

*Journal of Organometallic Chemistry*, 408 (1991) 361–380

Elsevier Sequoia S.A., Lausanne

JOM 21564

## Photochemische Aren-Substitution in Cyclopentadienyleisen-Aren-Kationen—Eine allgemeine Synthese für Cyclopentadienyleisen-Bisphosphin-Ligand- Komplexe mit Liganden der 4. und 5. Hauptgruppe

Hans Schumann <sup>\*,1</sup>

*Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112 (USA)*

Liliana Eguren <sup>2</sup>

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, W-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)*

und Joseph W. Ziller

*Department of Chemistry, University of California, Irvine, CA 92717 (USA)*

(Eingegangen den 30. Oktober 1990)

### Abstract

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)]\text{PF}_6$  undergoes photochemical *p*-xylene substitution in nitrile (RCN) solution in the presence of two equivalents of phosphorus donor ligands L upon UV-vis irradiation at  $\lambda_{\text{max}} \geq 300$  nm ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7$ ;  $\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$  or  $\frac{1}{2}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2$ ). High yields of  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{L}_2)\text{NCR}]\text{PF}_6$  complexes are obtained. Thermal substitution of the coordinated nitrile ligand RCN in these complexes in the presence of group 14 and 15 donor ligands L' affords good yields of  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{L}_2)\text{L}']\text{PF}_6$  compounds. Selected reactions of these complexes are discussed. Based on  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{31}\text{P}$  NMR data and by comparison with those of related  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}']\text{X}$  complexes, a decreasing electron density on the  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$  center is concluded in the order for  $\text{L}_2 = [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2 > \text{P}(\text{OCH}_3)_3 > (\text{CO})_2$ . The molecular structures of three complexes  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2\text{L}']\text{PF}_6$  with  $\text{L}' = \text{NCCH}_3, \text{P}(\text{OCH}_3)_3$  and  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  were obtained by single-crystal X-ray structure determination and discussed.

### Zusammenfassung

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)]\text{PF}_6$  erfährt in Nitrillösung (RCN) und in Gegenwart zweier Äquivalente Phosphordonorligand L eine photochemische *p*-Xylol-Substitution bei UV-vis-Bestrahlung mit  $\lambda_{\text{max}} \geq 300$  nm ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7$ ;  $\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$  und  $\frac{1}{2}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2$ ). Komplexe des Typs  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{L}_2)\text{NCR}]\text{PF}_6$  werden in hoher Ausbeute erhalten. Thermische Substitution des koordinierten Nitrilliganden RCN in diesen Komplexen in Gegenwart von Liganden L' mit Donorzentren der 4. und 5. Hauptgruppe liefert in guten Ausbeuten die Verbindungen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{L}_2)\text{L}']\text{PF}_6$ . Ausgewählte Reaktionen

<sup>1</sup> Neue Anschrift: Dr. H. Schumann, Bensberger Straße 15a, W-5064 Rösrath (FRG).

<sup>2</sup> Neue Anschrift: Dr. L. Eguren, Pontificia Universidad Católica del Perú, Dpt. de Ciencias, Sección Química, Apartado 1761, Lima 100 (Peru).

dieser Komplexe werden diskutiert. Basierend auf  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten sowie durch Vergleich mit entsprechenden Daten für die ähnlichen Komplexe  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}']\text{X}$  wird auf eine Abnahme der Elektronendichte am  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$ -Zentrum in der Reihenfolge für  $\text{L}_2 = [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2 > (\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2 > (\text{CO})_2$  geschlossen. Die Molekülstrukturen von drei Komplexen des Typs  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2\text{L}']\text{PF}_6$  mit  $\text{L}' = \text{NCCH}_3$ ,  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  und  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  wurden mittels Einkristallstrukturbestimmung bestimmt und diskutiert.

