 6.8 1.2, $^3J(\text{P-H})$ 15.3, $^2J(\text{H-H})$ 6.7 1.8, $^3J(\text{H-H})$ 6.7 1.3, $^3J(\text{P-H})$ 8.8
Vc (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Fe-H $\mu_3$ -PMe $\mu_2$ -PMe <sub>2</sub>	23.9, $^1J(\text{P-C})$ 12.9 22.2, $^1J(\text{P-C})$ 11.6, $^3J(\text{P-C})$ 5.8 18.7, $^1J(\text{P-C})$ 14.2, $^3J(\text{P-C})$ 2.6	-15.9, $^1J(\text{P(B)-H})$ 27.9, $^1J(\text{P(A)-H})$ 25.7 3.0, $^2J(\text{P-H})$ 13.6, $^4J(\text{P-H})$ 2.7 1.5, $^2J(\text{P-H})$ 9.7, $^4J(\text{P-H})$ = 0.7 1.4, $^2J(\text{P-H})$ 10.3, $^4J(\text{P-H})$ 1.9 -15.9, $^1J(\text{P-H})$ 28.6 1.9, $^2J(\text{P-H})$ 18.0
Vd CDCl <sub>3</sub>	Fe-H $\mu_3$ -P(t-Bu) $\mu_2$ -PMe(t-Bu)	31.9, CH <sub>3</sub> , 45.0, C, $^1J(\text{P-C})$ 14.4 27.5, CH <sub>3</sub> -C, $^2J(\text{P-C})$ 3.2 <sup>h</sup> 26.6, CH <sub>3</sub> -C, $^2J(\text{P-C})$ 4.1 35.3, C, 18.0, CH <sub>3</sub> -P, $^1J(\text{P-C})$ 6.8, $^3J(\text{P-C})$ 5.8,	1.3, $^3J(\text{P-H})$ 15.2 1.2, $^3J(\text{P-H})$ 15.2  1.50, $^2J(\text{P-H})$ 8.2 <sup>h</sup> 1.49, $^2J(\text{P-H})$ 8.2 <sup>h</sup> -16.2, $^1J(\text{P(B)-H})$ 27.3, $^1J(\text{P(A)-H})$ 19.0, -16.6, $^1J(\text{P(B)-H})$ 28.5, $^1J(\text{P(A)-H})$ 23.7,

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Verbindung (Lösungsm.)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR <sup>a,b</sup>	$^1\text{H}$ -NMR <sup>a,b</sup>
Vla ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\mu_3$ -P(i-Pr) 22.9, $\text{CH}_3$ , br 38.1, CH, $^1\text{J}(\text{P}-\text{C})$ 19.3 $^3\text{J}(\text{P}-\text{C})$ 10.8	1.0, $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})$ 7.2, $^3\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 20.7 $^5\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 1.0 2.71, $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})$ 7.2, $^2\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 3.8, $^4\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 3.8
Vlb ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\mu_3$ -PMe $\mu_3$ -P( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ) 18.3, $^1\text{J}(\text{P}-\text{C})$ 20.7, $^3\text{J}(\text{P}-\text{C})$ 13.1 40.3, $\text{CH}_2$ , $^1\text{J}(\text{P}-\text{C})$ 23.2, $^3\text{J}(\text{P}-\text{C})$ 11.2 136.8, Ph-t, $^2\text{J}(\text{P}-\text{C})$ 7.3 $^4\text{J}(\text{P}-\text{C})$ 1.0	1.8, $^2\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 12.3, $^4\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 2.7 4.1, $^2\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 10.0, $^4\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 3.3 7.40
Vld ( $\text{CDCl}_3$ )	$\mu_3$ -PMe $\mu_3$ -P(t-Bu) 17.9, $^1\text{J}(\text{P}-\text{C})$ 20.1, $^3\text{J}(\text{P}-\text{C})$ 13.1 31.5, $\text{CH}_3$ , $^2\text{J}(\text{P}-\text{C})$ 4.0 43.9, C, $^1\text{J}(\text{P}-\text{C})$ 23.1, $^3\text{J}(\text{P}-\text{C})$ 9.2	2.48, $^2\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 12.4, $^4\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 2.9 1.6, $^3\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 18.1
Vle ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\mu_3$ -PMe $\mu_3$ -P(i-Pr) 18.1, $^1\text{J}(\text{P}-\text{C})$ 19.2, $^3\text{J}(\text{P}-\text{C})$ 13.5 22.9, $\text{CH}_3$ 38.7, CH, $^1\text{J}(\text{P}-\text{C})$ 9.0, <sup>f</sup>	2.6, $^2\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 11.7, $^4\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 2.1 1.4, $^3\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 19.6 3.2, $^2\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 9.0, <sup>f</sup> $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})$ 7.0
Vlld ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\mu$ -P(t-Bu) 27.6, $\text{CH}_3$ , $^2\text{J}(\text{P}-\text{C})$ 2.5 37.2, C 59.5, $^1\text{J}(\text{P}-\text{C})$ 8.3	1.22, $^3\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 19.8 4.02, $^2\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 12.4
IX	$[(t\text{-Bu})\text{P}]_2\text{CH}_2$ $\text{CH}_2$ $\mu_2$ -PMe(t-Bu) $\mu_2$ -PMe(t-Bu) Fe-H	1.44, $^3\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 15.6 3.27, $^4\text{J}(\text{H}-\text{H}(\text{Fe}))$ 5.4, $^4\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 3.5 $^2\text{J}(\text{P}(\text{B})-\text{H})$ 5.4, $^2\text{J}(\text{H}-\text{H})$ 12.9 3.10, $^4\text{J}(\text{P}(\text{A})-\text{H})$ 3.0, $^2\text{J}(\text{P}(\text{B})-\text{H})$ 4.8 1.36, $^3\text{J}(\text{P}(\text{A})-\text{H})$ 15.4 2.20, $^2\text{J}(\text{P}(\text{A})-\text{H})$ 10.2, $^4\text{J}(\text{P}(\text{B})-\text{H})$ 1.8 -23.0, $\text{J}(\text{P}(\text{A})-\text{H})$ 41.0, $\text{J}(\text{P}(\text{B})-\text{H})$ 24.3 $^4\text{J}(\text{H}(\text{CH}_2)-\text{H}(\text{Fe}))$ 5.4

<sup>a</sup> Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) rel. TMS extern. <sup>b</sup> Kopplungskonstanten in Hz. <sup>c</sup> Indizierung der CO-Gruppen siehe Fig. 1. <sup>d</sup> Linienüberlappung gestattet keine eindeutige Zuordnung. <sup>e</sup> H-Atome der  $\text{CH}_2$ -Brücke sind inäquivalent. <sup>f</sup> Überlappende Signale für Ph-Reste. <sup>g</sup>  $N = |^2\text{J}(\text{P}-\text{H}) + ^4\text{J}(\text{P}-\text{H})|$ . <sup>h</sup> Verbindung Vd liegt als Gemisch zweier Isomere vor. <sup>i</sup> Triplett höherer Ordnung, ABX-Spinsystem.



TABELLE 3  
CO-VALENSCHWINGUNGSFREQUENZEN DER VERBINDUNGEN IIa-IX ( $\text{cm}^{-1}$ ) (gemessen in n-Hexan)

IIa	2063	2056	1989	1967	1956	1943 <sup>a</sup>
	2061	2056	1988	1962	1952	1944 <sup>a</sup>
IIIa	2069	2032		2008	1994	1984
IIIb	2068	2030		2009	1995	1970
IIIc	2070	2049	2032	2011	1996	1972
IIId	2068	2047	2028	2007	1993	1972
IV	2055	2014	1989	1968	1958	1959
Va	2076	2045	2018	2010	1994	1976
Vc	2080	2050	2021	2014	1998	1980
Vd	2076	2047	2019	2014	1994	1975
VIa	2074		2040		2020	1998
VIb	2076		2042		2023	1998
VId	2073	2073	2058	2039	2020	1998
VIe	2054	2039			2019	1997
VIIa	2055	2037	2011	1989	1967	1956
VIIId	2052	2024	2010	1986	1965	1955
VIII	2054	2017	1986	1974	1963	1938
IX	2033	1992	1966	1943	1926	1912

<sup>a</sup> Diastereomere.

1927  
1974  
1968  
1966  
1973

1936  
1984  
1960  
1970  
1957  
1958  
1957  
1959

1924  
1933

1962  
1966  
1960

Die Beobachtung eines einzigen AB-Liniensatzes in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von IIIa–IIIId lässt sich mit dem Auftreten nur einer der Anordnungen **D**, **E** oder **F** bzw. einem auf der Zeitskala des NMR-Experiments rasch verlaufenden Positionswechsel [8] des Wasserstoffatoms im  $\text{Fe}_3$ -Verband (über **D**, **E** und **F**) erklären.

Die CO-Liganden in den Clustern IIIa–IIIId nehmen nur zum Teil an dynamischen intramolekularen Platzwechselfvorgängen teil. Dies konnte exemplarisch für IIIa durch Aufnahme des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums bei verschiedenen Temperaturen gezeigt werden (Fig. 1). Bei  $30^\circ\text{C}$  beobachtet man ein stark verbreitertes Signal bei 212 ppm sowie drei Dubletts von Dubletts bei 216.9, 209.9 und 209.1 ppm mit den relativen Flächenverhältnissen von 6/1/1/1.

