

LINEARE OLIGOPHOSPHAALKANE

IX *. TERTIÄR-SEKUNDÄRE METHYLENBISPHOSPHANE; NEUE BRÜCKENLIGANDEN UND PHOSPHINIDENQUELLEN IN DER CLUSTERSYNTHESE

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

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität - Gesamthochschule Wuppertal, Gausstr. 20, D-5600 Wuppertal 1 (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 19. Juli 1984)

Summary

Methylene-bridged tertiary-secondary phosphanes R_2PCH_2PRH ($R = i\text{-Pr}$, CH_2Ph , Me ; Ia–Ic) react with excess diironnonacarbonyl to form the violet-coloured clusters $Fe_3(CO)_9(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-PRCH}_2\text{PR}_2)$ (IIIa–IIIc). The crystal structure of the isopropyl derivative shows the Fe_3 -unit capped by the five-electron donor bridge $RP(1)\text{-CH}_2\text{-P}(2)R_2$ ($Fe(1,2)\text{-P}(1)$ 2.1779(8), 2.194(1), $Fe(3)\text{-P}(2)$ 2.293(1) Å) while the μ -hydrogen atom is localized between iron atoms $Fe(2)$ and $Fe(3)$. At elevated temperatures, the $P\text{-C-P}$ skeleton in IIIa–IIIb is cleaved, leading to PR_2CH_3 -substituted $\mu_3\text{-PR}$ clusters $Fe_3(CO)_9(PR_2CH_3)(\mu_3\text{-PR})$ (IVa, IVb) and subsequently to $Fe_3(CO)_{10}(\mu_3\text{-PR})$ (Va, Vb). With $Fe_2(CO)_9$ in a 1/2 molar ratio the phosphanes Ia and Ib under mild pyrolytic conditions form the dihydrido clusters $Fe_3(CO)_8(\mu_2\text{-H})_2(PR_2CH_3)(\mu_3\text{-PR})$ (VIa, VIb) in addition to $Fe(CO)_4(PR_2CH_3)$ and the cluster $Fe_3(CO)_9(\mu_3\text{-PR})_2$ (VIIa, VIIb).

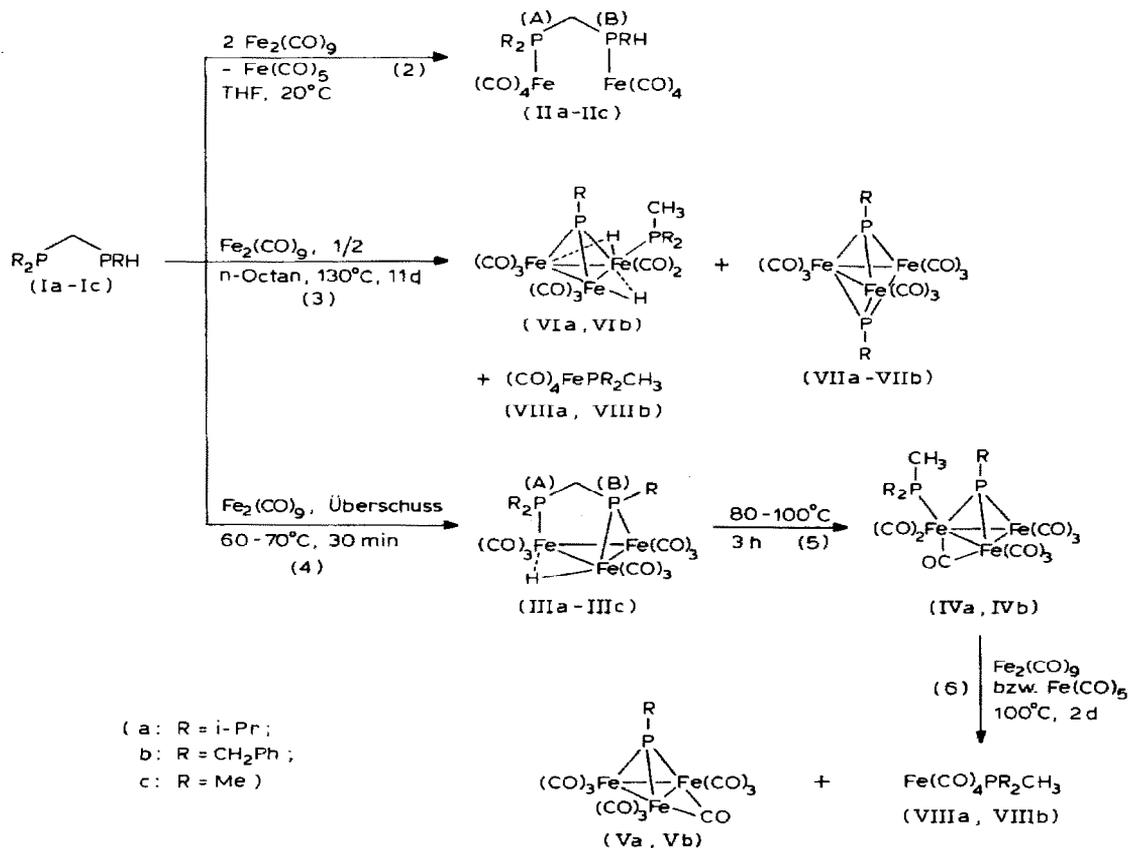
Zusammenfassung

Methylenverbrückte tertiär-sekundäre Phosphane R_2PCH_2PRH ($R = i\text{-Pr}$, CH_2Ph , Me ; Ia–Ic) reagieren mit überschüssigem Dieisenenneacarbonyl unter Bildung der violett gefärbten Cluster $Fe_3(CO)_9(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-PRCH}_2\text{PR}_2)$ (IIIa–IIIc). Die Kristallstruktur des Isopropylderivates lässt eine durch den Fünfelektronendonator $RP(1)\text{-CH}_2\text{-P}(2)R_2$ überbrückte Fe_3 -Einheit erkennen ($Fe(1,2)\text{-P}(1)$ 2.1779(8), 2.194(1), $Fe(3)\text{-P}(2)$ 2.293(1) Å), das μ -Wasserstoffatom ist zwischen den Eisenatomen $Fe(2)$ und $Fe(3)$ lokalisiert. Bei erhöhter Temperatur wird das $P\text{-C-P}$ -Skelett in

* Mitteilung VIII siehe Lit. 1.

Eisencluster mit gekoppelten Phosphido-Phosphanbrücken μ_2 -PRCH₂PR₂ (R = i-Pr, CH₂Ph, Me) (IIIa–IIIc)

Das tertiär-sekundäre Phosphan (i-Pr)₂PCH₂PH(i-Pr) (Ia) bildet mit Fe₂(CO)₉ im stöchiometrischen Verhältnis 1/2 unter milden Bedingungen den bimetallichen Komplex IIa (Schema 1). In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur



SCHEMA 1. Reaktionen der tertiär-sekundären Phosphane R₂PCH₂PRH mit Fe₂(CO)₉.

TABELLE 1

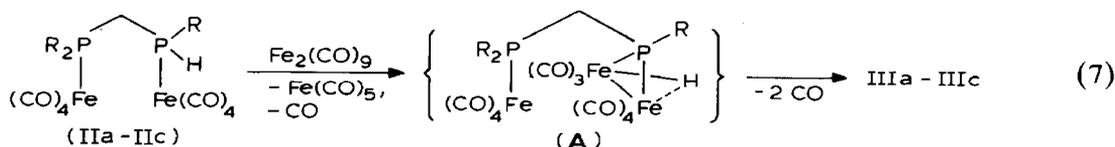
$\nu(\text{CO})$ -VALENZSCHWINGUNGSFREQUENZEN DER VERBINDUNGEN IIa–VIIb (cm⁻¹) (gemessen in n-Hexan)

| | | | | | | | | |
|------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|----------|
| IIa | 2054s | 1983m | 1945s | | | | | |
| IIIa | 2068s | 2051ss | 2022s | 2009s | 1988m | 1976m | 1962m | |
| IIIb | 2068s | 2050ss | 2029s | 2025sh | 2008s | 1994m | 1978w | 1965m |
| IIIc | 2068s | 2050ss | 2030s | | 2007s | 1995s | 1974s | 1954m |
| IVa | 2060s | 2012s | 1994s | 1981s | 1963m | 1942w | | 1838w,br |
| Va | 2083m | 2040s | 2029s | 2012s | 1996s | 1983m | 1968m | 1866m,br |
| Vb | 2087m | 2044s | 2031s | 2016s | 1998s | 1984m | 1971m | 1870m |
| VIa | 2059m | 2015s | 2011s | 1988s | 1970m | 1933vw | | |
| VIIb | 2060m | 2017s | 1990s | 1978m | 1935vw | | | |

weist sein Infrarotspektrum keine Banden im Bereich der Brücken-CO-Valenzschwingungsfrequenzen auf (Tab. 1).