## Einleitung

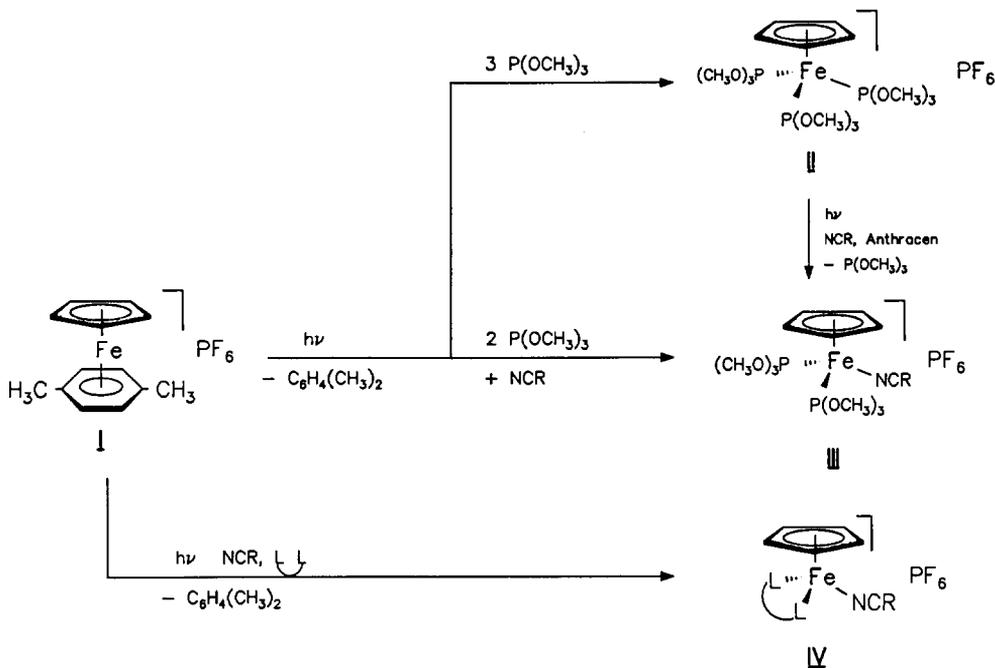
Während die Chemie des Cyclopentadienyleisendicarbonyl-Kations  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$  gegenüber neutralen Donorliganden  $\text{L}'$  der 4–6 Hauptgruppe intensiv untersucht worden ist [1–3], sind bisher nur wenige Arbeiten zum Koordinationsverhalten entsprechender  $[\text{C}_5\text{R}_5\text{Fe}(\text{L}_2)]^+$ -Zentren mit  $\text{L} =$  Phosphan oder  $\frac{1}{2}$  Diphosphan und  $\text{R} = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  publiziert worden [4]. Dies ist hauptsächlich auf die erschwerte Darstellung reaktiver Vorstufen des Typs  $[\text{C}_5\text{R}_5\text{Fe}(\text{L}_2)\text{L}']^+$  zurückzuführen: Im Falle des Rutheniums liegt hingegen z.B. mit dem präparativ leicht zugänglichen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{L}_2)]^+$ -Fragment ( $\text{L} =$  Phosphan oder  $\frac{1}{2}$  Diphosphan) eine gut untersuchte Chemie gegenüber anionischen Resten  $\text{X}$  wie auch neutralen Donorliganden  $\text{L}'$  vor [5]. Untersuchungen am analogen Eisenzentrum sind aus Kostengründen sowie insbesondere aufgrund der Fülle von Vergleichsdaten am  $[\text{C}_5\text{R}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$ -System ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ) von großem Interesse. Ferner sollten die  $[\text{C}_5\text{R}_5\text{Fe}(\text{L}_2)]^+$ -Zentren aufgrund ihrer zu erwartenden höheren Elektronendichte am  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$ -Fragment auch sehr schwache Donorliganden noch koordinieren. Insbesondere aufgrund ihrer höheren "Inertheit" und sterischen Abschirmung im Vergleich zu  $\text{CO}$  sollte die Koordination und Ligandumwandlung an diesen Zentren deutlich leichter sein als am  $[\text{C}_5\text{R}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$ -System: So gelingt die Anbindung von  $\text{PCl}_3$  und seinen höheren Homologen an letzteres Zentrum wegen ihrer hohen Reaktivität nicht [6\*]. Ungenügende Abschirmung erlaubt z.B. auch nicht die Stabilisierung des instabilen Schwefelmonoxides  $\text{SO}$  [7].

In Fortführung älterer Arbeiten [8] berichten wir nun über erste Ergebnisse zur Synthese und Chemie von Komplexen des Typs  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{L}_2)\text{L}']\text{PF}_6$ . In der Zwischenzeit wurden einige Verbindungen dieses Typs auch von anderer Seite erhalten [9].

## Synthese und Chemische Eigenschaften

Kationische Cyclopentadienyleisen-Aren-Kationen [10] setzen bei photochemischer Reaktionsführung leicht das Solvat-stabilisierte Fragment  $[\text{C}_5\text{R}_5\text{Fe}]^+$  frei [11], welches über drei zugängliche Koordinationsstellen verfügt. Die Bestrahlung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(1,4-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)]\text{PF}_6$  (I) in Nitrilen  $\text{RCN}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ) führt gemäß Schema 1 in Gegenwart von zwei Äquivalenten Phosphordonorligand  $\text{L}$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$  und  $\frac{1}{2}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2$ ) in glatter und schneller Reaktion zu den gewünschten Nitrilkomplexen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{L}_2)\text{NCR}]\text{PF}_6$  (III,  $\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ; IV,  $\text{L} = \frac{1}{2}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2$ ). Die Komplexe III und IV können auch ausgehend von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$  gemäß Schema 1 erhalten werden. Allerdings ist dann der