Das bei Raumtemperatur verbreiterte Signal bei 212 ppm entspricht den insgesamt sechs CO-Gruppen (d–f') an Fe(2) und Fe(3), die einem rasch verlaufenden Austausch zwischen den beiden metallischen Koordinationszentren unter Mitwirkung des Hydridliganden unterliegen. Wird die Lösung von IIIa in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf  $-60^\circ\text{C}$  abgekühlt, so spaltet das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal bei 212 ppm in vier Doppeldubletts und zwei Dubletts auf, während die Signale bei ca. 217, 209.9 und 209.1 ppm ihre Lage nur wenig ändern. Wir ordnen sie den offensichtlich nicht am Ligandenaustausch teilnehmenden axialen (c) bzw. äquatorialen (a, b) CO-Gruppen an Eisenatom 1 zu. Spin–Spin-Kopplung  $^{13}\text{C}\text{--P(A)}$  und  $^{13}\text{C}\text{--P(B)}$  führt zur beobachteten Feinstruktur. Durch die asymmetrische Substitution an P(A) werden die beiden äquatorialen CO-Gruppen chemisch inäquivalent. Selektive  $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P(A,B)}\}$ -NMR-Entkopplungsexperimente stützen die hier getroffene Zuordnung und zeigen, dass die Kopplung  $^{13}\text{C}\text{--}^{31}\text{P(A)}$  für die axiale CO-Gruppe (c) deutlich grösser ist als für die beiden äquatorialen CO-Gruppen (a, b).

Im Grundzustand von IIIa sind die axialen (d,d') bzw. äquatorialen (e, e', f, f') Carbonylgruppen an Fe(2) bzw. Fe(3) durch den Effekt des chiralen Phosphoratoms

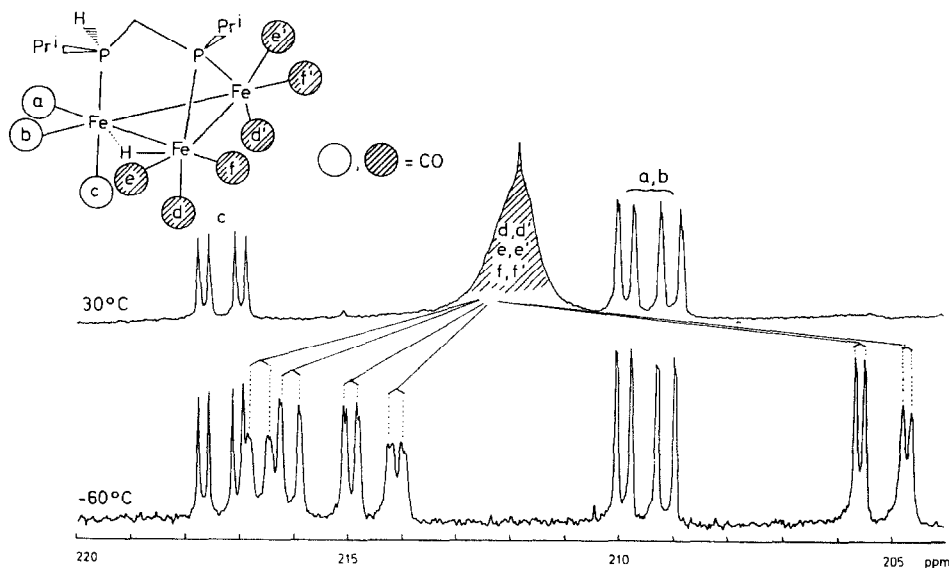
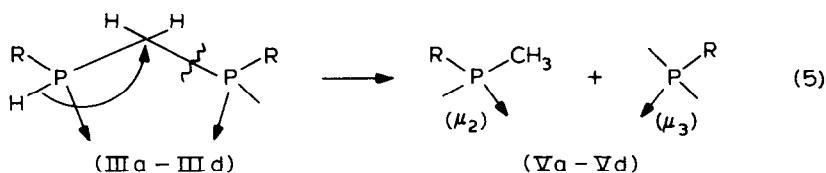


Fig. 1.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}[\text{CO}]$ -NMR-Spektrum von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9[\text{H}(\text{i-Pr})\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{i-Pr})\text{H}]$  (IIIa). Lösungsmittel  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

A jeweils inäquivalent. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt dementsprechend sechs Signalgruppen mit  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ (A,B)-Kopplungsfeinstruktur (Dubletts bzw. Dubletts von Dubletts). Eine Zuordnung ist auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse, mit Ausnahme der Signale bei 217.4, 209.8 und 209.1 ppm (s.o.) jedoch nicht möglich.

### Clusterbildung unter Spaltung des P-C-P-Skeletts der Liganden Ia-Id

Werden die Cluster IIIa-IIIId auf ca. 100°C erhitzt, so kommt es zur Spaltung der Phosphidophosphanbrücke  $\mu_2\text{-PR-CH}_2\text{-PRH}$  unter Bildung der Cluster Va-Vd mit einer  $\mu_3\text{-PR-}$  und einer  $\mu_2\text{-PRCH}_3$ -Brücke. Diese Umwandlung entspricht formal einer 1,2-Verschiebung des phosphorständigen Wasserstoffs des aktivierten disekundären Phosphans in IIIa-IIIId.



Die Fragmente  $\langle\text{RPCH}_3\rangle$  und  $\langle\text{RP}\rangle$  in Va-Vd geben an die  $\text{Fe}_3$ -Einheit zwei Elektronen mehr ab als das  $\text{HRP-CH}_2\text{-PR}$ -Donorsystem in den isomeren Clustern IIIa-IIIId mit dem geschlossenen Dreieck von Fe-Atomen. Va-Vd verfügen damit nur noch über zwei Fe-Fe-Bindungen.

Cluster, die sowohl eine  $\mu_3\text{-PR-}$  als auch eine  $\mu_2\text{-PRR}'$ -Gruppierung enthalten, wurden erst in jüngster Zeit strukturell charakterisiert. Vahrenkamp et al. erhielten durch Umsetzung von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PhPH})_2$  [9] mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  die zu den Komplexen Va-Vd isoelektronische Verbindung  $\text{CoFe}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PPh})(\mu_2\text{-PPhH})$ .

Die Synthese der Cluster Va-Vd gelingt bei geeigneter Wahl der Bedingungen in einem Schritt, ausgehend von den Liganden Ia-Id und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  ("Eintopfreaktion").

Beim Übergang der Cluster IIIa-IIIId in ihre Isomeren Va-Vd ändern sich in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren die Werte der chemischen Verschiebung  $\delta(\text{P})$  der Phosphoratome A und B in auffälliger Weise. Die Tieffeldverschiebung des P(B)-Signals zeigt die mit dem Bruch des P-C-P-Skeletts verknüpfte Bildung einer  $\mu_3\text{-PR-}$ Brücke an. Die Signale bei -40 bis -100 ppm ordnen wir den  $\mu_2\text{-PRMe}$ -Gruppierungen zu, die durch den Effekt des viergliedrigen  $\text{Fe}_2\text{P}_2$ -Ringes stark hochfeldverschoben sind [10].

Während Vd in Form von zwei Isomeren (mit *cis*- bzw. *trans*-Stellung der *t*-Bu-Gruppe im  $\text{Fe}_2\text{P}_2$ -Vierring relativ zur  $\text{Fe}(1)\text{-(CO)}_3$ -Gruppe) anfällt, wird von Va und Vb nur ein Isomeres gebildet. Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der beiden Isomeren von Vd unterscheiden sich nur geringfügig (Tab. 1, 2).

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Va und Vd erhält man für die P-ständigen Methylgruppen der  $\mu_2\text{-PRMe}$ -Brücken infolge der Spin-Spin-Wechselwirkung  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ (A,B) Dubletts von Dubletts. Für Vc mit der  $\mu_2\text{-PMe}_2$ -Gruppierung werden im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur für die *exo*- und *endo*-ständige Methylgruppe je ein Dublett von Dubletts unterschiedlicher Aufspaltung beobachtet.

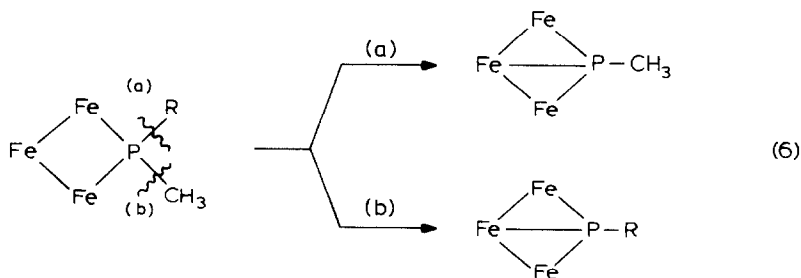
Das eisenständige Wasserstoffatom in Va kann zwei äquivalente Positionen einnehmen ( $\text{Fe}(1)\text{-Fe}(2)$  bzw.  $\text{Fe}(1)\text{-Fe}(3)$  überbrückend). Die Phosphoratome P(A)

und P(B) sind in beiden Fällen chiral. Damit sollten die Methylgruppen der *i*-Pr-Reste chemisch inäquivalent und anisochron sein. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird jedoch nur der einfache Liniensatz beobachtet, wie er für das Vorliegen einer durch Fe(1), P(A) und P(B) verlaufenden molekularen Symmetrieebene zu erwarten wäre. Dies spricht für einen auf der Zeitskala des NMR-Experiments rasch verlaufenden Austausch des eisenständigen Wasserstoffs zwischen den äquivalenten Positionen im Molekül.

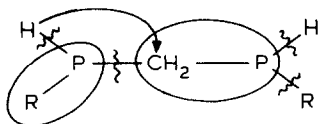
Bei mehrtägigem Erhitzen von Va, Vb und Vd wird der Substituent R der  $\mu_2$ -PRCH<sub>3</sub>-Brücke unter Mitwirkung des benachbarten hydridischen Wasserstoffatoms abgespalten. Man gelangt zu den Clustern VIa, VIb bzw. VIc, den stabilen Endprodukten der Umsetzung von Ia, Ib bzw. Id mit überschüssigem Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> unter verschärften Bedingungen.

Die Geschwindigkeit, mit der die P-C-Spaltung an der  $\mu_2$ -PRCH<sub>3</sub>-Brücke erfolgt, wird von der Eignung der Substituenten R als Abgangsgruppe [11] bestimmt. So ist es verständlich, dass sich die Benzylverbindung VIb am raschesten bildet, während sich die Methylverbindung VIc als stabil in Bezug auf eine Umwandlung in VIc erweist.