Vom ditertiären Phosphan $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (dppm) ist ein Eisenkomplex analoger Zusammensetzung bekannt [9]. Unter den Bedingungen der Synthese von IIa liefert dppm jedoch $\text{Fe}_2(\text{CO})_7-(\mu_2\text{-dppm})$ mit einer CO-verbrückten Fe-Fe-Bindung [10].

Wird das Phosphan $(i\text{-Pr})_2\text{PCH}_2\text{PH}(i\text{-Pr})$ (Ia) jedoch mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ umgesetzt, so erhält man den intensiv violett gefärbten Fe_3 -Cluster IIIa. Ib und Ic reagieren in analoger Weise. Die Bildung von IIIa–IIIc ist mit der oxidativen Addition der PH-Bindung der Phosphanliganden an Fe^0 unter Mitwirkung der R_2P -Donorgruppierungen verbunden. Die Aggregation der drei Eisenatome läuft über die bimetallicen Komplexe des Typs IIa, die nicht in allen Fällen isoliert werden konnten. Als Zwischenprodukte für den Aufbau der Cluster IIIa–IIIc schlagen wir Phosphidokomplexe des Typs A vor.



Die CH_2 -Brücke in A fixiert die $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PR}_2)$ -Gruppierung in unmittelbarer Nachbarschaft zur Fe_2P -Einheit—eine wichtige Voraussetzung für die Bildung der Cluster IIIa–IIIc durch Knüpfung weiterer Fe-Fe-Bindungen.

Es ist daher verständlich, dass Phosphane mit grösserem Abstand der Donoratome, z.B. $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PRH}$, nicht zur Bildung von Clustern des Typs IIIa–IIIc in der Lage sind [11].

Oxidative Additions-Eliminations-Reaktionen einzähniger primärer oder sekundärer Phosphanliganden sind schon seit einiger Zeit bekannt [5,12]. Die

TABELLE 2

³¹P-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN IIa–VIIIb (δ (ppm); in CH_2Cl_2 , rel. 85% H_3PO_4 extern)

| | $\delta(\text{P(A)})$ | $\delta(\text{P(B)})$ | $^2J(\text{PP})$ (Hz) |
|-------|-----------------------|-----------------------|----------------------------------|
| IIa | 84.9 | 26.5 | 21.0 358 ($^1J(\text{PH})$) |
| IIIa | 55.2 | 189.5 | 79.2 |
| IIIb | 8.9 | 151.3 | 103.0 |
| IIIc | 29.2 | 166.5 | 109.2 |
| IVa | 46.2 | 484.1 | 7.1 |
| IVb | 40.7 | 455.8 | 10.1 |
| Va | | 502.1 | |
| Vb | | 483.4 | |
| VIa | 57.4 | 434.5 | 32.4 |
| VIb | 34.5 | 420.9 | 36.0 |
| VIIa | | 366.4 | |
| VIIb | | 340.9 | |
| VIIIa | | 68.8 | |
| VIIIb | | 58.7 | |

TABELLE 3

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und ^1H -NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN IIIa–VIIIb
(Chemische Verschiebungen δ (ppm) rel. zu TMS intern. Kopplungskonstanten in Hz)

| | | $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR | ^1H -NMR |
|-------------------|--|---|--|
| IIIa ^a | PR_2^b | 18.9, CH_3 , s | 1.21, dd, $^3J(\text{HH})$ 7.2, $^3J(\text{PH})$ 15.6 |
| | | 18.6, CH_3 , d, $^2J(\text{PC})$ 1.8 | |
| | PR | 28.7, CH, dd, $^1J(\text{PC})$ 13.5, $^3J(\text{PC})$ 4.8 | 2.17, m, $^3J(\text{HH})$ 7.2, $^3J(\text{PH})$ 7.2 |
| | | 21.2, CH_3 , d, $^2J(\text{PC})$ 3.6 | 1.44, dd, $^3J(\text{HH})$ 6.9, $^3J(\text{PH})$ 16.0 |
| | CH_2 | 24.6, CH, dd, $^1J(\text{PC})$ 19.8, 11.3 | 2.1, m |
| | 37.9, dd, $^1J(\text{PC})$ 17.7, $^3J(\text{PC})$ 12.0 | 2.71, ddd, $^2J(\text{PH})$ 13.6, 10.8, $^4J(\text{H-H}(\text{Fe}))$ 1.1 | |
| | CO | 213.6, t, $^2J(\text{PC})$ 1.5 | |
| | | 212.9, t, $^2J(\text{PC})$ 3.2 | |
| | Fe–H | | –22.5, dd, $^2J(\text{PH})$ 28.0, $^3J(\text{PH})$ 17.5 |
| IIIb ^c | PR_2 | 35.2 bis 36.5 | 3.2, d, $^2J(\text{PH})$ 7.3 |
| | PR | | 3.3, d, $^2J(\text{PH})$ 7.3 |
| | CH_2 | 44.8, dd, $^1J(\text{PC})$ 14.2, 10.1 | 2.67, dd, $^2J(\text{PH})$ 14.2, 10.7 |
| | CO | 212.3, d, $^2J(\text{PC})$ 1.8 | |
| | Ph | | 7.3 bis 7.6 |
| | Fe–H | | –23.1, dd, $^2J(\text{PH})$ 30.0, $^3J(\text{PH})$ 13.9 |
| IIIc ^c | PR_2 | 19.5, CH_3 , dd, $^1J(\text{PC})$ 18.7, $^3J(\text{PC})$ 7.1 | 1.82, d, $^2J(\text{PH})$ 9.1 |
| | PR | 24.6, CH_3 , dd, $^1J(\text{PC})$ 19.5, $^3J(\text{PC})$ 13.9 | 1.82, d, $^2J(\text{PH})$ 10.7 |
| | CH_2 | 47.8, dd, $^1J(\text{PC})$ 24.8, 21.7 | 3.80, ddd, $^2J(\text{PH})$ 14.6, 9.9, $^4J(\text{H-H}(\text{Fe}))$ 0.9 |
| | CO | 212.2, d, $^2J(\text{PC})$ 2.4 | |
| | Fe–H | | –19.0, dd, $^2J(\text{PH})$ 49.6, $^3J(\text{PH})$ 6.7 |
| IVa ^c | PR | 23.8, CH_3 , s | 1.94, dd, $^3J(\text{PH})$ 20.5, $^3J(\text{HH})$ 7.3 |
| | | 34.4, CH, d, $^1J(\text{PC})$ 6.1 | 4.16, m, $^2J(\text{PH})$ 7.6, $^3J(\text{HH})$ 7.3 |
| | PR_2CH_3 | 17.8, CH_3 , s | 1.08, dd, $^3J(\text{HH})$ 7.3, $^3J(\text{PH})$ 17.3 |
| | | 16.6, CH_3 , d, $^2J(\text{PC})$ 2.0 | 1.18, dd, $^3J(\text{HH})$ 7.1, $^3J(\text{PH})$ 14.4 |
| | | 27.7, CH, d, $^1J(\text{PC})$ 26.0 | 2.31, m, $^2J(\text{PH})$ 7.0, $^3J(\text{HH})$ 7.0 |
| | PR_2CH_3 | 5.9, d, $^1J(\text{PC})$ 24.6 | 1.28, d, $^2J(\text{PH})$ 8.5 |
| | CO | 216.7, s | |
| Va ^c | PR | 23.2, CH_3 , s | 1.93, dd, $^3J(\text{HH})$ 7.4, $^3J(\text{PH})$ 21.2 |
| | | 35.3, CH, d, $^1J(\text{PC})$ 7.8 | 4.28, m, $^3J(\text{HH})$ 7.4, $^2J(\text{PH})$ 6.7 |
| | CO | 212.0, d, $^2J(\text{PC})$ 1.0 | |
| Vb ^a | PR | 37.6, CH_2 , d, $^1J(\text{PC})$ 14.8 | 5.18, d, $^2J(\text{PH})$ 9.7 |
| | Ph | | 7.34–7.62 |
| | CO | 212.2, d, $^2J(\text{PC})$ 1.0 | |
| VIa ^a | PR | 24.3, CH_3 , s | 1.89, dd, $^3J(\text{HH})$ 7.02, $^3J(\text{PH})$ 20.3 |
| | | 34.2, CH, d, $^1J(\text{PC})$ 2.6 | 4.04, m, $^3J(\text{HH})$ 7.0, $^2J(\text{PH})$ 6.9 |
| | PR_2CH_3 | 17.3, CH_3 , d, $^2J(\text{PC})$ 1.0 | 1.21, dd, $^3J(\text{HH})$ 7.0, $^3J(\text{PH})$ 14.3 |
| | | 17.6, CH_3 , d, $^2J(\text{PC})$ 2.2 | 1.24, dd, $^3J(\text{HH})$ 7.0, $^3J(\text{PH})$ 16.0 |
| | | 28.2, CH, d, $^1J(\text{PC})$ 23.9 | 2.35, m, $^3J(\text{HH})$ 7.1, $^2J(\text{PH})$ 7.1 |
| | PR_2CH_3 | 9.4, d, $^1J(\text{PC})$ 26.3 | 1.30, d, $^2J(\text{PH})$ 8.1 |
| | CO | 212.5, s | |
| | | 209.8, dd, $^2J(\text{PC})$ 11.7, 9.4 | |
| | Fe–H | | –23.9, dd, $^2J(\text{PH})$ 28.8, 24.6 |
| VIb | PR | | 4.8, CH_2 , dd, $^2J(\text{PH})$ 12.8, $^4J(\text{PH})$ 2.1 |
| | PR_2CH_3 | | 3.4, CH_2 , dd, $^2J(\text{PH})$ 9.9, $^2J(\text{HH})$ 14.9 |
| | | | 3.2, CH_2 , dd, $^2J(\text{PH})$ 6.5, $^2J(\text{HH})$ 14.9 |
| | PR_2CH_3 | | 1.4, d, $^2J(\text{PH})$ 7.9 |
| | PR_2 , PR | | 7.1–7.8, Ph, m |