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



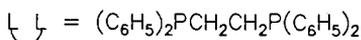
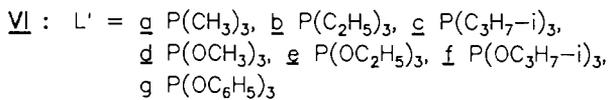
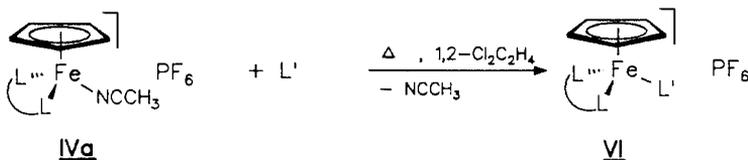
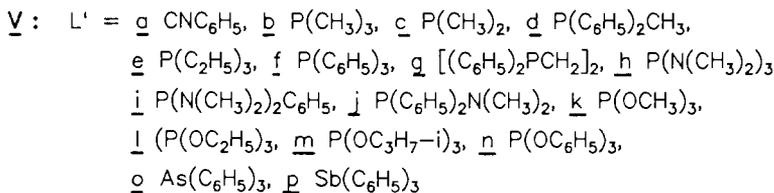
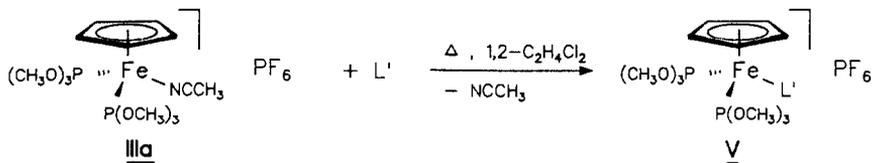
Schema 1

Zusatz von Anthracen als Photosensibilisator [12] notwendig. Im Falle der Komplexe III konnte kein  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeL}_3]\text{PF}_6$  (II,  $\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ) [8a] im Produkt nachgewiesen werden. Als alternativer Zugang zu den Komplexen III ergab sich ferner die durch Anthracen als Photosensibilisator eingeleitete Substitution eines  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ -Moleküls in II im jeweiligen Nitril als Lösungsmittel.

Die Komplexe III und IV fallen bei der Aufarbeitung (vergl. Experimenteller Teil) als gelb-orange (III) bzw. rote (IV) luft- und hydrolysebeständige mikrokristalline Pulver an, die in polaren Lösungsmittel wie Aceton, Methylenchlorid, Chloroform, DMSO und Nitromethan gut, in Alkoholen sowie THF mässig löslich sind, in Ether, Pentan und aromatischen Kohlenwasserstoffen dagegen unlöslich. Nach Umkristallisation (III, Methanol/Ether; IV, Methylenchlorid/Ether/Pentan) werden gut ausgebildete Kristalle erhalten. Bereits beschrieben wurden die Komplexe IIIa und IVa [9] sowie letzterer Komplex auch als  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ -Salz [13].

Die Verbindungen III und IV gehören zur Klasse der Solvatkomplexe des Typs  $[\text{C}_5\text{R}_5\text{Fe}(\text{L}_2)\text{Solvens}]^+$  ( $\text{L} = \text{CO}$  [14] oder P-Donorligand [15]), die sich insbesondere durch die präparativ ausnutzbare Labilität des koordinierten Solvensmoleküles auszeichnen.

Die thermische Umsetzung der Komplexe IIIa und IVa ( $\text{L}' = \text{NCCH}_3$ ) mit einer Reihe von Donorliganden  $\text{L}'$  in siedendem 1,2-Dichlorethan liefert in glatter Reaktion und mit guter Ausbeute gemäß Schema 2 die Komplexe  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{L}_2)\text{L}']\text{PF}_6$  (V,



Schema 2

$\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ;  $\text{VI}$ ,  $\text{L} = \frac{1}{2}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2$ . Bedingt durch den Farbumschlag von orange (III) bzw. rot (IV) nach gelb (V und VI) ist die Reaktion sehr gut zu verfolgen. Innerhalb von ca. 15 min waren alle Reaktionen vollständig abgelaufen.

Analytische, physikalische und spektroskopische Daten der erhaltenen Komplexe V und VI sind in den Tabellen 1–6 zusammengefaßt. Alle Produkte zeichnen sich durch ihre hohe Stabilität (Zersetzungspunkte  $> 200^\circ\text{C}$ ), ihre Luft- und Hydrolysebeständigkeit sowie durch ihre gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Methylenechlorid, Nitromethan und DMSO aus. Diese Lösungen sind über Tage ohne Zersetzung stabil. In Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und THF sind sie mässig löslich und, wie aufgrund der kationischen Natur zu erwarten, in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln sowie in Ether unlöslich.