Bei der thermischen Zersetzung von Va erhält man neben dem Hauptprodukt VIa den symmetrisch substituierten Cluster VIe in geringer Menge. Dies deutet auf einen mit der P-*i*-Pr-Spaltung konkurrierenden Bruch der P-Me-Bindung in der  $\mu_2$ -P-(*i*-Pr)Me-Brücke hin.



Disekundäre Phosphane HRP-CH<sub>2</sub>-PRH können danach bei der Umsetzung mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> als Quelle für die Phosphinidene <RP> und <MeP> fungieren:



Voraussetzung für diese Fragmentierung ist die Aktivierung der P-H- und P-C-P-Einheit sowie der P-R-Bindung. Sie erfolgt schrittweise in den Clustern des Typs IIa, IIIa und Va. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen lassen sich diese Zwischenstufen in guten Ausbeuten isolieren (siehe Experimenteller Teil).

Die in Schema 1 beschriebene Umsetzung der disekundären Phosphane HRP-CH<sub>2</sub>-PRH mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> unter verschärften Bedingungen gestattet es, asymmetrische Bis- $\mu_3$ -phosphidokomplexe des Eisens, Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu_3$ -PR)( $\mu_3$ -PR'), die bislang nicht bekannt waren, in gezielter Weise darzustellen. Über "symmetrische"

Phosphidokomplexe ( $R = R'$ ) berichteten Treichel et al. [12] sowie Vahrenkamp et al. [9].

Für die phosphorständigen Methylgruppen der unsymmetrisch substituierten Bis- $\mu_3$ -Phosphidocluster VIa, VIb und VIc beobachtet man im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils ein Dublett von Dubletts (X-Teil eines  $\text{ABX}_3$ - bzw.  $\text{ABX}$ -Spinsystems;  $X = ^1\text{H}$  bzw.  $^{13}\text{C}$ ; A, B = Phosphoratome P(A) bzw. P(B)). Die Kopplungskonstante  $^2J(\text{P(A)}-\text{P(B)})$  ist mit 256 bis 285 Hz ungewöhnlich gross (Tab. 1).

Die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der  $\mu_3$ -P(i-Pr)-Brücke in VIa gehen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Dublett von Dubletts ( $^3J(\text{HH})$  7.2 Hz;  $^3J(\text{PH})$  20.7 Hz), im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett. Sie sind offensichtlich enantiotop und zeigen das Vorliegen einer durch Fe(1), P(A) und P(B) verlaufenden Symmetrieebene an.

### Struktur von Va

Die Bildung des Clusters Va erfordert die Fragmentierung des Skeletts des ursprünglich eingesetzten zweizähligen Liganden  $\text{H(i-Pr)P-CH}_2\text{-P(i-Pr)H}$ . Reaktionen dieses Typs wurden bislang nicht beobachtet.

Zur Absicherung des aus den spektroskopischen Daten abgeleiteten molekularen Aufbaus von Va wurde daher eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Die wichtigsten Strukturinformationen sind in Tab. 4 aufgeführt. In Fig. 2 ist die Molekülstruktur von Va dargestellt. Danach liegt ein verzerrtes  $\text{Fe}_3\text{P}_2$ -Schweratomgerüst vor. Seine Komponenten stellen formal 14 Elektronen zur Verfügung und bilden eine offene *arachno*-Struktur [13] mit dem  $\text{Fe(2)-P(2)-Fe(3)-P(1)}$ -Viereck

TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (Å) UND -WINKEL ( $^\circ$ ) VON Va (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern)

Fe(1)–Fe(2)	2.774(1)	P(1)–C(1)	1.835(4)
Fe(1)–Fe(3)	2.807(1)	P(1)–C(2)	1.866(4)
Fe(2)–Fe(3)	3.476(1)	P(2)–C(5)	1.854(4)
Fe(1)–H(1)	1.71(4)	C(2)–C(3)	1.537(6)
Fe(3)–H(1)	1.69(4)	C(2)–C(4)	1.532(6)
Fe(1)–P(2)	2.153(1)	C(5)–C(6)	1.515(7)
Fe(2)–P(2)	2.211(1)	C(5)–C(7)	1.513(7)
Fe(3)–P(2)	2.249(1)		
Fe(2)–P(1)	2.290(1)		
Fe(3)–P(1)	2.294(1)		
Fe(2)–Fe(1)–Fe(3)	77.0(1)	Fe(2)–P(1)–C(1)	116.3(1)
Fe(1)–H(1)–Fe(3)	111(2)	Fe(2)–P(1)–C(2)	114.3(1)
Fe(2)–Fe(1)–P(2)	51.4(1)	Fe(3)–P(1)–C(1)	111.6(1)
Fe(3)–Fe(1)–P(2)	51.9(1)	Fe(3)–P(1)–C(2)	115.5(1)
Fe(1)–Fe(2)–P(2)	49.6(1)	C(1)–P(1)–C(2)	101.2(2)
Fe(1)–Fe(3)–P(2)	48.9(1)	Fe(1)–P(2)–Fe(2)	79.0(1)
Fe(1)–Fe(2)–P(1)	80.3(1)	Fe(1)–P(2)–Fe(3)	79.2(1)
Fe(1)–Fe(3)–P(1)	79.5(1)	Fe(1)–P(2)–C(5)	129.6(1)
P(2)–Fe(2)–P(1)	79.0(1)	Fe(2)–P(2)–C(5)	124.0(1)
P(2)–Fe(3)–P(1)	78.2(1)	Fe(3)–P(2)–C(5)	127.1(1)
Fe(2)–P(1)–Fe(3)	98.6(1)		
Fe(2)–P(2)–Fe(3)	102.4(1)		

als Basis. Die Ebenen Fe(2), P(1), Fe(3) und Fe(2), P(2), Fe(3) des  $\text{Fe}_2\text{P}_2$ -Basisvierecks schliessen einen Winkel von  $164.4^\circ$  ein. Die Winkel zwischen der Ebene Fe(1), Fe(2), Fe(3) und den genannten Ebenen betragen  $125.7$  bzw.  $70.0^\circ$ . Die sperrige *i*-Pr-Gruppe an P(1) liegt auf der sterisch weniger behinderten "offenen" Seite der  $\text{Fe}_2\text{P}_2$ -Basisfläche von Va, das somit als *syn*-Isomeres vorliegt. Der Abstand der Eisenatome Fe(2) und Fe(3) von  $3.476(1)$  Å schliesst eine direkte Bindung zwischen ihnen aus. Mit  $2.774(1)$  Å ist die Bindung Fe(1)–Fe(2) deutlich länger als die nichtüberbrückten Fe–Fe-Bindungen in  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  ( $2.68$  Å) [14],  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{H}^-$  ( $2.69$  Å) [15] und  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{PPhMe}_2)_3$  ( $2.69$  Å) [16].

Die Fe–P-Bindungen in der Fe–( $\mu_2$ -PRR')–Fe-Einheit sind deutlich länger als die der Fe–( $\mu_3$ -PR)–Fe-Brücken. Ähnliches wurde auch bei dem zu Va isoelektronischen Heterometallcluster  $\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_9(\mu_2\text{-PPhH})(\mu_3\text{-PPh})$  beobachtet [9].

Die Position des eisenständigen Wasserstoffs H(1) konnte bestimmt und verfeinert werden. Er überbrückt die Eisenatome Fe(1) und Fe(3) innerhalb der Standardabweichungen in symmetrischer Weise und lässt ihren Abstand erwartungsgemäss [17] anwachsen. Ebenso nimmt der Abstand P(2)–Fe(3) in dem verzerrten  $\text{Fe}_3\text{P}_2$ -Gerüst zu.

Der Ebenenwinkel Fe(1), H(1), Fe(3)/Fe(1), Fe(2), Fe(3) beträgt  $113.2^\circ$ , der Winkel Fe(1), H(1), Fe(3)/Fe(1), P(2), Fe(3)  $196.0^\circ$ . Die Eisenatome besitzen eine verzerrt oktaedrische Umgebung.

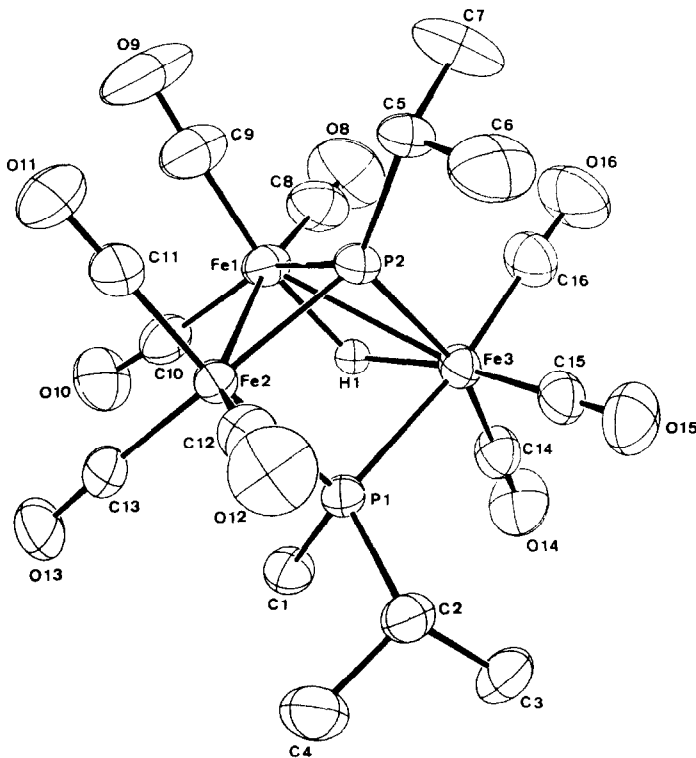


Fig. 2. Molekülstruktur von Va.