fortgesetzt

TABELLE 3 (Fortsetzung)

| | $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR | ^1H -NMR |
|-------|---|--|
| VIIIa | PR_2CH_3 17.9, CH_3 , d, $^2J(\text{PC})$ 12.7 28.8, CH, d, $^1J(\text{PC})$ 27.3 | 1.3, dd, $^3J(\text{PH})$ 17.2, $^3J(\text{HH})$ 7.2 1.2, dd, $^3J(\text{PH})$ 15.3, $^3J(\text{HH})$ 7.2 2.2, m, $^2J(\text{PH})$ 7.4, $^3J(\text{HH})$ 7.2 1.4, d, $^2J(\text{PH})$ 9.0 |
| | PR_2CH_3 11.5, d, $^1J(\text{PC})$ 27.2 CO 214.2, d, $^2J(\text{PC})$ 18.4 | |
| VIIIb | PR_2CH_3 | 3.2, CH_2 , d, $^2J(\text{PH})$ 9.7 7.1–7.5, Ph, m 1.4, CH_3 , d, $^2J(\text{PH})$ 9.4 |
| | PR_2CH_3 | |

^a Lösungsmittel CD_2Cl_2 . ^b d = Dublett, dd = Dublett von Dubletts, t = Triplett, m = Multiplett, s = Singulett. ^c Lösungsmittel CDCl_3 .

Bildung von Clustern ist dabei häufig von der Eliminierung von Wasserstoff begleitet. Diese kann bei der Umsetzung der primären Phosphane mit den Cluster-carbonylen $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ bzw. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen zurückgedrängt werden. Es lassen sich dann die phosphidoverbrückten Hydridocluster, z.B. $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-RP})$ [13] bzw. $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-PRH})$ [14] isolieren.

Die intensiv violett gefärbten Cluster IIIa–IIIc zeigen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren vom Typ AB mit den für μ_2 -Phosphido- [15] bzw. Fe- PR_2 -Gruppierungen [15] typischen Werten der chemischen Verschiebung $\delta(\text{P})$ (Tab. 2).

Die ^1H -NMR-Signale für die eisenständigen H-Atome sind durch die Kopplung $^1\text{H}-^{31}\text{P}(\text{A})$ und $^1\text{H}-^{31}\text{P}(\text{B})$ in Dubletts von Dubletts aufgespalten (Tab. 3). Pseudoasymmetrieffekte [16] führen in IIIa zur chemischen Inäquivalenz der Me-Gruppen der an Phosphoratom A gebundenen i-Pr-Reste. Man beobachtet daher im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Verdopplung des Liniensatzes (Tab. 3) (zwei Dubletts mit geringfügig verschiedenen Aufspaltungen $^2J(\text{PC})$). Die Me-Gruppen des mit P(B) verknüpften Isopropylrestes ergeben dagegen nur ein Dublett im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Sie sind enantiotop und zeigen damit eine zum P–C–P-Skelett symmetrische Anordnung der Eisenatome, des Wasserstoffs und von CO, bzw. rasch zur Zeitskala des NMR-Experiments verlaufende Ligandenaustauschprozesse (H, CO) an. Die beiden i-Pr-Reste an P(A) sind unter diesen Voraussetzungen isochron. Durch Spiegelung an der durch P(1), C(10), P(2) und Fe(3) aufgespannten Ebene lassen sie sich ineinander überführen.

Die den CH_2 -Brücken von IIIa–IIIc zugeordneten ^1H - bzw. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale sind durch die $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ - bzw. $^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ -Spin–Spin–Wechselwirkung mit den Phosphoratomen A und B in Dubletts von Dubletts aufgespalten. Die Kopplung $\text{H}(\text{Fe})-\text{H}(\text{CH}_2)$ ($^4J(\text{H}-\text{H})$) führt im ^1H -NMR-Spektrum von IIIa and IIIc zur Dublettfeinaufspaltung jeder der vier Linien.

Die hochaufgelösten Massenspektren der Cluster IIIa und IIIc zeigen die den Molekülonen entsprechenden Peaks und lassen die stufenweise Abspaltung von bis zu neun CO-Gruppen erkennen. Für IIIb wird als Peak höchster Masse 742 ($M^+ - \text{CO}$) beobachtet.

Röntgenstrukturanalyse von IIIa

Die Bildung von Clustern mit μ_2 - $\text{PRCH}_2\text{PRR}'$ -Brücken ist eine für PH-funktionelle Methylenebisphosphane typische Reaktion mit überschüssigem

$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Wie im Rahmen eigener Arbeiten gezeigt werden konnte, reagieren di-sekundäre und primär-sekundäre Phosphane, RHPCH_2PRH und $\text{RHPCH}_2\text{PH}_2$, in analoger Weise zu Fe_3 -Clustern mit der als Fünfelektronendonator fungierenden μ_2 - $\text{PRCH}_2\text{PR}''\text{H}$ -Brücke ($\text{R}'' = \text{R}, \text{H}$) [17,18].

Zur Absicherung der Struktur dieses neuen Clustertyps führten wir eine Röntgenstrukturanalyse an einem repräsentativen Beispiel (IIIa) durch. Die Ergebnisse sind in Tab. 4–8 und Fig. 1 zusammengefasst.

In den Kristallen von IIIa liegen Fe_3 -Cluster vor, die durch Van der Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Die μ_2 - $\text{P}(\text{i-Pr})\text{CH}_2$ -Gruppe überbrückt symmetrisch die $\text{Fe}(1)$ – $\text{Fe}(2)$ -Kante, jedoch wird für das gesamte Molekül C_s -Symmetrie nicht erreicht, da sich μ -H nicht über der $\text{Fe}(1)$ – $\text{Fe}(2)$ -Kante gegenüber $\text{P}(1)$, sondern im Bereich zwischen $\text{Fe}(2)$ und $\text{Fe}(3)$ befindet. Die H-Brücke lässt den $\text{Fe}(2)$ – $\text{Fe}(3)$ -Abstand erwartungsgemäss anwachsen [19]. Mit 2.7993(7) Å ist er 0.100(1) bzw. 0.119(4) Å länger als die kürzeste Fe–Fe-Bindung in IIIa bzw. die beiden nicht-CO-überbrückten Fe–Fe-Bindungen im $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ [20]. Diese Bindungen im $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ sind jedoch auch noch kürzer als die Bindung $\text{Fe}(1)$ – $\text{Fe}(3)$ in IIIa. Die Fe–H-Abstände in IIIa sind mit denen in $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{CH}_3\text{CNH})(\text{H})$ (B) (1.71(3) Å) [21] und $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{CH}_3\text{HCN})(\text{H})$ (C) (1.65(6) Å) [22] zu vergleichen. Die Fe–H–Fe-Winkel in den letztgenannten Verbindungen, 107(2) bzw. 103(2)°, sind kleiner als in IIIa. Hier liegt das μ -H-Atom nicht genau in der Ebene durch $\text{Fe}(1)$, $\text{Fe}(2)$, $\text{Fe}(3)$, sondern 0.37(5) Å in Richtung auf $\text{P}(1)$, $\text{P}(2)$ verschoben, um die Wechselwirkung mit $\text{C}(8)$ und $\text{C}(6)$ zu minimalisieren (Fig. 1).