Auffällig ist die Einschränkung der Ligandgröße für  $\text{L}'$  bei den Phosphit- bzw. Diphosphan-substituierten Komplexen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{L}_2)\text{L}']^+$  (V bzw. VI): Im Falle der Liganden  $\text{L}' = \text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$  und  $\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3$  konnten die entsprechenden Komplexe V nicht erhalten werden. Das verwendete Ausgangsmaterial IIIa wurde praktisch quantitativ zurück erhalten. Bei dem Diphosphan-substituierten System VI wurde

Tabelle 1

Analytische und physikalische Daten sowie Ausbeuten für die Komplexe III–VIII

Komplex	L'	Farbe	Ausbeute (%)	Analysen (Gef. (Ber.) (%))		
				C	H	N
<i>L</i> = P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>						
IIIa	NCCH <sub>3</sub>	orange	95	28.1 (28.2)	4.8 (4.7)	2.6 (2.5)
IIIb	NCC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	orange	85	29.6 (29.5)	4.9 (4.9)	2.4 (2.5)
IIIc	NCC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	orange	81	30.9 (31.0)	5.3 (5.2)	2.6 (2.4)
<i>L</i> = $\frac{1}{2}[(C_6H_5)_2PCH_2]_2$						
IVa	NCCH <sub>3</sub>	rot	95	56.3 (56.2)	4.7 (4.5)	2.0 (2.0)
IVb	NCC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	rot	95	56.9 (56.8)	4.6 (4.7)	1.9 (2.0)
IVc	NCC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	rot	95	57.3 (57.3)	4.9 (4.9)	1.9 (1.9)
<i>L</i> = P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>						
Va	CNC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	gelb	90	35.2 (35.0)	4.6 (4.5)	2.3 (2.3)
Vb	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	gelb	95	28.6 (28.5)	5.4 (5.4)	
Vc	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	gelb	90	35.1 (35.0)	5.4 (5.2)	
Vd	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	gelb	92	40.8 (40.3)	5.2 (5.0)	
Ve	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	gelb	95	32.5 (32.3)	6.2 (6.0)	
Vf	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	gelb	88	45.0 (44.9)	5.1 (4.9)	
Vg	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	orange	70	48.9 (48.7)	5.4 (5.2)	
Vh	P(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	orange	90	30.7 (30.9)	6.5 (6.1)	
Vi	P(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	gelb	85	35.6 (35.5)	5.6 (5.6)	
Vj	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	gelb	85	40.6 (40.4)	5.4 (5.3)	
Vk	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	gelb	95	26.3 (26.3)	5.0 (5.0)	
Vl	P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	gelb	95	30.1 (30.0)	5.6 (5.7)	
Vm	P(OC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub> ) <sub>3</sub>	orange	90	33.5 (33.3)	6.2 (6.1)	
Vn	P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	gelb	85	42.5 (42.2)	4.7 (4.6)	
Vo	As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	gelb	90	40.0 (40.1)	4.4 (4.4)	
Vp	Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	orange	85	42.5 (42.4)	4.6 (4.6)	
<i>L</i> = $\frac{1}{2}[(C_6H_5)_2PCH_2]_2$						
VIa	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	gelb	95	55.3 (55.2)	5.2 (5.1)	
VIb	P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	gelb	95	57.0 (56.8)	5.7 (5.6)	
VIc	P(C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub> ) <sub>3</sub>	–	10			
VId	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	gelb	95	51.9 (51.8)	5.0 (4.8)	
VIe	P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	orange	95	53.8 (53.5)	5.2 (5.3)	
VI f	P(OC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub> ) <sub>3</sub>	orange	90	55.2 (55.1)	5.8 (5.7)	
VIg	P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	orange	85	61.1 (60.4)	4.8 (4.5)	
VII	–	orange	70	46.1 (45.6)	4.9 (4.4)	
VIIIa	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	gelb	95	34.1 (34.0)	6.5 (6.5)	
VIIIb	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	gelb	90	51.5 (51.2)	5.8 (5.6)	

bei der Reaktion mit P(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> der entsprechende Komplex VIc zwar spektroskopisch in ca. 10% Ausbeute nachgewiesen, die Abtrennung vom Ausgangsmaterial IVa gelang jedoch nicht. Mit dem sterisch noch anspruchsvolleren Liganden P(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> erfolgte keine Reaktion. An diesem System koordinieren ferner keine Liganden mit Phenylgruppen, die direkt am Donorzentrum gebunden sind (wohl aber Triphenylphosphit). Dies liegt wahrscheinlich im Falle des P(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> an dessen Raumfülle ("cone angle" 172° [16]) und der dadurch bedingten sterischen Wechselwirkung mit den vier Phenylgruppen des Chelat-L<sub>2</sub>-Systems. Hingegen

Tabelle 2

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe III, V, VII und VIII <sup>a</sup>