## Zweikernkomplexe und Cluster mit der bifunktionellen Phosphidbrücke ( $\mu_2$ -PR)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

Als diskundäre Phosphane sollten die Liganden Ia–Id wie das HMeP–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–PMeH in der Lage sein, Komplexe des Typs IV mit bifunktionellen Phosphidbrücken zu bilden. Setzt man Ia bzw. Id mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> im molaren Verhältnis 1/2 um, so erhält man zunächst die bimetallischen Komplexe IIa bzw. IIId. Wird anschliessend sechs Tage auf 100–115°C erhitzt, so lassen sich die erwarteten Phosphidokomplexe VIIa und VIIId aus den Reaktionsgemischen dünn-schichtchromatographisch isolieren.

Während die Reaktion von Ia mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> im Verhältnis 1/2 zusätzlich zu VIIa und VIII eine Reihe weiterer Produkte liefert, (durch Säulen- und Dünnschichtchromatographie konnte aus dem Rohprodukt in geringen Mengen der Fe<sub>4</sub>-Cluster X mit einer  $\mu_4$ -PH-Brücke isoliert werden [18]), verläuft die Umsetzung von Id übersichtlicher. Neben den beiden Hauptprodukten VIId und VIIId erhält man den Cluster IX, in dem das Fe-Atomdreieck durch die bifunktionelle Phosphidbrücke (t-Bu)P–CH<sub>2</sub>–P(t-Bu) und das Fragment PMe(t-Bu) des P–C–P-Liganden Id zusammengehalten wird.

Die Phosphidokomplexe VIIa und VIIId konnten anhand von <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten eindeutig charakterisiert werden. Gegenüber IV sind die  $\delta$ (P)-Werte von VIIa und VIIId um 35–45 ppm hochfeldverschoben. Dies ist in erster Linie auf die Ringverengung (von fünf nach vier) zurückzuführen, wie der Vergleich mit strukturell verwandten Chelatingsystemen zeigt [10,19].

Der Phosphidokomplex VIII verfügt über zwei chirale Phosphoratome und fällt als Diastereomergemisch (*erythro* und *threo*) an. Die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren beider Isomere sind jeweils vom Typ AB. Die aus den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren entnommene Kopplungskonstante <sup>1</sup>J(PH) beträgt näherungsweise 335 bzw. 342.8 Hz.

In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur zeigt IX ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum vom Typ AB<sub>2</sub>. Durch Kopplung mit den Phosphoratomen P(A) und P(B) ist das <sup>1</sup>H-NMR-Signal des Wasserstoffliganden H(Fe) bei –23.0 ppm in ein Dublett von Triplets aufgespalten. Die weitere Dublettfineinstruktur jeder der sechs Linien wird durch die zusätzliche Spin–Spin-Wechselwirkung zwischen H(Fe) und einem der beiden chemisch nicht äquivalenten Wasserstoffatome der CH<sub>2</sub>-Brücke verursacht.

Dies wird durch die Entkopplungsexperimente <sup>1</sup>H{P(B)} und <sup>1</sup>H{P(A)} bestätigt. Man erhält im ersten Fall ein Dublett von Dubletts (<sup>2</sup>J(P(A)–H), <sup>4</sup>J(H(CH<sub>2</sub>)–H)), im zweiten Fall ein Triplett von Dubletts (<sup>2</sup>J(P(B)–H), <sup>4</sup>J(H(CH<sub>2</sub>)–H)).

Bei Entkopplung der Phosphoratome P(A) und P(B) repräsentiert die CH<sub>2</sub>-Gruppe (A,B) zusammen mit dem eisenständigen Wasserstoffatom (X) das Spinsystem "ABX" [20] mit J(AX) (bzw. J(BX)) 0, J(BX) (bzw. J(AX)) 5.4 Hz. Die Kopplung der geminalen H-Atome der CH<sub>2</sub>-Gruppe (A,B) beträgt 12.9 Hz. Selektive Entkopplungsexperimente <sup>1</sup>H{P(A)} bzw. <sup>1</sup>H{P(B)} gestatten die Ermittlung der übrigen in Tab. 2 aufgeführten Kopplungskonstanten der CH<sub>2</sub>-Gruppe.

### Struktur von IX

Die Molekülstruktur von IX ist in Fig. 3 wiedergegeben, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 5 zusammengefasst. Im Fe<sub>3</sub>(P–C–P)P-Skelett

mit angenäherter  $C_2$ -Symmetrie sind alle drei Eisenatome durch Phosphidobrücken miteinander verknüpft. Die  $\text{CH}_2$ -gekoppelten Phosphoratome P(1) und P(2) befinden sich 1.5797(7) bzw. 1.5203(7) Å oberhalb, P(3) 1.5938(7) Å unterhalb der von den drei Eisenatomen gebildeten Ebene.

Die drei CO-Liganden, sowie P(1) und P(2) besetzen fünf Positionen eines verzerrten Oktaeders mit Fe(1) als Zentrum, während zwei Carbonylgruppen, P(3) und P(1) bzw. P(2) zusammen mit dem Brücken-H-Atom an Fe(2) bzw. Fe(3) eine deformierte trigonale Bipyramide bilden. Die drei Eisenatome bilden ein geschlossenes Dreieck, dessen kürzeste Kante Fe(2)-Fe(3) von der  $\mu_2$ -P(t-Bu)Me- und einer  $\mu_2$ -H-Brücke überspannt wird. Das eisenständige Wasserstoffatom befindet sich dabei zwischen der  $\mu_2$ -P(t-Bu)Me- und der  $(\mu_2\text{-P(t-Bu)})_2\text{CH}_2$ -Brücke. Bemerkenswert ist, dass in dieser Anordnung jedes Eisenatom die Koordinationszahl 7 aufweist. Im allgemeinen führt die  $\mu_2$ -H-Brückenbildung zur Aufweitung der Metall-Metall-Bindung [17], wie auch für Va beobachtet wurde. Sie wird hier durch das Zusammenwirken der P(t-Bu)Me- und P(t-Bu)- $\text{CH}_2$ -P(t-Bu)-Einheit überkompensiert. Die Einbindung der Metall-Wasserstoff-Metall-Bindung in ein mehrfach überbrücktes System hat auf den Metall-Metall-Abstand offensichtlich den analogen Effekt wie die Überbrückung durch ein Atom mit kleinem Radius und starkem  $\pi$ -Acceptorcharakter [21].

In IX sind die Fe-P-Abstände in der Fe(2)- $\mu_2$ -P(t-Bu) $\text{CH}_3$ -Fe(3)-Einheit (mit

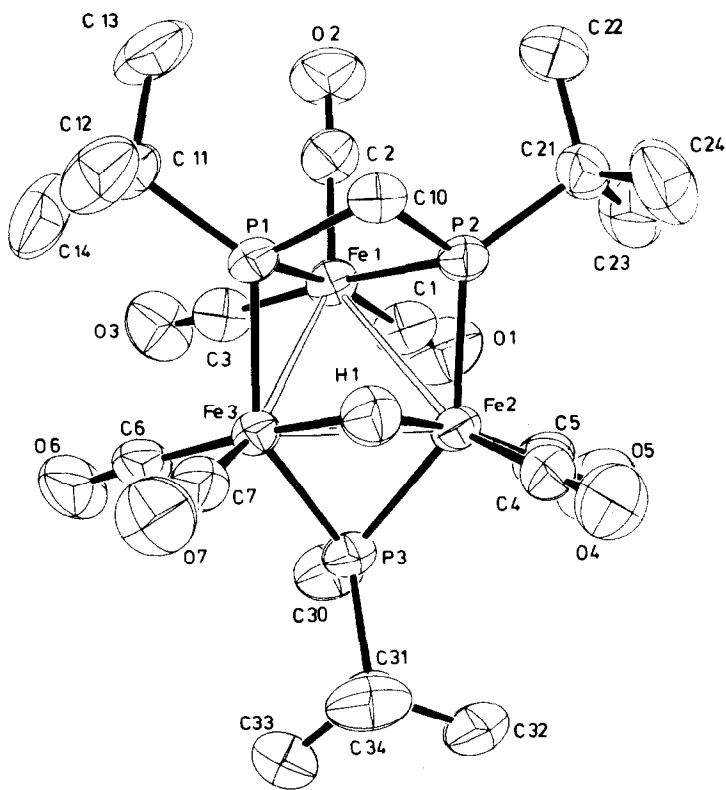


Fig. 3. Molekülstruktur von IX.



Fe-Fe-Bindung) um ca. 0.09 Å kürzer als in Va, das formal keine Bindung zwischen Fe(2) und Fe(3) aufweist. Wir führen diese Bindungsverkürzung auf den stabilisierenden Effekt der Fe-Fe-Bindung in IX zurück. Bei vergleichbaren Substanzpaaren, für die der Effekt der Metall-Metall-Wechselwirkung auf die Metall-Brückenelement-Bindung durch kristallographische Untersuchungen belegt ist, gelangt man zu entsprechenden Ergebnissen [22].

Im Gegensatz zu den bei Va gemachten Beobachtungen sind in den asymmetrischen Phosphidobrückeneinheiten Fe(3)-P(1)-Fe(1) bzw. Fe(2)-P(2)-Fe(1) die Bindungen zum Fe(1) mit 2.2609(7) bzw. 2.2698(7) Å deutlich länger als zu Fe(2) bzw. Fe(3) (2.1699(7) bzw. 2.1833(7) Å), die zusätzliche Verbrückungen aufweisen.