TABELLE 4

KRISTALLDATEN FÜR IIIa

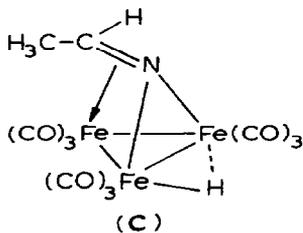
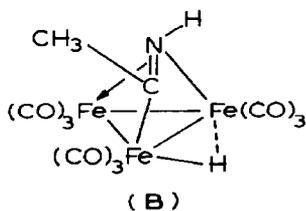
| | |
|---|---|
| Formel | $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2$ |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ |
| Systematische Auslöschungen | $h0l l = 2n, 0k0 k = 2n$ |
| gemessene Oktanten | $hkl, h\bar{k}l$ |
| <i>a</i> | 8.858(3) Å |
| <i>b</i> | 16.391(6) Å |
| <i>c</i> | 18.526(5) Å |
| β | 104.22(2)° |
| <i>V</i> | 2607.6 Å ³ |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>d_c</i> | 1.594 g cm ⁻³ |
| <i>T</i> | 20°C |
| $\lambda(\text{Mo-}K_\alpha)$ | 0.71073 Å |
| θ -Bereich | 4–50° |
| Scan-Technik | $\omega - 2\theta$ |
| Scan-Breite (2θ) | 1.90–2.12° |
| Scan-Geschwindigkeit (2θ) | 3.93°/min |
| gemessene Reflexe | 4630 |
| unabhängige Reflexe | 4037 |
| beobachtete Reflexe $ F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ | 3128 |
| Gewichtung | $[\sigma^2(F_0) + 0.004 F_0 ^2]^{-1}$ |
| Kristallgrösse | 0.11 × 0.377 × 0.522 mm |
| $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ | 18.1 cm ⁻¹ |
| Transmissionsfaktoren | 0.5188–0.8120 |

TABELLE 5

LAGEPARAMETER UND ISOTROPE TEMPERATURPARAMETER DER NICHT-H-ATOME VON IIIa

| Atom | x | y | z | U^a |
|-------|------------|------------|-------------|-----------|
| Fe(1) | 0.63460(6) | 0.25924(3) | -0.01356(2) | 0.0378(3) |
| Fe(2) | 0.91903(6) | 0.32096(3) | 0.04931(3) | 0.0398(3) |
| Fe(3) | 0.87081(6) | 0.15208(3) | 0.04137(3) | 0.0414(3) |
| P(1) | 0.7181(1) | 0.30915(5) | 0.09809(4) | 0.0347(4) |
| P(2) | 0.8047(1) | 0.14354(6) | 0.15330(5) | 0.0402(5) |
| H(1) | 0.971(5) | 0.226(3) | 0.083(2) | 0.07(1) |
| C(1) | 0.4723(5) | 0.2024(2) | -0.0003(2) | 0.046(2) |
| O(1) | 0.3667(4) | 0.1685(2) | 0.0091(2) | 0.081(2) |
| C(2) | 0.5261(5) | 0.3480(3) | -0.0480(2) | 0.055(2) |
| O(2) | 0.4530(5) | 0.4030(2) | -0.0726(2) | 0.087(3) |
| C(3) | 0.6382(6) | 0.2293(3) | -0.1062(2) | 0.068(3) |
| O(3) | 0.6276(6) | 0.2125(3) | -0.1672(2) | 0.122(4) |
| C(4) | 0.8486(5) | 0.4145(3) | 0.0064(3) | 0.068(3) |
| O(4) | 0.8103(5) | 0.4762(2) | -0.0203(2) | 0.105(3) |
| C(5) | 1.0589(5) | 0.3149(2) | -0.0071(2) | 0.049(2) |
| O(5) | 1.1546(4) | 0.3159(2) | -0.0381(2) | 0.076(2) |
| C(6) | 1.0470(5) | 0.3589(3) | 0.1308(2) | 0.060(3) |
| O(6) | 1.1281(5) | 0.3838(3) | 0.1837(2) | 0.097(3) |
| C(7) | 0.7197(5) | 0.0843(2) | -0.0028(2) | 0.048(2) |
| O(7) | 0.6322(4) | 0.0366(2) | -0.0316(2) | 0.064(2) |
| C(8) | 1.0250(5) | 0.0827(3) | 0.0754(2) | 0.063(3) |
| O(8) | 1.1209(5) | 0.0358(2) | 0.0959(2) | 0.100(3) |
| C(9) | 0.9294(6) | 0.1620(3) | -0.0442(3) | 0.073(3) |
| O(9) | 0.9692(5) | 0.1608(3) | -0.0986(2) | 0.111(3) |
| C(10) | 0.7398(5) | 0.2420(2) | 0.1792(2) | 0.046(2) |
| C(11) | 0.6273(5) | 0.4011(2) | 0.1262(2) | 0.049(2) |
| C(12) | 0.7308(6) | 0.4417(3) | 0.1951(2) | 0.070(3) |
| C(13) | 0.4673(5) | 0.3842(3) | 0.1371(2) | 0.067(3) |
| C(14) | 0.6456(5) | 0.0692(2) | 0.1517(2) | 0.057(3) |
| C(15) | 0.7084(7) | -0.0177(3) | 0.1544(3) | 0.083(4) |
| C(16) | 0.5408(8) | 0.0835(4) | 0.2061(3) | 0.108(5) |
| C(17) | 0.9645(6) | 0.1150(3) | 0.2340(2) | 0.060(3) |
| C(18) | 1.1022(6) | 0.1724(3) | 0.2433(3) | 0.079(3) |
| C(19) | 0.9157(7) | 0.1061(3) | 0.3070(2) | 0.083(4) |

$$^a U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* \bar{a}_i \bar{a}_j.$$



Im Gegensatz zum äquatorialen C(8)-Atom wurde C(6) durch die Bildung der Fe(1)–P(1)–Fe(2)-Brücke aus der Fe₃-Ebene ausgelenkt. Der Winkel zwischen den Ebenen Fe(1), Fe(2), Fe(3) und Fe(1), Fe(2), P(1) beträgt 100.3(1)°. Die Fe(1)–Fe(2)- und Fe–P(1)-Abstände in IIIa sind vergleichbar mit denen von [Fe(CO)₃(μ₂-PMe₂)₂]

TABELLE 6

ATOMPARAMETER DER H-ATOME VON IIIa

| Atom | x | y | z | U |
|--------|-----------|------------|-----------|----------|
| H(10A) | 0.6428(5) | 0.2364(2) | 0.1920(2) | 0.062(8) |
| H(10B) | 0.8147(5) | 0.2639(2) | 0.2204(2) | 0.062(8) |
| H(11A) | 0.6164(5) | 0.4380(2) | 0.0857(2) | 0.06(1) |
| H(12A) | 0.8311(6) | 0.4522(3) | 0.1873(2) | 0.077(8) |
| H(12B) | 0.7403(6) | 0.4063(3) | 0.2366(2) | 0.077(8) |
| H(12C) | 0.6846(6) | 0.4916(3) | 0.2046(2) | 0.077(8) |
| H(13A) | 0.4044(5) | 0.3593(3) | 0.0938(2) | 0.081(8) |
| H(13B) | 0.4207(5) | 0.4340(3) | 0.1465(2) | 0.081(8) |
| H(13C) | 0.4764(5) | 0.3487(3) | 0.1785(2) | 0.081(8) |
| H(14A) | 0.5750(5) | 0.0774(2) | 0.1046(2) | 0.05(1) |
| H(15A) | 0.7708(7) | -0.0240(3) | 0.1198(3) | 0.13(1) |
| H(15B) | 0.6227(7) | -0.0543(3) | 0.1421(3) | 0.13(1) |
| H(15C) | 0.7690(7) | -0.0294(3) | 0.2032(3) | 0.13(1) |
| H(16A) | 0.5069(8) | 0.1387(4) | 0.2019(3) | 0.13(1) |
| H(16B) | 0.5993(8) | 0.0733(4) | 0.2555(3) | 0.13(1) |
| H(16C) | 0.4529(8) | 0.0483(4) | 0.1945(3) | 0.13(1) |
| H(17A) | 0.9971(6) | 0.0618(3) | 0.2243(2) | 0.07(1) |
| H(18A) | 1.1295(6) | 0.1760(3) | 0.1969(3) | 0.081(8) |
| H(18B) | 1.1886(6) | 0.1526(3) | 0.2802(3) | 0.081(8) |
| H(18C) | 1.0738(6) | 0.2249(3) | 0.2573(3) | 0.081(8) |
| H(19A) | 0.8303(7) | 0.0694(3) | 0.2997(2) | 0.09(1) |
| H(19B) | 0.8851(7) | 0.1578(3) | 0.3218(2) | 0.09(1) |
| H(19C) | 0.9999(7) | 0.0855(3) | 0.3447(2) | 0.09(1) |

von 2.665(2) bzw. 2.209(2) Å [23], obwohl ein μ -P gegen einen μ -FeH-Brückenkopf ausgetauscht wurde.

Das P-C-P-Skelett ist offensichtlich spannungsfrei an die Fe₃-Einheit gebunden, wie der Valenzwinkel P(1)-C(10)-P(2) von 107.0(2)° sowie die beiden P-C-Abstände zeigen. Sie liegen im typischen Erwartungsbereich für P-C-Bindungslängen in zu IIIa vergleichbaren Strukturen [24].

Der Fe(3)-P(2)-Abstand ist mit 2.293(1) Å länger als die Fe-P-Abstände in [Fe(CO)₃(PPhMe₂)₃] (2.237(5) Å) [25] und Fe₃(CO)₁₁(PPh₃) (2.25(1) Å) [26], in denen sich, im Gegensatz zu IIIa, die P-Atome in *trans*-Stellung zu Fe-Fe-Bindungen befinden. Der P(2)-Fe(3)-Abstand ist möglicherweise durch die Wechselwirkung der sperrigen (i-Pr)₂P-Gruppe mit benachbarten CO-Gruppen aufgeweitet.