Komplex	L'	$\delta(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)$ (ppm) (t, $J(\text{PH}))$ )	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ (ppm) (Mult., $J(\text{PH}))$ )	$\delta(\text{L}')$ (ppm)
IIIa	NCCH <sub>3</sub>	3.79 (5.0)	4.67 (s)	2.39 (s, CH <sub>3</sub> )
IIIb	NCC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3.81 (5.2)	4.68 (t, 1.4)	1.20 (t, $J = 7$ , CH <sub>3</sub> ); 2.76 (m, CH <sub>2</sub> CN)
IIIc	NCC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	3.80 (4.4)	4.68 (t, 1.5)	1.00 (t, $J = 7$ , CH <sub>3</sub> ); 1.63 (q, $J = 7$ , CH <sub>2</sub> ); 2.74 (t, $J = 7$ , CH <sub>2</sub> CN)
Va	CNC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.81 (5.2)	5.08 (s)	7.47 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
Vb	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.81 (5.6)	4.74 (s)	1.51 (d, $J = 10.7$ , CH <sub>3</sub> )
Vc	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.84 (5.3)	4.54 (q, 1.5)	1.78 (d, $J = 9.9$ , CH <sub>3</sub> ); 7.54, 7.74 (m, 3/2 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
Vd	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.76 (5.1)	4.61 (s)	1.93 (d, $J = 9.8$ , CH <sub>3</sub> ); 7.48, 7.60 (m, 6/4 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
Ve	P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	3.82 (6.0)	4.74 (s)	1.14 (t, $J = 7$ , CH <sub>3</sub> ); 1.86 (m, CH <sub>2</sub> )
Vf	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	3.70 (5.1)	4.57 (s)	7.50, 7.58 (m, 9/6 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
Vg	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	3.62 (6.5)	4.54 (s)	2.80, 3.44 (m, PCH <sub>2</sub> ); 7.22–7.68 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
Vh	P(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	3.78 (4.4)	4.67 (s)	2.07 (d, $J = 5.6$ , CH <sub>3</sub> )
Vi	P(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.71 (5.0)	4.41 (q, 1.2)	2.78 (d, $J = 9$ , CH <sub>3</sub> ); 7.44, 7.52, 7.74 (m, 1/2/2 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
Vj	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.72 (5.9)	4.42 (s)	2.78 (d, $J = 10.8$ , CH <sub>3</sub> ); 7.44, 7.52, 7.75 (m, 1/2/2 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
Vk	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.78 (10.8)	4.83 (q, 1.2)	–
VI	P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	3.78 (5.5)	4.80 (s)	1.32 (t, $J = 7.3$ , CH <sub>3</sub> ); 4.15 (m, CH <sub>2</sub> )
Vm	P(OC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub> ) <sub>3</sub>	3.80 (5.2)	4.67 (q, 1.4)	1.37 (d, $J = 5.9$ , CH <sub>3</sub> ); 5.00 (m, CH)
Vn	P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	3.86 (5.7)	4.74 (s)	7.21, 7.37 (m, 9/6 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
Vo	As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	3.84 (5.3)	4.75 (t, 1.2)	7.50 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
Vp	Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	3.69 (5.3)	4.81 (t, 1.3)	7.52, 7.57 (m, 9/6 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
VII	–	3.60 (4.9)	4.53 (s)	2.38, 3.22 (m, CH <sub>2</sub> ), 7.40–7.80 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
VIIIa	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	–	4.45 (q, 2.0)	1.57 (q, CH <sub>3</sub> )
VIIIb	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	–	4.36 (s)	1.75 (s, CH <sub>3</sub> ); 7.50 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )

<sup>a</sup> Durch nicht aufgelöste Kopplungen sind alle als Singulett gekennzeichneten Signale verbreitert.  $J$  gibt sowohl  $^nJ(\text{PH})$  als auch  $J(\text{HH})$  bzw. die Summe aus beiden an.

beträgt der entsprechende "cone angle" Wert für P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> nach neueren Messungen nur 128° [17], was auf elektronische Abstoßung der  $\pi$ -Elektronenwolken der Phenylringe als Hauptgrund für die nicht gelungene Koordination hindeutet.

Der Komplex [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L']PF<sub>6</sub> (Vg, L' = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) enthält ein einzähnig koordiniertes Diphosphan und sollte über das freie Elektronenpaar am nichtkoordinierten P-Atom ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Synthese verbrückter Komplexe darstellen: In der Tat führt die Umsetzung gemäß Gl. 1 mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in glatter Reaktion zum verbrückten Komplex VII.