TABELLE 5

BINDUNGSLÄNGEN (Å) UND BINDUNGSWINKEL (°) VON IX (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern)

Fe(1)-Fe(2)	2.8305(5)	P(1)-C(11)	1.857(3)
Fe(1)-Fe(3)	2.8056(5)	P(2)-C(21)	1.863(3)
Fe(2)-Fe(3)	2.5570(5)	P(3)-C(30)	1.832(3)
Fe(1)-P(1)	2.2609(7)	P(3)-C(31)	1.882(3)
Fe(1)-P(2)	2.270(1)	C(11)-C(12)	1.529(4)
Fe(3)-P(1)	2.1833(7)	C(11)-C(13)	1.519(4)
Fe(2)-P(2)	2.1699(7)	C(11)-C(14)	1.508(5)
Fe(2)-P(3)	2.2027(7)	C(21)-C(22)	1.526(4)
Fe(3)-P(3)	2.2043(7)	C(21)-C(23)	1.507(4)
Fe(2)-H(1)	1.70(3)	C(21)-C(24)	1.514(5)
Fe(3)-H(1)	1.67(3)	C(31)-C(32)	1.514(4)
P(1)-C(10)	1.846(2)	C(31)-C(33)	1.534(4)
P(2)-C(10)	1.838(2)	C(31)-C(34)	1.526(4)
Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	53.96(1)	Fe(1)-Fe(3)-Fe(2)	63.52(1)
Fe(2)-Fe(1)-P(1)	82.22(2)	Fe(1)-Fe(3)-P(1)	52.09(2)
Fe(2)-Fe(1)-P(2)	48.85(2)	Fe(1)-Fe(3)-P(3)	94.36(2)
Fe(3)-Fe(1)-P(1)	49.63(2)	Fe(1)-Fe(3)-H(1)	86.2(8)
Fe(3)-Fe(1)-P(2)	83.74(2)	Fe(2)-Fe(3)-P(1)	90.45(2)
P(1)-Fe(1)-P(2)	71.62(3)	Fe(2)-Fe(3)-P(3)	54.50(2)
		Fe(2)-Fe(3)-H(1)	41.0(8)
Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)	62.52(1)	P(1)-Fe(3)-P(3)	141.81(3)
Fe(1)-Fe(2)-P(1)	51.97(2)	P(1)-Fe(3)-H(1)	78.1(8)
Fe(1)-Fe(2)-P(3)	93.71(2)	P(3)-Fe(3)-H(1)	82.5(9)
Fe(1)-Fe(2)-H(1)	85.0(8)		
Fe(3)-Fe(2)-P(2)	92.01(2)	Fe(1)-P(1)-Fe(3)	78.27(2)
Fe(3)-Fe(2)-P(3)	54.56(2)	Fe(1)-P(1)-C(10)	95.2(1)
Fe(3)-Fe(2)-H(1)	40.3(8)	Fe(1)-P(1)-C(11)	127.7(1)
P(2)-Fe(2)-P(3)	142.58(3)	Fe(3)-P(1)-C(10)	115.2(1)
P(2)-Fe(2)-H(1)	80.6(8)	Fe(3)-P(1)-C(11)	126.9(1)
P(3)-Fe(2)-H(1)	82.1(8)		
Fe(1)-P(2)-Fe(2)	79.18(2)	Fe(2)-P(3)-Fe(3)	70.93(2)
Fe(1)-P(2)-C(10)	95.1(1)	Fe(2)-P(3)-C(30)	118.7(1)
Fe(1)-P(2)-C(21)	126.8(1)	Fe(2)-P(3)-C(31)	119.8(1)
Fe(2)-P(2)-C(10)	113.5(1)	Fe(3)-P(3)-C(30)	119.1(1)
Fe(2)-P(2)-C(21)	126.9(1)	Fe(3)-P(3)-C(31)	241.1(1)
		Fe(2)-H(1)-Fe(3)	98.7(13)
		P(1)-C(10)-P(2)	92.0(1)

Die P-C-Abstände in der nahezu symmetrischen P(1)-C(10)-P(2)-Brücke im gespannten Vierringsystem P(1)-C(10)-P(2)-Fe(1) liegen im Erwartungsbereich von 1.84–1.85 Å für P-C(*sp*<sup>3</sup>)-Bindungen [23]. Erwartungsgemäss ist der P(1)-C(10)-P(2)-Valenzwinkel klein (92.0(1)°). P-C-P-Valenzwinkel vergleichbarer Grösse wurden in Chelatkomplexen des Bis(diphenylphosphino)methans (dppm), z.B. Fe(CO)<sub>3</sub>dppm [24], *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>dppm [25] und *trans*-[RhHCl(dppm)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [26] gefunden. m

## Experimenteller Teil

Experimentelle Bedingungen und Geräte siehe Teil IX dieser Serie [1]. Die Liganden HRP-CH<sub>2</sub>-PRH (R = *i*-Pr (Ia), CH<sub>2</sub>Ph (Ib), Me (Ic) und *t*-Bu (Id)) sowie HMeP-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PMeH wurden nach den von uns beschriebenen Verfahren dargestellt [2,4].

### Darstellung des Komplexes IIa

Zu einer Lösung von Ia in 20 ml Tetrahydrofuran wurde Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> gegeben und 2 d auf 55°C erhitzt. Die chromatographische Auftrennung des Reaktionsgemisches (Lobar-Fertig-Säule der Fa. Merck, Kieselgel Si 60, 300 × 35 mm, Laufmittel Petrolether 40/60 und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Mischungsverhältnis von 70/30) lieferte IIa in reiner Form.

### Darstellung der Cluster IIIa–IIIId

Zur Lösung der Liganden Ia–Id in 100 ml *n*-Octan wurden die in Tab. 6 angegebenen Mengen an Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in sechsfach molarer Menge gegeben und innerhalb einer halben Stunde auf 70°C erhitzt. Überschüssiges Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> wurde von der intensiv blau-violett gefärbten Reaktionsmischung abzentrifugiert und die Lösung auf 0 bis –24°C abgekühlt. IIIa–IIIId fielen dabei als intensiv violett gefärbte Kristalle aus. Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. 6.

### Umsetzung von HMeP-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PMeH mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>

Das diskundäre Phosphan HMeP-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PMeH wurde mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> (molares Verhältnis 1/2) in 20 ml *n*-Octan 16 h auf 95°C und anschliessend 2 d auf 130°C erhitzt. Nach Abzentrifugieren wurde die Lösung auf –23°C abgekühlt. Dabei fiel IV in Form orange farbener Nadeln aus der Lösung aus. Ausbeute 1.48 g (72%). Die Durchführung der Reaktion im molaren Verhältnis 1/6 (Ie/Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>) lieferte ebenfalls ausschliesslich IV in vergleichbarer Ausbeute. Ansätze und analytische Daten siehe Tab. 6.

### Darstellung der Cluster Va–Vd

Die Liganden Ia–Id wurden mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in 100–120 ml *n*-Octan umgesetzt (molares Verhältnis 1/6). Im Falle von Ia, Ib und Ic wurde bei einer Reaktionstemperatur von 100–115°C nach 2.5 d aufgearbeitet, während Id sich bereits nach 12 h und 75°C weitgehend zu Vd umgesetzt hatte. Die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopische Beobachtung des Reaktionsablaufes ergab, dass Va–Vd über die Cluster IIIa–IIIId als Zwischenprodukte gebildet wurden. In getrennten Experimenten wurde gezeigt, dass sich z.B. IIIa bei Erhitzen in Va umlagert.

Die Reaktionsgemische wurden über eine Kieselgelsäule (Si 60 der Fa. Merck, Länge 15 cm, Durchmesser 2 cm) filtriert. Anschliessend wurde mit 50 ml Petrolether 40/60 eluiert, die Lösung auf ca. 60–70 ml eingengt und auf 0°C gekühlt. Dabei fielen die Cluster Va, Vc und Vd als rote Kristalle an. Ausbeuten siehe Tab. 6. Die Umsetzung von Ib mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  lieferte VIb als Hauptprodukt, Vb wurde nur in geringen Mengen gebildet. Es konnte nicht in analytisch reiner Form isoliert werden. Durch Vergleich seiner  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten mit denen von Va, Vc und Vd liess es sich jedoch im Reaktionsgemisch zweifelsfrei identifizieren.

#### *Darstellung von VIa, VIb und VIc*

Die Liganden Ia, Ib bzw. Id wurden zur Suspension (bzw. Lösung) von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (molares Verhältnis 1/4) in 120 ml n-Octan gegeben und 8 d (Ia), 5 d (Ib) bzw. 3 d (Id) auf 100–120°C erhitzt. Anschliessend wurden die Reaktionsgemische auf 10 ml eingengt und an einer mit Kieselgel gefüllten Säule (Länge 15 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographisch gereinigt (Laufmittel Petrolether 40/60). Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man VIa, VIb und VIc in Form roter Kristalle, die zur weiteren Reinigung aus Petrolether 40/60 bei 0°C umkristallisiert wurden.

Die Umsetzung von Ia mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  lieferte neben VIa den Cluster VIe nach 8 d in geringer Menge. Unter verschärften Reaktionsbedingungen (12 d, 140°C) erhielt man ihn in grösserer Ausbeute. Er liess sich dünnenschichtchromatographisch (Kieselgelplatten PSC der Fa. Merck, Laufmittel Petrolether 40/60) vom gleichzeitig gebildeten VIa trennen.

Ansätze und Ausbeute siehe Tab. 6.

#### *Darstellung der Komplexe VIIa, VIIc, VIII und IX*

Die Phosphane Ia [0.49 g (2.98 mmol)] bzw. Id [1.44 g (7.49 mmol)] wurden mit 2.18 g (5.96 mmol) bzw. 5.45 g (14.98 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in 25 ml Toluol bzw. 100 ml n-Octan auf 110 bzw. 120°C erhitzt und die Reaktionsgemische 4 bzw. 4.5 d bei dieser Temperatur gerührt. Zur Isolierung von VIIa wurde das Reaktionsgemisch auf Kieselgelplatten (PSC-Platten der Fa. Merck, Si 60, Laufmittel Petrolether (40/60)/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  90/10) chromatographisch aufgetrennt. VIIa befand sich in einer Zone mit dem  $R_F$ -Wert von 0.6.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches aus der Umsetzung von Id mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  erfolgte durch "Flash-Chromatographie" unter Verwendung von Kieselgel 60 der Fa. Woelm-Pharma in Polyethylenschläuchen (Länge 80 cm, Durchmesser 2 cm). Als Laufmittel diente Petrolether 40/60. Es wurden vier Fraktionen abgetrennt, von denen die erste VIc, die zweite ein Gemisch aus VIIc (90%) und VIc (10%), die dritte VIIc, die vierte IX enthielt. Aus den vereinigten Fraktionen 2 und 3 wurde das Lösungsmittel abgezogen und der verbleibende Rückstand aus Petrolether 40/60 bei 0°C umkristallisiert. Dabei fiel VIIc in Form orange farbener Kristalle an. In entsprechender Weise konnte IX aus Fraktion 4 erhalten werden.