Die Fe-C-Abstände (1.798(10) Å) in *trans*-Position zu P(1) und P(2) sind etwas länger als die übrigen Fe-C-Bindungen (1.772(6) Å).

Ersetzt man den Fe(2)-Fe(3)-Vektor durch die gewinkelte Fe(2)-H(1)-Fe(3)-Brücke, so ergibt sich eine nahezu oktaedrische Koordinationsgeometrie an Fe(3). Die Wechselwirkung in der Fe(2)-H(1)-Fe(3)-Einheit wird durch eine lokalisierte Dreizentren-Zweielektronenbindung [27], wie etwa im isoelektronischen Os₃(CO)₁₀(Ph₃P)(H)₂ (D) [28] oder Os₃(CO)₁₁(H)₂ [29] beschrieben.

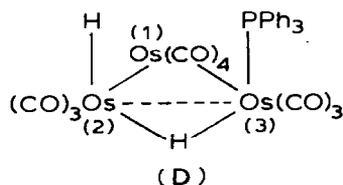
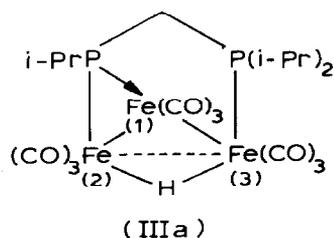
Berechnungen der Mulliken-Überlappungspopulation in der Fe-Fe- und Fe-(μ -H)-Bindung von Fe₃-Clustern mit μ -H-Brücken nach Fenske und Hall [30] stützen diese Modellvorstellung. So findet man z.B. für das Fe₃(CO)₉(CCH₃)(H)₃ [31] in der

TABELLE 7

BINDUNGSLÄNGEN (Å) IN IIIa

| | | | |
|-------------|-----------|-------------|----------|
| Fe(1)–Fe(2) | 2.6994(7) | P(1)–C(10) | 1.835(3) |
| Fe(1)–Fe(3) | 2.7300(7) | P(1)–C(11) | 1.842(4) |
| Fe(2)–Fe(3) | 2.7993(7) | P(2)–C(10) | 1.816(4) |
| | | P(2)–C(14) | 1.858(5) |
| Fe(1)–P(1) | 2.1779(8) | P(2)–C(17) | 1.849(4) |
| Fe(2)–P(1) | 2.194(1) | | |
| Fe(3)–P(2) | 2.293(1) | C(11)–C(12) | 1.530(6) |
| | | C(11)–C(13) | 1.506(6) |
| Fe(2)–H(1) | 1.70(5) | C(14)–C(15) | 1.525(6) |
| Fe(3)–H(1) | 1.59(5) | C(14)–C(16) | 1.547(8) |
| | | C(17)–C(18) | 1.516(7) |
| | | C(17)–C(19) | 1.524(6) |
| Fe(1)–C(1) | 1.780(4) | | |
| Fe(1)–C(2) | 1.773(4) | | |
| Fe(1)–C(3) | 1.792(5) | | |
| Fe(2)–C(4) | 1.768(5) | | |
| Fe(2)–C(5) | 1.810(4) | | |
| Fe(2)–C(6) | 1.763(5) | | |
| Fe(3)–C(7) | 1.777(4) | | |
| Fe(3)–C(8) | 1.770(5) | | |
| Fe(3)–C(9) | 1.793(5) | | |
| C(1)–O(1) | 1.137(6) | | |
| C(2)–O(2) | 1.139(6) | | |
| C(3)–O(3) | 1.145(6) | | |
| C(4)–O(4) | 1.141(6) | | |
| C(5)–O(5) | 1.134(5) | | |
| C(6)–O(6) | 1.138(6) | | |
| C(7)–O(7) | 1.137(5) | | |
| C(8)–O(8) | 1.140(6) | | |
| C(9)–O(9) | 1.145(7) | | |

der Fe–(μ -H)-Bindung eine erheblich grössere Überlappungspopulation als im Bereich des Fe–Fe-Vektors.



In Übereinstimmung damit weisen Ne(I)-, He(I)- und He(II)-photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{CCH}_3)(\text{H}_3)$ auf einen deutlichen s-Charakter des M–H–M-Teilgerüsts hin [32].

Clusterbildung unter Spaltung des P–C–P-Skeletts

Beim Erhitzen in n-Octanlösung auf ca. 80–100°C lagern sich die Cluster IIIa und IIIb unter Spaltung des P–C–P-Skeletts in die μ_3 -PR-verbrückten Cluster IVa und IVb um.

Diese Reaktion entspricht vom Ergebnis her der in Gl. 1a formulierten 1,2-Verschiebung des phosphorständigen Wasserstoffs unter P–C-Spaltung. Sie erfolgt jedoch erst nach "Aktivierung" des Wasserstoffs der PH-Bindung durch oxidative Addition an Eisen(0) in den Clustern IIIa, IIIb und IIIc.

Liganden des Typs R_2PCH_2PRH fungieren im Sinne der Zerfallsreaktion $R_2PCH_2PRH \rightarrow R_2PCH_3 + \langle RP \rangle$ (9)

als Phosphinidenquellen. Der hohe Energieinhalt des reaktiven $\langle RP \rangle$ -Fragments wird durch die Bildungswärme des stabilen Phosphans und des Fe_3P -Clusters kompensiert.

Die Spaltung des P–C–P-Systems in Methylenebisphosphanen kann jedoch nicht nur unter dem Einfluss des elektronenziehenden Clustersystems erfolgen. Wie Prishchenko, Novikova und Lutsenko [33] zeigten, gelingt dies auch durch starke Protonensäuren, z.B. HCl.

$Ph_2PCH_2PCl_2 \xrightarrow{HCl} Ph_2PCH_3 + PCl_3$ (10)

Bei längerer Reaktionsdauer wird der Phosphanligand in IVa bzw. IVb durch CO substituiert. Es bildet sich der Cluster Va bzw. Vb. Das abgelöste Phosphan R_2PCH_3 wird durch überschüssiges $Fe_2(CO)_9$, als $Fe(CO)_4(R_2PCH_3)$ (VIIIa, VIIIb) komplex gebunden.

Ein zu Va bzw. Vb isoelektronischer Cluster, $FeCo_2(CO)_9(PPh)$, wurde von Burt und Schmid [34] und Richter, Beurich und Vahrenkamp [35] beschrieben. Er ist durch oxidative Addition von $Co_2(CO)_8$ an $Fe(CO)_4(PPhH_2)$ in ca. 30%-iger

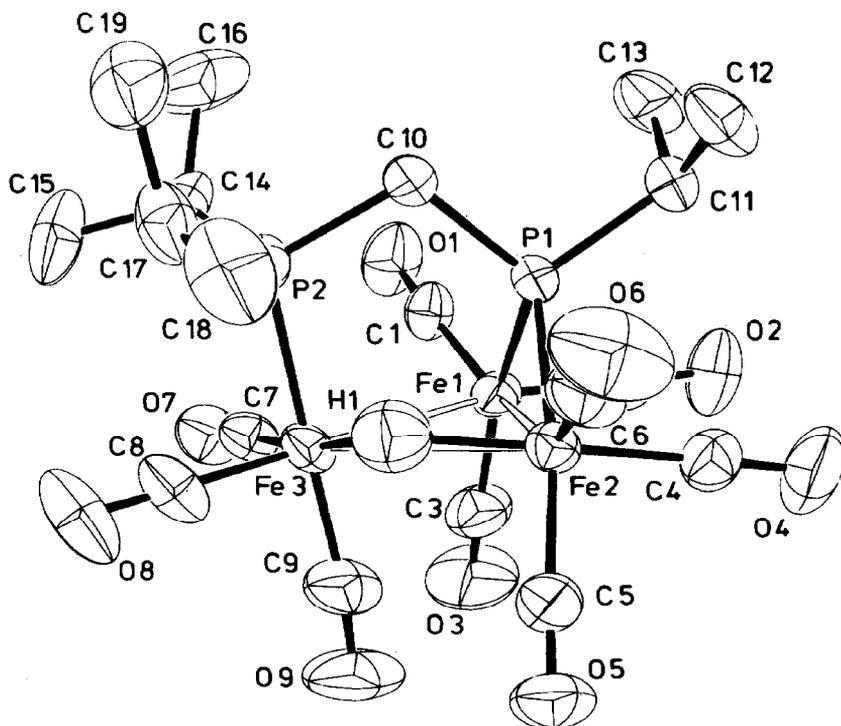


Fig. 1. Struktur von IIIa.