Versuche, Komplexe des Typs [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>FeL<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (VIII, L = P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [18] oder P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, vergl. Experimenteller Teil) gemäß Gl. 2 durch Bestrahlung in Acetonitrillösung in Gegenwart von Anthracen als Photosensibilisator in die zu III

Tabelle 3

 $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe IV und VI

Komplexe	L	$\delta(\text{PCH}_2)^a$ (ppm)	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)^b$ (ppm)	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)^a$ (ppm)	$\delta(\text{L})^c$ (ppm)
IVa	NCCH <sub>3</sub>	2.60	4.46 (t, 2)	7.51–7.97	1.61 (CH <sub>3</sub> )
IVb	NCC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2.51, 2.75	4.49	7.52, 8.03	0.82 (t, $J = 7$ , CH <sub>3</sub> ); 1.93 (m, CH <sub>2</sub> CN)
IVc	NCC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	2.63	4.48 (t, 1.2)	7.51–8.0	0.38 (t, $J = 7.7$ , CH <sub>3</sub> ); 1.11 (t, $J = 7$ , CH <sub>2</sub> ); 1.94 (q, $J = 7$ , CH <sub>2</sub> CN)
VIa	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.87	4.74 (q, 2)	7.46–8.01	0.88 (t, $J = 10.4$ , CH <sub>3</sub> )
VIb	P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2.89	4.74 (q, 1.2)	7.41–8.01	0.72 (m, CH <sub>3</sub> ); 1.28 (m, PCH <sub>2</sub> )
VIc	P(C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub> ) <sub>3</sub>	–	4.90	–	–
VI d	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.70, 2.94	4.74	7.36–7.87	3.24 (t, $J = 5.8$ , OCH <sub>3</sub> )
VI e	P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2.74, 3.03	4.72	7.33–7.90	0.97 (t, $J = 6.8$ , CH <sub>3</sub> ); 3.58 (m, OCH <sub>2</sub> )
VI f	P(OC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub> ) <sub>3</sub>	2.77, 3.13	4.75	7.44–8.00	1.01 (d, $J = 6.4$ , CH <sub>3</sub> ); 4.26 (m, OCH)
VI g	P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2.75, 3.15	4.83	7.38–8.05	6.34, 6.99 (m, OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )

<sup>a</sup> Verbreitertes (PCH<sub>2</sub>) oder komplexes (PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) Multipllett. <sup>b</sup> Multiplizität,  $J(\text{PH})$  in Hz; wenn keine Angabe: verbreitertes Singulett. <sup>c</sup> Ligandsignale; alle Signale durch Fernkopplungen verbreitert,  $J$  gibt  $^nJ(\text{PH})$  sowie  $J(\text{HH})$  in Hz an.

analogen Komplexe  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{R})_2]\text{NCCH}_3]\text{PF}_6$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) zu überführen, mißblangen. In beiden Fällen wurden die eingesetzten Verbindungen VIII nahezu quantitativ zurück erhalten.