Zur Darstellung von VIII wurde das Gemisch von Ia mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  im molaren Verhältnis 1/2 in Toluol 6 d am Rückfluss erhitzt. Nach Vortrennung des Reaktionsgemisches an einer mit Kieselgel Si 60 gefüllten Säule (70 cm lang, 9 cm Durchmesser) wurde die Fraktion mit dem  $R_F$ -Wert von 0.6 auf Dünnschichtplatten (PSC-Platten der Fa. Merck, Si 60, Laufmittel Petrolether 40/60) einer weiteren Trennung unterzogen. VIII fiel nach Abziehen des Lösungsmittels aus dem Eluat der

(Fortsetzung s. S. 56)

TABELLE 6  
ANSÄTZE, AUSBEUTEN UND ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN IIa-IX

Verbindung	Ansatz g (mmol)		Summenformel (Molmasse)	Analysen (Gef. (ber.)(%))			Ausbeute g (%)	Massen- spektrum $M^+$ ( $m/e$ )
	Phosphan	$Fe_2(CO)_9$		C	H	P		
$[Fe(CO)_4-(i-Pr)PH]_2CH_2$ (IIa)	0.63 Ia (3.84)	2.02 (5.55)	$C_{15}H_{18}Fe_2O_8P_2$ (499.9)	36.31 (36.04)	4.12 (3.63)		0.73 (38.0)	
$[(\mu_2-H)Fe_3(CO)_9(H(i-Pr)P-CH_2-P(i-Pr))](IIa)$	0.97 Ia (5.91)	12.9 (35.46)	$C_{16}H_{18}Fe_3O_9P_2$ (583.847)	32.70 (32.92)	3.15 (3.11)	10.75 (10.61)	2.19 (63.0)	583.855
$[(\mu_2-H)Fe_3(CO)_9(H(Ph)CH_2)P-CH_2-P(Ph)CH_2)](IIIb)$	1.06 Ib (4.07)	8.89 (24.44)	$C_{24}H_{18}Fe_3O_9P_2$ (679.9)	42.58 (42.39)	2.72 (2.67)	9.33 (9.11)	1.59 (57.0)	680
$[(\mu_2-H)Fe_3(CO)_9(HMeP-CH_2-PMe)](IIIc)$	0.33 Ic (3.05)	6.67 (18.32)	$C_{12}H_{10}Fe_3O_9P_2$ (527.785)	26.88 (27.31)	1.91 (1.91)	11.29 (11.73)	0.80 (49.0)	527.782
$[(\mu_2-H)Fe_3(CO)_9(H(t-Bu)P-CH_2-P(t-Bu))] (IIIId)$	1.46 Id (7.60)	16.58 (45.60)	$C_{18}H_{12}Fe_3O_9P_2$ (611.879)	35.39 (35.34)	3.65 (3.62)	10.21 (10.12)	2.88 (62.0)	611.890
$[Fe_2(CO)_6(MeP-CH_2CH_2-PMe)](IV)$	0.39 Ie (3.20)	2.33 (6.39)	$C_{10}H_{10}Fe_2O_6P_2$ (399.9)	30.11 (30.04)	2.52 (2.52)		0.92 (72.0)	400
$[(\mu_2-H)(\mu_3-P(i-Pr))Fe_3(CO)_9(\mu_2-P(i-Pr)Me)](Va)$	0.84 Ia (5.12)	11.17 (30.7)	$C_{16}H_{18}Fe_3O_9P_2$ (583.847)	32.67 (32.92)	3.05 (3.11)	11.00 (10.61)	1.5 (53.0)	583.848
$[(\mu_2-H)(\mu_3-PMe)Fe_3(CO)_9]$	0.44 Ic	8.89	$C_{12}H_{10}Fe_3O_9P_2$	27.31	1.85	11.60	0.84	527.787

$(\mu_2\text{-PMe}_2)(\text{Vc})$	(4.07)	(24.43)	(527.785)	(27.31)	(1.91)	(11.74)	(40.0)	612
$[(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-P}(\text{t-Bu}))\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$	1.25 Id	14.19	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2$	35.68	3.97	10.00	2.3	
$(\mu_2\text{-P}(\text{t-Bu})\text{Me})(\text{Vd})$	(6.50)	(39.02)	(611.9)	(35.34)	(3.62)	(10.12)	(58.0)	
$[(\mu_3\text{-P}(\text{i-Pr})(\mu_3\text{-PMe})\text{-Fe}_3(\text{CO})_9](\text{Via})$	1.07 Ia	9.48	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2$	29.23	1.95	11.36	2.4	540
$(\mu_3\text{-P}(\text{i-Pr})(\mu_3\text{-PMe})\text{-Fe}_3(\text{CO})_9](\text{Via})$	(6.52)	(26.06)	(539.7)	(28.93)	(1.87)	(11.48)	(68.0)	
$[(\mu_3\text{-PPhCH}_2)(\mu_3\text{-PMe})\text{-Fe}_3(\text{CO})_9](\text{Vib})$	0.66 Ib	3.70	$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2$	34.87	1.72	10.45	1.03	587.798
$(\mu_3\text{-P}(\text{i-Pr})(\mu_3\text{-PMe})\text{-Fe}_3(\text{CO})_9](\text{Vib})$	(2.54)	(10.18)	(587.798)	(34.74)	(1.72)	(10.54)	(69.0)	
$[(\mu_3\text{-P}(\text{t-Bu})(\mu_3\text{-PMe})\text{-Fe}_3(\text{CO})_9](\text{Vid})$	0.31 Id	2.35	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2$	30.55	2.27	11.05	0.65	553
$(\mu_3\text{-P}(\text{t-Bu})(\mu_3\text{-PMe})\text{-Fe}_3(\text{CO})_9](\text{Vid})$	(1.61)	(6.45)	(553.8)	(30.37)	(2.18)	(11.19)	(73.0)	
$[(\mu_3\text{-P}(\text{i-Pr}))_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9](\text{Vie})$	0.53	4.70	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2$	31.93	2.55	10.75	0.22	568
$(\mu_3\text{-P}(\text{i-Pr}))_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9](\text{Vie})$	(3.22)	(12.9)	(567.8)	(31.73)	(2.49)	(10.91)	(12.0)	
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_6((\text{i-Pr})\text{P}-\text{CH}_2\text{-P}(\text{i-Pr}))](\text{VIIa})$	0.49 Ia	2.18	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_2$	37.55	3.97		0.14	442
$(\mu_2\text{-P}(\text{i-Pr}))(\text{VIIa})$	(2.98)	(5.96)	(441.9)	(35.33)	(3.65)		(11.0)	
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_6((\text{t-Bu})\text{P}-\text{CH}_2\text{-P}(\text{t-Bu}))](\text{VIIId})$	1.44 Id	5.45	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_2$	38.37	4.23	13.07	1.3	469.940
$(\mu_2\text{-P}(\text{t-Bu}))(\text{VIIId})$	(7.49)	(14.98)	(469.943)	(38.34)	(4.29)	(13.18)	(46.0)	
$[(\mu_2\text{-PH}(\text{i-Pr})(\mu_2\text{-PMe}(\text{i-Pr}))\text{-Fe}_2(\text{CO})_6](\text{VIII})$	1.15 Ia	5.12	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_2$	35.38	4.05	13.74	0.43	444
$(\mu_2\text{-PH}(\text{i-Pr})(\mu_2\text{-PMe}(\text{i-Pr}))\text{-Fe}_2(\text{CO})_6](\text{VIII})$	(7.0)	(14.1)	(443.9)	(35.17)	(4.09)	(13.95)	(14.0)	
$[(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-PMe}(\text{t-Bu}))\text{Fe}_3(\text{CO})_7((\text{t-Bu})\text{P}-\text{CH}_2\text{-P}(\text{t-Bu}))](\text{IX})$	1.44 Id	5.45	$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{Fe}_3\text{O}_7\text{P}_3$	38.47	5.02	14.20	0.23	657.943
$(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-PMe}(\text{t-Bu}))\text{Fe}_3(\text{CO})_7((\text{t-Bu})\text{P}-\text{CH}_2\text{-P}(\text{t-Bu}))](\text{IX})$	(7.49)	(14.98)	(657.949)	(38.34)	(5.06)	(14.12)	(8.0)	

Zone mit dem  $R_F$ -Wert von 0.55 in Form gelber Kristalle an. Ansätze und Ausbeuten für die Darstellung von VIIa, VIId, VIII und IX siehe Tab. 6.