TABELLE 8

BINDUNGSWINKEL (°) IN IIIa

| | | | |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| Fe(2)–Fe(1)–Fe(3) | 62.07(2) | Fe(1)–Fe(2)–Fe(3) | 59.50(2) |
| Fe(2)–Fe(1)–P(1) | 52.13(3) | Fe(1)–Fe(2)–P(1) | 51.60(2) |
| Fe(2)–Fe(1)–C(1) | 146.7(1) | Fe(1)–Fe(2)–H(1) | 87(2) |
| Fe(2)–Fe(1)–C(2) | 102.3(1) | Fe(1)–Fe(2)–C(4) | 86.6(2) |
| Fe(2)–Fe(1)–C(3) | 106.3(2) | Fe(1)–Fe(2)–C(5) | 115.4(1) |
| Fe(3)–Fe(1)–P(1) | 80.63(3) | Fe(1)–Fe(2)–C(6) | 146.8(2) |
| Fe(3)–Fe(1)–C(1) | 100.5(1) | Fe(3)–Fe(2)–P(1) | 78.79(3) |
| Fe(3)–Fe(1)–C(2) | 163.7(1) | Fe(3)–Fe(2)–H(1) | 30(1) |
| Fe(3)–Fe(1)–C(3) | 89.3(2) | Fe(3)–Fe(2)–C(4) | 143.2(2) |
| P(1)–Fe(1)–C(1) | 99.3(1) | Fe(3)–Fe(2)–C(5) | 91.9(1) |
| P(1)–Fe(1)–C(2) | 93.5(1) | Fe(3)–Fe(2)–C(6) | 116.8(1) |
| P(1)–Fe(1)–C(3) | 158.5(2) | P(1)–Fe(2)–H(1) | 86(2) |
| C(1)–Fe(1)–C(2) | 95.4(2) | P(1)–Fe(2)–C(4) | 91.7(2) |
| C(1)–Fe(1)–C(3) | 101.2(2) | P(1)–Fe(2)–C(5) | 166.7(1) |
| C(2)–Fe(1)–C(3) | 90.9(2) | P(1)–Fe(2)–C(6) | 95.4(2) |
| Fe(1)–Fe(3)–Fe(2) | 58.43(2) | H(1)–Fe(2)–C(4) | 174(1) |
| Fe(1)–Fe(3)–P(2) | 91.94(3) | H(1)–Fe(2)–C(5) | 90(2) |
| Fe(1)–Fe(3)–H(1) | 89(2) | H(1)–Fe(2)–C(6) | 87(1) |
| Fe(1)–Fe(3)–C(7) | 79(1) | C(4)–Fe(2)–C(5) | 90.2(2) |
| Fe(1)–Fe(3)–C(8) | 178.9(1) | C(4)–Fe(2)–C(6) | 99.3(2) |
| Fe(1)–Fe(3)–C(9) | 88.5(2) | C(5)–Fe(2)–C(6) | 97.3(2) |
| Fe(2)–Fe(3)–P(2) | 94.73(3) | Fe(1)–P(1)–Fe(2) | 76.26(3) |
| Fe(2)–Fe(3)–H(1) | 33(2) | Fe(1)–P(1)–C(10) | 119.7(1) |
| Fe(2)–Fe(3)–C(7) | 136.9(1) | Fe(1)–P(1)–C(11) | 120.4(1) |
| Fe(2)–Fe(3)–C(8) | 121.4(2) | Fe(2)–P(1)–C(10) | 117.3(1) |
| Fe(2)–Fe(3)–C(9) | 83.3(2) | Fe(2)–P(1)–C(11) | 119.9(1) |
| P(2)–Fe(3)–H(1) | 80.8(1) | C(10)–P(1)–C(11) | 103.0(2) |
| P(2)–Fe(3)–C(7) | 92.7(1) | Fe(3)–P(2)–C(10) | 110.7(1) |
| P(2)–Fe(3)–C(8) | 89.1(1) | Fe(3)–P(2)–C(14) | 112.7(1) |
| P(2)–Fe(3)–C(9) | 177.4(2) | Fe(3)–P(2)–C(17) | 115.6(2) |
| H(1)–Fe(3)–C(7) | 116(2) | C(10)–P(2)–C(14) | 107.4(2) |
| H(1)–Fe(3)–C(8) | 91(2) | C(10)–P(2)–C(17) | 103.9(2) |
| H(1)–Fe(3)–C(9) | 97(1) | C(14)–P(2)–C(17) | 105.9(2) |
| C(7)–Fe(3)–C(8) | 100.9(2) | Fe(2)–H(1)–Fe(3) | 117(3) |
| C(7)–Fe(3)–C(9) | 89.9(2) | P(1)–C(10)–P(2) | 107.0(2) |
| C(8)–Fe(3)–C(9) | 90.4(2) | P(2)–C(14)–C(15) | 110.1(4) |
| P(1)–C(11)–C(12) | 112.2(3) | P(2)–C(14)–C(16) | 117.6(3) |
| P(1)–C(11)–C(13) | 112.3(3) | C(15)–C(14)–C(16) | 113.1(4) |
| C(12)–C(11)–C(13) | 111.0(4) | P(2)–C(17)–C(18) | 111.7(3) |
| P(2)–C(17)–C(18) | 111.7(3) | P(2)–C(17)–C(19) | 114.6(4) |
| P(2)–C(17)–C(19) | 114.6(4) | C(18)–C(17)–C(19) | 110.8(4) |
| C(18)–C(17)–C(19) | 110.8(4) | | |

Ausbeute unter Abspaltung von H₂ zugänglich. Die Bildung der Cluster Va bzw. Vb aus Ia bzw. Ib und überschüssigem Fe₂(CO)₉ verläuft über die Zwischenstufen IIa, b, IIIa, b und IVa, b, die sich unter geeigneten Reaktionsbedingungen in guten Ausbeuten isolieren lassen.

Weniger übersichtlich ist dagegen der Ablauf der Umsetzung von Ia und Ib mit Fe₂(CO)₉ im molaren Verhältnis von 1/2. Unter verschärften Bedingungen erfolgt

auch hier Spaltung des P–C–P-Gerüsts in Ia bzw. Ib. Man erhält die Hydridcluster VIa bzw. VIb. Als Nebenprodukte werden die Cluster VIIa bzw. VIIb [17] und die Eisencarbonylkomplexe VIIIa bzw. VIIIb gebildet.

Substituierte und unsubstituierte Clusterhydride des Typs VIa bzw. VIb, $\text{RPM}_3(\text{CO})_9(\text{H})_2$ (R = Ph, *p*-C₆H₄OCH₃, C₆H₁₁, *t*-Bu; M = Fe, Ru), $\text{RPM}_3(\text{CO})_8\text{L}(\text{H})_2$ (L = PPhH₂; R = Ph; M = Ru, Os) sind in mässigen bis befriedigenden Ausbeuten auch durch Umsetzung primärer Phosphane mit den dreikernigen Carbonylen $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ des Fe, Ru und Os zugänglich [5,14,36].

Der Bruch des P–C–P-Skeletts beim Übergang von IIIa nach IVa wird im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum durch das Verschwinden des Signals der CH₂-Brücke von IIIa bei 37.9 ppm (Dublett von Dubletts) angezeigt. Das Dublett bei 5.9 ppm im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von IVa ordnen wir der P(Me)-Gruppe des Liganden P(*i*-Pr)₂Me zu.

Mit der Bildung von IVa und IVb aus IIIa und IIIb ändern sich die ³¹P{¹H}-NMR-Parameter in charakteristischer Weise (Tab. 2). Die stark tieffeldverschobenen Signale im AX-Spektrum von IVa und IVb liegen im Bereich der für μ_3 -PR-Gruppierungen typischen chemischen Verschiebung [36], während die an das Fe₃P-Gerüst koordinierten Phosphanliganden PR₂Me (R = *i*-Pr, CH₂Ph) $\delta(\text{P})$ -Werte von ca. 50 (*i*-Pr) bzw. ca. 40 ppm (CH₂Ph) aufweisen.

Die Äquivalenz der CH₃-Gruppen in den μ_3 -P(*i*-Pr)-Brücken in IVa und Va lässt sich mit dem Vorliegen einer molekularen Spiegelebene oder einem raschen Platzwechsel von terminal und brückenartig gebundenen CO-Liganden, H und (*i*-Pr)₂PMe interpretieren. Für ein dynamisches Verhalten von IVa und Va spricht die Beobachtung nur eines Signals für die CO-Gruppen. Die Kopplung ¹³C–³¹P(B) bewirkt eine Dublettaufspaltung im Falle von Va (²J(P(B)–C) 1.0 Hz). CO-Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum bei 1838, 1868, 1866 und 1870 cm⁻¹ belegen für IVa, IVb, Va und Vb die vorgeschlagenen Strukturen mit brückenartig gebundenen CO-Liganden.

Die Methylgruppen der Isopropylreste des tertiären Phosphans P(*i*-Pr)₂Me in IVa und VIa sind durch den Pseudoasymmetrieeffekt diastereotop. Man erhält im ¹H-NMR-Spektrum jeweils zwei Dubletts von Dubletts. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von IVa bzw. VIa werden zwei Signale beobachtet. Die Kopplung ¹³C–³¹P(A) führt im Falle von VIa zur Dublettfeinstruktur (²J(P(A)–C) 1.0, 2.2 Hz) beider Signale.