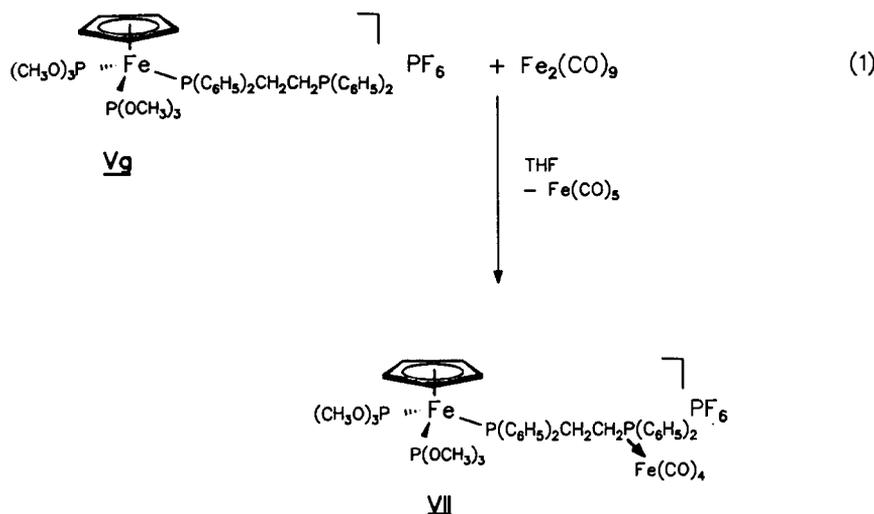


Tabelle 4

<sup>13</sup>C-NMR-Daten für die Komplexe III, V, VII und VIII

Komplex	L'	$\delta(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)^a$ (ppm)	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)^b$ (ppm)	$\delta(\text{L}')^c$ (ppm)
IIIa	NCCH <sub>3</sub>	53.07 (d, 3.1)	80.19	4.29 (CH <sub>3</sub> ); 135.67 (CN)
IIIb	NCC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	53.17 (d, 3.3)	80.38	10.30 (CH <sub>3</sub> ); 13.96 (CH <sub>2</sub> ); 139.49 (CN)
IIIc	NCC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	53.15 (d, 4.4)	80.36	13.27 (CH <sub>3</sub> ); 19.68 (CH <sub>2</sub> ); 21.84 (CH <sub>2</sub> ); 138.79 (CN)
Va	CNC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	53.69 (d, 3.4)	83.64	126.51 ( <i>m</i> -C); 126.91 (CN); 129.40 ( <i>p</i> -C); 130.49 (C-1); 130.68 ( <i>o</i> -C)
Vb	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	53.75 (t, 2.3)	80.78	21.20 (d, <i>J</i> = 31.5, CH <sub>3</sub> )
Vc	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	53.93 (t, 5.4)	81.24	19.61 (d, <i>J</i> = 32.6, CH <sub>3</sub> ); 129.00 (d, <i>J</i> = 9.6, <i>m</i> -C); 129.87 (d, <i>J</i> = 2.2, <i>p</i> -C); 130.27 (d, <i>J</i> = 7.8, <i>o</i> -C)
Vd	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	54.30 (t, 5.0)	81.65	18.93 (d, <i>J</i> = 31.9, CH <sub>3</sub> ); 129.03 (d, <i>J</i> = 11.5, <i>m</i> -C); 130.56 (s, <i>p</i> -C); 132.84 (d, <i>J</i> = 8.5, <i>o</i> - C); 140.18 (d, <i>J</i> = 44.1, C-1)
Ve	P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	54.00 (t, 5.0)	81.65	8.41 (d, <i>J</i> = 4.1, CH <sub>3</sub> ); 21.85 (d, <i>J</i> = 27.5, CH <sub>2</sub> )
Vf	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	54.64 (t, 5.4)	82.18	128.66 (d, <i>J</i> = 11.3, <i>m</i> = C); 130.70 (s, <i>p</i> -C); 134.65 (d, <i>J</i> = 11.2, <i>o</i> -C); 137.32 (d, <i>J</i> = 42.1, C-1)
Vg	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P- CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	54.08 (t, 6.3)	81.62	22.85, 26.59 (m, PCH <sub>2</sub> ); 129.20, 129.63 (d, <i>J</i> = 9.1/13, <i>m</i> -C); 129.50, 130.81 (s, <i>p</i> -C); 135.5 (m, <i>o</i> -C); 135.80, 138.6 (d/m, <i>J</i> = 43, C-1)
Vh	P(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	53.86 (t, 5.3)	81.68	39.08 (s, CH <sub>3</sub> )
Vi	P(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	54.38 (t, 5.0)	82.22	42.71 (d, <i>J</i> = 3.8, CH <sub>3</sub> ); 128.20 (d, <i>J</i> = 10, <i>m</i> -C); 129.71 (d, <i>J</i> = 2.2, <i>p</i> -C); 132.15 (d, <i>J</i> = 8.8, <i>o</i> -C)
Vj	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N- (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	54.48 (t, 5.6)	82.39	42.78 (d, <i>J</i> = 5.1, CH <sub>3</sub> ); 128.47 (d, <i>J</i> = 10.7, <i>m</i> -C); 130.01 (s, <i>p</i> -C); 132.41 (d, <i>J</i> = 9.7, <i>o</i> -C)
Vk	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	53.95 (q, 5.7)	81.70	–
Vl	P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	53.77 (t, 4.4)	81.65	16.39 (d, <i>J</i> = 7.6, CH <sub>3</sub> ); 62.83 (d, <i>J</i> = 4.5, CH <sub>2</sub> )
Vm	P(OC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub> ) <sub>3</sub>	53.06 (t, 4.0)	79.82	24.42 (d, <i>J</i> = 3.5, CH <sub>3</sub> ); 71.26 (d, <i>J</i> = 5.5, CH)
Vn	P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	54.45 (t, 5.2)	81.74	121.99 (d, <i>J</i> = 5.3, <i>o</i> -C); 125.69 (s, <i>p</i> -C); 130.36 (s, <i>m</i> -C); 152.36 (d, <i>J</i> = 12.5, C-1)
Vo	As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	53.98 (t, 4.3)	80.41	129.98 ( <i>m</i> -C); 130.60 ( <i>p</i> -C); 134.23 ( <i>o</i> - C); 137.97 (C-1)
Vp	Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	54.37 (t, 5.1)	78.56	129.88 ( <i>m</i> -C); 130.93 ( <i>p</i> -C); 134.30 ( <i>o</i> - C); 136.34 (C-1)
VII	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P- CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Fe(CO) <sub>2</sub>	54.25 (t, 6.2)	81.82	129.4–136.0 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 213.5 (m, FeCO)
VIIIa	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	–	80.15	22.61 (4 Linien, <i>J</i> = 10, CH <sub>3</sub> )
VIIIb	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	–	80.84	21.30 (4 Linien, <i>J</i> = 9, CH <sub>3</sub> ); 129.61 (4 Linien, <i>J</i> = 2.8, <i>m</i> -C); 130.33 (s, <i>p</i> -C); 130.78 (4 Linien, <i>J</i> = 2.8, <i>o</i> -C); 142.71 (4 Linien, <i>J</i> = 13.2, C-1)