### Röntgenstrukturanalyse von Va

Ein geeigneter Einkristall von Va wurde aus Petrolether 40/60 erhalten und unter Argon in eine Lindemann-Glaskapillare eingeschmolzen. Nach Diffraktometerdaten kristallisiert Va triklin. Reduzierte Zellenberechnungen (TRACER) deuteten auf keine höhere Symmetrie als triklin hin. Die erfolgreiche Verfeinerung der Struktur in  $P\bar{1}$  liess die azentrische Alternative als unwahrscheinlich erscheinen. Die genauen Zellkonstanten und ihre Standardabweichungen wurden durch Verfeinerung nach

TABELLE 7

DATEN ZUR RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON Va UND IX

	Va	IX
Formel	$C_{16}H_{18}Fe_3O_9P_2$	$C_{21}H_{33}Fe_3O_7P_3$
Mol.-Gew.	583.805	657.943
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a$ (Å)	8.715(2)	16.654(9)
$b$ (Å)	10.031(2)	16.113(5)
$c$ (Å)	14.481(2)	10.808(3)
$\alpha$ (°)	88.05(1)	90
$\beta$ (°)	80.37(1)	92.34(3)
$\gamma$ (°)	67.26(1)	90
$Z$	2	4
$d_{\text{ber.}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.685	1.64
$T$ (°C)	21	20
$F(000)$	588	1352
$\mu(\text{Mo-}K_{\alpha})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	20.45	16.80
Absorptionskorr.	–	empirisch
Strahlung	Mo- $K_{\alpha}$	Mo- $K_{\alpha}$
$\lambda$ (Å)	0.71069	0.71069
Monochromator	Graphit	–
Filter	–	Zirkon
Gerät	Enraf-Nonius CAD 4	Siemens AED-1
scan	$\vartheta-2\vartheta$	$\vartheta-2\vartheta$
$\vartheta$ scan-Bereich (°)	2.86–54.74	4–44
$\omega$ scan-Breite (°)	$0.70 \pm 0.34(\text{tg } \vartheta)$	$0.72 + 0.35(\text{tg } \vartheta)$
scan-Geschwindgkt ( $^{\circ} \text{ min}^{-1}$ )	1–10	1.60
Monitor-Reflexe	$\bar{3}\bar{1}1, 05\bar{3}, 1\bar{3}8$	820, 2100, 036
Reflexe gemessen	10603	7460
Reflexe unabh.	5201	6604
Reflexe beob. ( $I \geq 2\sigma(I)$ )	4280	5192
Parameter verfeinert	343	322
mittl. shift/error (letzter Zyklus)	0.04	0.194
$R^a$	0.038	0.033
$R_w^b$	0.045	0.045
$\Delta\rho_{\text{max.}}$ (fin.) ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	+0.86/–0.94	+0.44/–0.34

<sup>a</sup>  $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ . <sup>b</sup>  $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_o)$  für Va und  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0004|F_o|^2$  für IX.

der Methode der kleinsten Quadrate an den Bragg-Winkeln von  $75^\circ$  auf dem Diffraktometer zentrierten, starken Reflexen aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums ( $15.08^\circ \leq 2\theta \leq 46.88^\circ$ ) erhalten. Die Kristalldaten, sowie eine Zusammenfassung der Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tab. 7 wiedergegeben.

Die Strukturlösung erwies sich mit gängigen Schweratommethoden wie auch mit direkten Methoden als schwierig. Die Lagen der Eisenatome wurden daher mit einer Kombination aus Patterson- und Fourier-Synthesen in der Raumgruppe  $P1$  bestimmt, wie in Ref. 27 beschrieben. Nach anschliessender Bestimmung des Symmetriezentrums und der entsprechenden Transformation des Ursprungs folgte der Rest des Moleküls aus Fouriersynthesen in  $P\bar{1}$ .

Nach anisotroper Verfeinerung der Nicht-H-Atome konnten die C-ständigen H-Atome Differenz-Synthesen entnommen und isotrop verfeinert werden. Eine weitere Differenz-Fourier-Synthese ergab zweifelsfrei die Lage des Brücken-H-Atoms, die durch erfolgreiche isotrope Verfeinerung bestätigt wurde. Die Maxima einer

TABELLE 8  
LAGEPARAMETER DER NICHT-H-ATOME VON Va

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Fe(1)	0.2059(1)	0.2506(1)	0.3671(1)
Fe(2)	0.1238(1)	0.3473(1)	0.1932(1)
Fe(3)	0.4431(1)	0.3709(1)	0.2984(1)
P(1)	0.2168(1)	0.5187(1)	0.2328(1)
P(2)	0.3689(1)	0.2095(1)	0.2331(1)
O(8)	0.3489(5)	0.1582(4)	0.5380(2)
O(9)	0.1512(6)	-0.0162(4)	0.3556(3)
O(10)	-0.1438(4)	0.4403(4)	0.4448(2)
O(11)	0.0259(5)	0.1057(3)	0.1609(3)
O(12)	0.2198(4)	0.3711(4)	-0.0076(2)
O(13)	-0.2233(3)	0.5615(3)	0.2434(2)
O(14)	0.4354(4)	0.6174(3)	0.4071(2)
O(15)	0.6681(4)	0.3730(3)	0.1260(2)
O(16)	0.7076(4)	0.1632(4)	0.3944(3)
C(1)	0.0680(5)	0.6635(4)	0.3155(3)
C(2)	0.2665(4)	0.6252(4)	0.1325(2)
C(3)	0.3578(6)	0.7192(5)	0.1579(3)
C(4)	0.1070(6)	0.7197(5)	0.0940(3)
C(5)	0.5121(5)	0.0348(3)	0.1729(3)
C(6)	0.6130(8)	0.0561(6)	0.0819(4)
C(7)	0.6235(9)	-0.0655(6)	0.2367(4)
C(8)	0.2948(6)	0.1921(5)	0.4710(3)
C(9)	0.1711(6)	0.0900(5)	0.3583(3)
C(10)	-0.0069(5)	0.3709(4)	0.4140(3)
C(11)	0.0643(5)	0.1990(4)	0.1753(3)
C(12)	0.1811(5)	0.3644(4)	0.0712(3)
C(13)	-0.0900(4)	0.4773(4)	0.2232(3)
C(14)	0.4386(5)	0.5228(4)	0.3662(3)
C(15)	0.5818(4)	0.3731(4)	0.1948(3)
C(16)	0.6060(5)	0.2407(4)	0.3574(3)
H(1)	0.2742(50)	0.3863(42)	0.3807(27)

abschliessenden Differenz-Synthese waren in der Nähe der Schweratome.

Eine genaue Beschreibung der bei der Datensammlung und Strukturverfeinerung angewandten Methodik findet sich in Ref. 28. Listen der beobachteten und berechneten Strukturparameter, sowie der H-Atomparameter wurden hinterlegt [29]. Tabelle 4 fasst wichtige Bindungslängen und -winkel zusammen, Tab. 8 und 9 enthalten die Koordinaten und thermischen Parameter der Nicht-H-Atome sowie die des Brücken-H-Atoms.

### Röntgenstrukturanalyse von IX

Kristalle von IX wurden in Mark-Röhrchen unter Ar abgeschmolzen. Die Intensitätsdaten wurden mit einem Siemens-AED 1-Diffraktometer gesammelt, nachdem die Raumgruppe mit Hilfe von Weissenberg-Aufnahmen bestimmt wurde. Die Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung sind in Tab. 7 wiedergegeben. Wenn die erste Abtastung eines Reflexes eine Intensität lieferte, die zwischen 2 und  $25\sigma(I)$  lag, wurde die Messung wiederholt und die endgültige Intensität aus der

TABELLE 9  
ANISOTROPE THERMISCHE PARAMETER VON Va

Atom	$U(1,1)$	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(1,2)$	$U(1,3)$	$U(2,3)$
Fe(1)	0.042	0.030	0.039	-0.014	0.000	0.001
Fe(2)	0.028	0.026	0.046	-0.010	-0.009	-0.002
Fe(3)	0.030	0.032	0.038	-0.012	-0.008	-0.002
P(1)	0.029	0.024	0.036	-0.010	-0.004	-0.002
P(2)	0.031	0.024	0.037	-0.008	-0.006	-0.001
O(8)	0.112	0.112	0.066	-0.027	-0.032	0.037
O(9)	0.160	0.061	0.124	-0.074	0.013	-0.010
O(10)	0.049	0.075	0.069	-0.015	0.012	-0.008
O(11)	0.092	0.049	0.167	-0.041	-0.056	-0.003
O(12)	0.091	0.086	0.047	-0.037	-0.015	-0.004
O(13)	0.031	0.046	0.104	-0.006	0.011	-0.010
O(14)	0.076	0.068	0.080	-0.036	-0.010	-0.030
O(15)	0.052	0.067	0.063	-0.028	0.011	-0.011
O(16)	0.075	0.077	0.111	-0.009	-0.055	0.017
C(1)	0.041	0.030	0.048	-0.011	0.000	-0.006
C(2)	0.041	0.032	0.040	-0.015	-0.001	0.002
C(3)	0.058	0.044	0.066	-0.031	-0.006	0.007
C(4)	0.057	0.045	0.055	-0.014	-0.013	0.014
C(5)	0.041	0.025	0.055	-0.006	-0.006	-0.005
C(6)	0.085	0.050	0.062	-0.011	0.019	-0.015
C(7)	0.086	0.047	0.078	0.020	-0.022	0.002
C(8)	0.067	0.054	0.052	-0.015	-0.006	0.014
C(9)	0.079	0.049	0.067	-0.033	0.010	-0.005
C(10)	0.052	0.045	0.043	-0.023	0.001	0.000
C(11)	0.046	0.036	0.089	-0.014	-0.024	-0.001
C(12)	0.047	0.040	0.050	-0.015	-0.016	-0.006
C(13)	0.036	0.036	0.061	-0.018	-0.012	-0.001
C(14)	0.041	0.048	0.049	-0.019	-0.010	-0.005
C(15)	0.032	0.037	0.054	-0.013	-0.007	-0.008
C(16)	0.047	0.052	0.059	-0.015	-0.019	0.001
H(1)	0.061					



Summe der beiden Messungen abgeleitet. Während der Sammlung der Daten zeigten die drei Standardreflexe keine Variationen grösser als  $\pm 1.5\%$ .

Die Struktur wurde konventionell gelöst und mit absorptionskorrigierten Daten verfeinert. Nach Einführung der anisotropen Schwingungsellipsoide für alle Atome konnten die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen H-Atome in einer Differenz-Fourier-Synthese bestimmt werden. Anschliessend wurden die  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Gruppen als starre Gruppen (C–H 0.95 Å, H–C–H 109.5°) mit jeweils gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor für die H-Atome verfeinert. Die auf diese Weise erhaltene Differenz-Fourier-Darstellung zeigte das Brücken-H-Atom als grösstes Maximum (0.61 e/Å<sup>3</sup>). Die Verfeinerung mit dem Brücken-H-Atom (isotrop) konvergierte mit  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.033$  und  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.045$  für die Reflexe mit  $|F_o| \geq 4\sigma(|F_o|)$  und  $R = 0.059$  und  $R_w = 0.061$  für alle Reflexe.