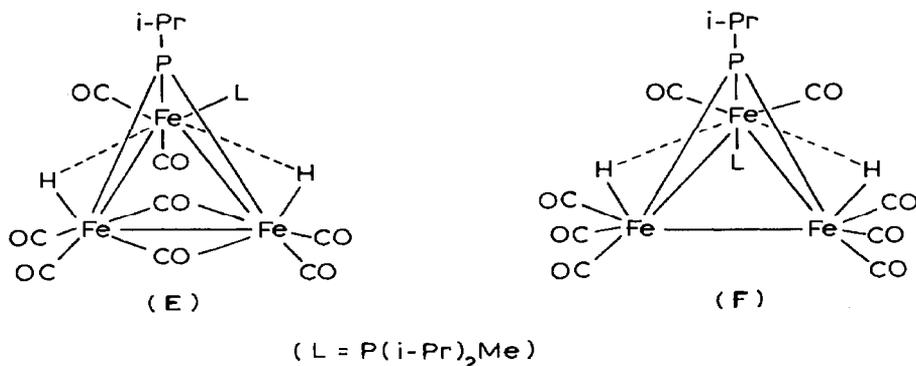
Die beiden Hydridliganden in VIa geben im ¹H-NMR-Spektrum nur ein Signal, das durch Spin–Spin-Wechselwirkung ¹H–³¹P(A) und ¹H–³¹P(B) in Dubletts von Dubletts aufgespalten ist. Abkühlung auf –90°C führt zu keiner Änderung des Spektrums.

Für die CO-Gruppen von VIa werden im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum ein etwas verbreitertes Singulett sowie ein Dublett von Dubletts mit den relativen Intensitäten von ca. 6/2 beobachtet. Das Signal bei 212.5 ppm ordnen wir sechs CO-Gruppen zu, die einem raschen Austausch unterliegen, in dessen Verlauf sie das metallische Koordinationszentrum Fe(1) bzw. Fe(2) unter Einbeziehung der CO-verbrückten Struktur (E) wechseln. Durch Kopplung mit den beiden chemisch nicht äquivalenten P-Atomen sind die Signale für die CO-Gruppen an Fe(3) in ein Dublett von Dubletts aufgespalten. Die Äquivalenz der CH₃-Gruppen der P(*i*-Pr)-Gruppierung in VIa (Tab. 3) ist mit einer symmetrischen Struktur (F) bzw. einem raschen Positionswechsel der Liganden (CO, L) an Fe(3) vereinbar.

TABELLE 9
ANSÄTZE, AUSBEUTEN UND ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN IIa-VIb

| | Ansätze g (mmol) | | Ausbeute g(%) | Analyse (Gef. (ber.) (%)) | | | Summenformel ^a (Molmasse) | Massenspektren | |
|------|------------------|-----------------------------------|------------------|---------------------------|----------------|------------------|--|----------------------|-----------------------------------|
| | Phosphan | Fe ₂ (CO) ₉ | | C | H | P | | M ⁺ (m/e) | M ⁺ - CO |
| IIa | 0.5 (2.41) | 1.59 (4.37) | | 39.48 (39.89) | 4.71 (4.46) | | C ₁₈ H ₂₄ Fe ₂ O ₈ P ₂ (542.03) | | 514 |
| IIIa | 0.69 (3.35) | 7.30 (20.07) | 0.85 (41.0) | 36.51 (36.46) | 3.88 (3.87) | 9.78 (9.89) | C ₁₉ H ₂₄ Fe ₃ O ₉ P ₂ (625.894) | 625.900 | |
| IIIb | 0.80 (2.28) | 4.98 (13.69) | 0.86 (49.0) | 47.92 (48.36) | 3.18 (3.14) | 7.96 (8.05) | C ₃₁ H ₂₄ Fe ₃ P ₂ O ₉ (770.020) | | 742 |
| IIIc | 0.64 (5.25) | 11.45 (30.15) | 1.86 (65.4) | 27.94 (28.82) | 2.23 (2.23) | 10.68 (11.43) | C ₁₄ H ₁₂ Fe ₃ P ₂ O ₉ (541.800) | 541.797 | |
| IVa | 0.97 (4.70) | 10.3 (28.22) | 2.20 (75.0) | 36.86 (36.46) | 3.89 (3.87) | 9.94 (9.89) | C ₁₉ H ₂₄ Fe ₃ O ₃ P ₂ (625.894) | 625.890 | |
| Va | 1.06 (5.14) | 11.20 (30.8) | 1.30 (49.0) | 30.27 (29.92) | 1.54 (1.35) | 5.61 (5.94) | C ₁₃ H ₇ Fe ₃ O ₁₀ P (521.782) | 521.780 | |
| Vb | 0.73 (2.08) | 4.55 (12.5) | 0.70 (59.0) | 36.24 (35.84) | 1.28 (1.24) | 5.38 (5.44) | C ₁₇ H ₇ Fe ₃ O ₁₀ P (569.754) | 570 | 541.782 |
| VIa | 1.46 (7.08) | 5.15 (14.2) | 0.9 (22.0) | 36.34 (36.04) | 4.32 (4.37) | 10.30 (10.33) | C ₁₈ H ₂₆ Fe ₃ O ₈ P ₂ (599.915) | 599.910 | |
| VIb | 1.12 (3.20) | 2.33 (6.39) | 0.2 (8.4) | | | | C ₃₀ H ₂₆ Fe ₃ O ₈ P ₂ (743.96) | 744 | 659.926 (M ⁺ - 3CO) |

^a Berechnet für ⁵⁶Fe.



Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Reinigung und Isolierung der Verbindungen wurden präparative Dünnschichtplatten der Fa. Merck (PSC Si 60, Schichtdicke 2 mm) bzw. Säulen (2 cm Durchmesser, 20 cm lang) mit Kieselgel Si 60 verwendet, Laufmittel n-Hexan bzw. Dichlormethan. Die IR-Spektren wurden in 0,5 mm NaCl-Küvetten an einem Spektralphotometer PE 580B der Fa. Perkin-Elmer erhalten. Zur Aufnahme der NMR-Spektren dienen die Geräte FT 80A und EM 390 der Fa. Varian Ass. Paolo Alto sowie WM 300 der Fa. Bruker Physik AG, Karlsruhe. Die Massenspektren wurden an MAT 311A der Fa. Varian registriert.

Darstellung von IIa

Die Lösung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 20 ml Tetrahydrofuran wurde mit der in Tab. 9 angegebenen Menge an Ia versetzt und 6 d bei 20°C gerührt. Die chromatographische Aufarbeitung des Rohgemisches (Lobar-Fertigsäule der Fa. Merck, Si 60, 2,5 × 300 cm, Laufmittel Petrolether 40/60 und Dichlormethan im Mischungsverhältnis 70/30) lieferte IIa in reiner Form als orange farbene Kristalle.

Synthese von IIIa–IIIb

Die in Tab. 9 jeweils angegebenen Mengen der Liganden Ia–Ic wurden in ca. 100 ml n-Octan mit der sechsfach molaren Menge an $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ innerhalb von 20–30 min auf 60–70°C erhitzt. Dabei färbten sich die Reaktionsmischungen intensiv violett. Zur Vermeidung der Weiterreaktion im Sinne von Gl. 5 wurde auf 20°C abgekühlt, von noch vorhandenem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ abgetrennt und auf 0°C abgekühlt. Dabei fielen IIIa–IIIc als violett gefärbte Kristalle an. Zur weiteren Reinigung kann aus Petrolether 40/60 umkristallisiert werden. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. 9.

Darstellung von IVa, IVb, Va und Vb

Die in Tab. 9 aufgeführten Mengen an Ia bzw. Ib wurden mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (stöchiometrisches Verhältnis 1/6) in 100 ml n-Octan 3 h auf 75°C erhitzt. Nach Abzentrifugieren von ungelösten Bestandteilen und Abkühlen der Reaktionsmischung auf 0°C fielen IVa und IVb in Form rotbrauner Kristalle an, die mit 20 ml

gekühltem (-20°C) Petrolether 40/60 gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet wurden.

Zur Darstellung von Va und Vb wurde bei gleichem stöchiometrischen Verhältnis Phosphan (Ia, Ib) : $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, die Umsetzung in 100 ml n-Octan bei erhöhter Temperatur ($90\text{--}100^{\circ}\text{C}$) durchgeführt und die Reaktionsdauer verlängert (1–2 d). Nach Einengen der Reaktionslösung auf ca. 20 ml und Abkühlen auf 0°C fiel Va in Form braun gefärbter Kristalle an. Sie wurden mit 20 ml Petrolether 40/60 gewaschen und im N_2 -Strom getrocknet. Die Mutterlauge enthielt neben Va den Eisencarbonylkomplex VIIIa, der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert wurde (Tab. 3). Das Reaktionsgemisch der Umsetzung von Ib mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wurde an einer Kieselsäule (Si 60, 2 cm Durchmesser, 15 cm lang, Laufmittel Petrolether und CH_2Cl_2 80/20) getrennt. Die erste Fraktion wurde auf 0°C abgekühlt. Dabei fiel Vb in Form langer braun gefärbter Nadeln an. Die Mutterlauge enthielt VIIIb. Es wurde anhand seiner $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten charakterisiert.

Darstellung von VIa und VIb

Die Phosphate Ia bzw. Ib wurden in 120 ml n-Octan mit der doppelt molaren Menge an $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zur Reaktion gebracht. Die Reaktionstemperatur wurde im Verlauf von mehreren Tagen (5–7) auf 130°C gesteigert. Zur Isolierung von VIa wurde die Reaktionsmischung anschliessend auf 30 ml eingengt und chromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel Si60-Säule, 20×150 mm, Laufmittel Petrolether 40/60). Die erste der beiden Fraktionen enthielt ein Gemisch aus $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{i-Pr})_2\text{Me})$ (VIIIa) und $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}(\text{i-Pr}))_2$ (VIIa), die zweite VIa. Es liess sich nach Abziehen des Lösungsmittels durch Umkristallisieren aus Petrolether 40/60 bei -20°C in reiner Form gewinnen. Die Auftrennung der in der ersten Fraktion vorhandenen Verbindungen VIIa und VIIIa gelang durch "Flash"-Chromatographie (2.5×80 cm Polyethylenschlauch, Kieselgel Si60 der Fa. Woelm, Laufmittel Petrolether 40/60). VIIa wurde in Form roter Kristalle, VIIIa als gelber Festkörper erhalten.

Zur Isolierung von VIb, VIIb und VIIIb wurde das auf 40 ml eingengte Reaktionsgemisch durch Chromatographie an einer Kieselsäule (Si 60, 2×20 cm, Laufmittel Petrolether 40/60 und CH_2Cl_2 im Verhältnis 80/20) in zwei Fraktionen getrennt. Die erste enthielt ein Gemisch aus VIIb und VIIIb, die zweite VIb. Durch erneute Chromatographie an präparativen Dünnschichtplatten (Si 60, 2 mm Schichtdicke, Fa. Merck) gelang es, die Komponenten in reiner Form darzustellen.

VIa und VIb fallen nach chromatographischer Reinigung als kristalline rote Festkörper an. VIIa, VIIb [17] sowie VIIIa und VIIIb wurden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch sowie durch ihre Massenspektren charakterisiert (Tab. 3).

Röntgenstrukturanalyse von IIIa

Kristalle von IIIa wurden in Mark-Röhrchen unter N_2 eingeschmolzen. Die Raumgruppe wurde mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen bestimmt und die endgültigen Gitterkonstanten (Tab. 4) wurden mit einem Siemens AED-1-Diffraktometer unter Verwendung Zr-filtrierter Mo-K_α -Strahlung ermittelt. Die Intensitäten wurden nach dem ω - 2θ -Verfahren gesammelt, wobei die Anzahl der zur vollständigen Erfassung der Peaks erforderlichen Messschritte so gewählt wurde,

dass die Peakbreite $2/3$ der Scanbreite betrug. Reflexe mit einer Intensität zwischen 2 und $2.5\sigma(I)$ wurden erneut vermessen. Die Schwankung der Intensitäten der drei Standardreflexe betrug weniger als $\pm 0.6\%$.

Die Lagen der Fe- und P-Atome wurden mit direkten Methoden ermittelt, die Koordinaten der übrigen Atome mit einer Fourier-Synthese. Nach Absorptionskorrektur wurde die Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Verwendung dispersions-korrigierter Streufaktoren [37] und empirischer Gewichtung w verfeinert.

Nach Einführung der anisotropen Schwingungsellipsoide für alle Atome konnten die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome in einer Differenz-Fourier-Synthese bestimmt werden. Anschliessend wurden die CH_3 -Gruppen als starre Gruppen ($\text{C}-\text{H}$ 0.95 \AA , $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ und $\text{H}-\text{C}-\text{C}$ 109.5°) mit jeweils gemeinsamem, isotropem Temperaturfaktor für die H-Atome verfeinert. Die Differenzsynthese ergab als Peak grösster Dichte (0.46 e/\AA^3) die Position des Brückenwasserstoffs, die dann isotrop verfeinert wurde. Die Verfeinerung konvergierte ($|\Delta/\sigma|_{\text{max}} = 0.08$) mit $R = \Sigma||F_0| - |F_c||/\Sigma|F_0| = 0.034$ und $R_w = [\Sigma w||F_0| - |F_c||^2/\Sigma w|F_0|^2]^{1/2} = 0.041$ für die in der Verfeinerung verwendeten Reflexe mit $|F_0| \geq 4\sigma(|F_0|)$ und 0.051 und 0.044 für alle Daten [38]. Die endgültige Differenz-Synthese wies Dichten zwischen 0.39 und -0.27 e/\AA^3 auf und bestätigte damit die gefundene Struktur. Atomkoordinaten sind in Tab. 5 und 6 aufgeführt, die Nummerierung ist in Fig. 1 definiert. Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tab. 7 und 8 wiedergegeben [39].

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. H. Harnisch, und Herrn Dr. K. Gehrman, Hoechst AG, und Herrn Prof. Dr. H. Hoffmann, Bayer AG, sei für die kostenlose Überlassung von Chemikalien gedankt. Herrn Dr. J. Hahn, Institut für Anorganische Chemie, Universität Köln, gilt unser Dank für die Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren.

Literatur

- 1 D.J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 696.
- 2 R.J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.*, 12 (1983) 99.
- 3 B.E. Hanson, P.E. Fanwick und J.S. Mancini, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3811.
- 4 G. Lavigne und J.J. Bonnet, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2713.
- 5 P.M. Treichel, W.K. Dean und W.M. Douglas, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1609; F. Iwasaki, M.J. Mays, P.R. Raithby, P.L. Taylor und P.J. Wheatly, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) 185.
- 6 H.R. Hays und T.J. Logan, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 3391; H. Weichmann, B. Ochsler, I. Duchek und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) 465.
- 7 Z.S. Novikova, A.A. Prishchenko und I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 47 (1977) 775.
- 8 S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 9 P.A. Wegener, L.E. Evans und J. Haddock, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 192.
- 10 F.A. Cotton und J.M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4422.
- 11 S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 12 H. Vahrenkamp und D. Wolters, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) C17.
- 13 G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr und J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 161,
- 14 K. Natarajan, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) 365.

- 15 W.S. Sheldrick, S. Morton und O. Stelzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 475 (1981) 232; S.A. MacLaughlin, N.J. Taylor und A.J. Carty, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1409; J. Schneider und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 917.
- 16 W.B. Jennings, *Chem. Rev.*, 75 (1975) 307.
- 17 S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, C. Krüger und G. Müller, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 18 O. Stelzer, S. Hietkamp und H. Sommer, *Phosphorus and Sulfur*, 18 (1983) 279.
- 19 P.R. Raithby, in B.F.G. Johnson (Hrsg.), *Transition Metal Clusters*. Wiley, Chichester, New York, Brisbane, 1980, S. 5; R.G. Teller und R. Bau, *Structure and Bonding*, 44 (1981) 1; M.R. Churchill, B.G. DeBoer und F.J. Rotella, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1843.
- 20 F.A. Cotton und J.M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4155.
- 21 R. Bau, B. Dou, R. Greatrex, R.J. Haines, R.A. Love und R.D. Wilson, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 3021.
- 22 M.A. Andrews, G. van Buskirk, C.B. Knobler und H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7245.
- 23 R.E. Ginsburg, R.K. Rothrock, R.G. Finke, J.P. Colman und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6550; W. Clegg, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1609.
- 24 H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, 63 (1973) 399; E. Keller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1124.
- 25 D.J. Dahm und R.A. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5106.
- 26 G. Raper und W.S. McDonald, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 3430.
- 27 R. Bau, R.G. Teller, S.W. Kirtley und T.F. Koetzler, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 176; J.C. Green, D.M.P. Mingos und E.A. Seddon, *J. Organomet. Chem.*, 185 (1980) C20.
- 28 M.R. Churchill und B.G. DeBoer, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2397; J.B. Keister und J.G. Shapley, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3304.
- 29 M.R. Churchill und B.G. DeBoer, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 878.
- 30 M.B. Hall und R.F. Fenske, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 768; R. Fenske, *Pure Appl. Chem.*, 27 (1971) 61.
- 31 K.S. Wong, K.J. Haller, T.K. Dutta, D.M. Chipman und T.P. Fehlner, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3197.
- 32 R.L. DeKock, K.S. Wong und T.P. Fehlner, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3203.
- 33 A.A. Prishchenko, Z.S. Novikova und I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 50 (1980) 687.
- 34 J.C. Burt und G. Schmid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978) 1385.
- 35 F. Richter, H. Beurich und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) C5.
- 36 J.S. Field, R.J. Haines und D.N. Smit, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) C49; K. Natarajan, O. Scheidsteger und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) 301.
- 37 *International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. IV, The Kynoch Press, Birmingham, 1974, Tab. 2.2B und 2.3.1.
- 38 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50842, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 39 Benutzte Rechenprogramme: SHELX-76, ORTEP-2, sowie eigene Programme.