Atomkoordinaten und anisotrope thermische Parameter der Nicht-H-Atome sind in Tab. 10 und 11 enthalten. Listen der beobachteten und berechneten Struktur-faktoren sowie der H-Atomparameter wurden hinterlegt [29].

TABELLE 10  
LAGEPARAMETER DER NICHT-H-ATOME VON IX

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Fe(1)	0.77971(2)	0.50263(2)	0.36498(3)
Fe(2)	0.81456(2)	0.48752(2)	0.11183(3)
Fe(3)	0.66662(2)	0.48859(2)	0.16647(3)
P(1)	0.69185(4)	0.39973(4)	0.31553(5)
P(2)	0.84574(4)	0.40252(4)	0.26193(5)
P(3)	0.72550(4)	0.58175(4)	0.05148(6)
C(1)	0.8526(2)	0.5838(2)	0.3519(3)
O(1)	0.8970(2)	0.6372(2)	0.3536(2)
C(2)	0.8105(2)	0.4638(2)	0.5119(2)
O(2)	0.8300(1)	0.4397(2)	0.6081(2)
C(3)	0.7070(2)	0.5743(2)	0.4211(2)
O(3)	0.6647(1)	0.6191(1)	0.4673(2)
C(4)	0.8391(2)	0.4286(2)	-0.0162(2)
O(4)	0.8538(2)	0.3878(2)	-0.0985(2)
C(5)	0.8980(2)	0.5530(2)	0.0947(3)
O(5)	0.9493(2)	0.5970(2)	0.0756(2)
C(6)	0.5919(2)	0.5568(2)	0.2168(2)
O(6)	0.5431(1)	0.6022(2)	0.2436(2)
C(7)	0.5967(1)	0.4345(2)	0.0736(2)
O(7)	0.5499(1)	0.3967(1)	0.0168(2)
H(1)	0.733(1)	0.425(2)	0.102(2)
C(10)	0.7696(1)	0.3218(1)	0.2841(2)
C(11)	0.6178(2)	0.3507(2)	0.4166(2)
C(12)	0.5754(2)	0.2823(2)	0.3409(3)
C(13)	0.6576(2)	0.3127(2)	0.5323(3)
C(14)	0.5576(2)	0.4155(2)	0.4516(4)

TABELLE 11

## ANISOTROPE THERMISCHE PARAMETER VON IX

Atom	$U(1,1)$	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(1,2)$	$U(1,3)$	$U(2,3)$
Fe(1)	0.0508(2)	0.0413(2)	0.0336(2)	-0.0046(1)	-0.0004(1)	-0.0039(1)
Fe(2)	0.0428(2)	0.0469(2)	0.0330(2)	-0.0024(1)	0.0036(1)	0.0040(1)
Fe(3)	0.0415(2)	0.0419(2)	0.0318(2)	0.0013(1)	0.0029(1)	0.0015(1)
P(1)	0.0446(3)	0.0418(3)	0.0306(3)	-0.0039(2)	0.0029(2)	0.0020(2)
P(2)	0.0422(3)	0.0464(3)	0.0326(3)	0.0004(2)	-0.0009(2)	0.0002(2)
P(3)	0.0552(4)	0.0407(3)	0.0397(3)	-0.0004(3)	0.0040(3)	0.0053(2)
C(1)	0.078(2)	0.061(2)	0.056(2)	-0.020(2)	-0.006(1)	-0.002(1)
O(1)	0.119(2)	0.097(2)	0.096(2)	-0.063(2)	-0.012(2)	0.001(1)
C(2)	0.067(2)	0.065(2)	0.041(1)	0.002(1)	0.000(1)	-0.009(1)
O(2)	0.113(2)	0.114(2)	0.038(1)	0.012(2)	-0.012(1)	0.004(1)
C(3)	0.073(2)	0.050(1)	0.054(2)	0.001(1)	-0.003(1)	-0.009(1)
O(3)	0.101(2)	0.075(1)	0.090(2)	0.026(1)	0.003(1)	-0.030(1)
C(4)	0.053(2)	0.074(2)	0.045(1)	0.011(1)	0.005(1)	0.003(1)
O(4)	0.112(2)	0.118(2)	0.056(1)	0.042(2)	0.013(1)	-0.018(1)
C(5)	0.064(2)	0.079(2)	0.056(2)	-0.016(2)	0.002(1)	0.011(1)
O(5)	0.087(2)	0.133(2)	0.109(2)	-0.055(2)	0.009(2)	0.031(2)
C(6)	0.066(2)	0.071(2)	0.040(1)	0.017(1)	0.001(1)	0.001(1)
O(6)	0.094(2)	0.120(2)	0.072(1)	0.060(2)	0.007(1)	-0.005(1)
C(7)	0.050(1)	0.059(1)	0.046(1)	-0.003(1)	-0.0000(1)	0.003(1)
O(7)	0.074(1)	0.094(2)	0.076(1)	-0.023(1)	-0.017(1)	-0.008(1)
C(10)	0.053(1)	0.040(1)	0.040(1)	-0.000(1)	-0.001(1)	0.0036(9)
C(11)	0.058(2)	0.061(2)	0.042(1)	-0.009(1)	0.011(1)	0.007(1)
C(12)	0.087(2)	0.086(2)	0.071(2)	-0.038(2)	0.011(2)	0.006(2)
C(13)	0.096(3)	0.135(3)	0.052(2)	-0.032(2)	0.002(2)	0.039(2)
C(14)	0.101(3)	0.093(3)	0.133(3)	-0.002(2)	0.067(2)	0.002(2)
C(21)	0.049(1)	0.071(2)	0.045(1)	0.013(1)	-0.003(1)	0.000(1)
C(22)	0.070(2)	0.105(3)	0.062(2)	0.016(2)	-0.010(2)	0.024(2)
C(23)	0.043(2)	0.111(3)	0.121(3)	-0.007(2)	-0.005(2)	0.021(2)
C(24)	0.088(3)	0.125(3)	0.080(2)	0.056(2)	-0.010(2)	-0.027(2)
C(30)	0.106(3)	0.044(1)	0.071(2)	-0.004(1)	0.006(2)	0.001(1)
C(31)	0.057(2)	0.062(2)	0.043(1)	0.003(1)	0.001(1)	0.018(1)
C(32)	0.077(2)	0.111(3)	0.060(2)	-0.002(2)	0.012(2)	0.033(2)
C(33)	0.074(2)	0.097(2)	0.075(2)	0.021(2)	-0.004(2)	0.022(2)
C(34)	0.110(3)	0.085(2)	0.041(1)	-0.002(2)	-0.009(2)	0.003(1)

**Dank**

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. H. Hoffmann, Bayer AG, sowie Herrn Prof. Dr. H. Harnisch, Hoechst AG, und Herrn Dr. K. Gehrman, Hoechst AG, Werk Knapsack, danken wir für die kostenlose Überlassung von Chemikalien. Herrn Dr. J. Hahn, Anorganisch Chemisches Institut der Universität Köln, danken wir für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

## Literatur

- 1 Teil IX: D.J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) 187.
- 2 S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3400.
- 3 F. Iwasaki, M.J. Mays, P.R. Raithby, P.L. Taylor und P.J. Wheatly, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) 185.
- 4 M. Baacke, O. Stelzer und V. Wray, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1356; S. Hietkamp und O. Stelzer, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 5 R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton und O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.*, 222 (1981) 263; J. Schneider und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 917.
- 6 O. Jennings, *Chem. Rev.*, 75 (1973) 307.
- 7 N.V. Riggs, *Aust. J. Chem.*, 16 (1963) 521; R.J. Abraham und H.J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 216.
- 8 B.F.G. Johnson, *Transition Metal Clusters*, John Wiley & Sons, New York, 1980, S. 497.
- 9 H. Vahrenkamp, E.J. Wucherer und D. Wolters, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1219.
- 10 S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 189; P.E. Garrou, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1435; G. Johannsen, O. Stelzer und E. Unger, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1259.
- 11 Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in der Reihe Va (i-Pr), Vd (t-Bu), Vb (CH<sub>2</sub>Ph) zu.
- 12 P.M. Treichel, W.K. Dean und W.M. Douglas, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1609.
- 13 K. Wade, *Chem. Commun.*, (1971) 792; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 8 (1972) 559; J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5305.
- 14 F.A. Cotton und J.M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4155.
- 15 L.F. Dahl und J.F. Blount, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1373.
- 16 G. Raper und W.S. McDonald, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 3430.
- 17 R.G. Teller und R. Bau, *Struct. Bond.*, 44 (1981) 1.
- 18 D.J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *Z. Naturforsch.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 19 O. Stelzer, E. Unger und V. Wray, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3430; O. Stelzer und N. Weferling, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 74.
- 20 J.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Bd. 1, S. 357, Pergamon Press, Oxford, 1966.
- 21 K. Natarajan, O. Scheidsteger und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) 301; D.F. Shriver, D. Lehman und D. Strobe, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1594; M.R. Churchill, B.G. DeBoer und F.J. Rotella, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1843; S. Jeannin, Y. Jeannin und G. Larigue, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2103; M.R. Churchill und B.G. DeBoer, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1141.
- 22 A.J. Carbin, S.A. MacLaughlin und N.J. Taylor, *J. Organomet. Chem.*, 204 (1981) C27; H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1486; H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2570; R.E. Ginsburg, R.K. Rothrock, R.G. Finke, J.P. Collman und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6550.
- 23 H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, 63 (1973) 399.
- 24 F.A. Cotton, K.I. Hardcastle und G.A. Rusholme, *J. Coord. Chem.*, 2 (1973) 217.
- 25 K.K. Cheung, T.F. Lai und K.S. Mok, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 1644.
- 26 M. Cowie und S.K. Dwight, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1209.
- 27 H.H. Karsch, G. Müller und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 195.
- 28 C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf und K. Engel, *Organometallics*, im Druck.
- 29 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51182, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.