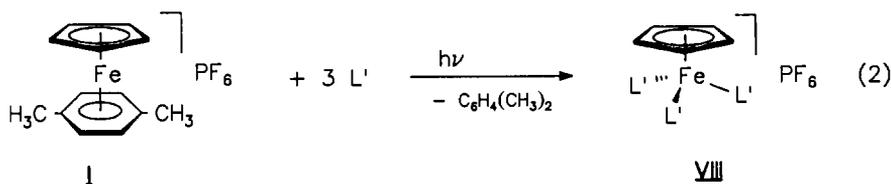
<sup>a</sup> Multiplizität, *J*(PH) in Hz. <sup>b</sup> In allen Fällen verbreitetes Singulett. <sup>c</sup> Multiplizität, wenn nicht anders angegeben, Singulett. *J* steht für <sup>n</sup>*J*(PH) und oder *J*(HH).

Tabelle 5

 $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für die Komplexe IV und VI

Komplex	L'	$\delta(\text{PCH}_2)^a$ (ppm)	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)^b$ (ppm)	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)^c // (\text{L}')^d$ (ppm)
IVa	$\text{NCCH}_3$	28.27 (t, 21)	79.64	132.92, 137.84 (t, $J = 19.5/20$ ; 132.38, 133.63 (t, $J = 4.6$ ); 129.78 (m); 131.12, 131.35 (s)// 3.92 ( $\text{CH}_3$ ); 135.3 (br s, CN)
IVb	$\text{NCC}_2\text{H}_5$	28.29 (t, 21)	79.72	137.61, 138.15 (t, $J = 19/19$ ); 132.28, 133.76 (t, $J = 4.4/4.6$ ); 129.80 (m); 131.10, 131.41 (s)// 9.56 ( $\text{CH}_3$ ); 13.52 ( $\text{CH}_2$ ); 139.20 (br s, CN)
IVc	$\text{NCC}_3\text{H}_7\text{-n}$	28.34 (t, 22)	79.75	132.54, 137.90 (t, $J = 19$ ); 132.18, 133.75 (t, $J = 4.7$ ); 129.83 (m); 131.06, 131.42 (s)// 12.98 ( $\text{CH}_3$ ); 18.82 ( $\text{CH}_2$ ); 21.43 ( $\text{CH}_2$ ); 137.30 (br s, CN)
VIa	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	27.39 (t, 21.5)	80.76	136.15, 140.35 (m); 131.76, 132.59 (t, $J = 4.4$ ); 129.31, 129.66 (t, $J = 4.5$ ); 130.42, 131.25 (s)// 20.64 (d, $J = 28.8$ , $\text{CH}_3$ )
VIb	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	27.60 (t, 21)	79.75	137.52 (m); 131.96, 132.65 (br m); 129.59, 129.91 (m); 130.61, 131.32 (s)// 9.37 (d, $J = 5.1$ , $\text{CH}_3$ ); 21.91 (d, $J = 23.9$ , $\text{CH}_2$ )
VIc	$\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7\text{-i})_3$	-	79.02	-// 17.31 ( $\text{CH}_3$ )
VId	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	27.91 (t, 21.2)	80.72	136.30, 140.00 (m); 131.82, 132.81 (t, 4.3); 128.82, 129.22 (t, $J = 4.8/4.2$ ); 130.38, 130.65 (s)// 54.01 (d, $J = 11.6$ , $\text{OCH}_3$ )
VIe	$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	27.57 (td, 23/3)	81.11	137.10, 140.80 (m); 132.24, 133.21 (t, $J = 4.3/4.6$ ); 129.19, 129.51 (t, $J = 5.1/4.5$ ); 130.66, 130.92 (s)// 15.84 (d, $J = 6.3$ , $\text{CH}_3$ ); 63.47 (br d, $J = 6.3$ , $\text{OCH}_2$ )
VI f	$\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_3$	26.64 (t, 21)	81.33	137.70, 140.90 (m); 132.31, 133.29 (t, $J = 4/4.9$ ); 129.29, 129.53 (t, $J = 4.4$ ); 130.53, 131.04 (s)// 24.34 (br s, $\text{CH}_3$ ); 72.05 (d, $J = 10.6$ , $\text{OCH}$ )
VIg	$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	27.88 (t, 22.3)	81.35	136.40, 140.30 (m); 132.01, 133.45 (t, $J = 4.6/4.2$ ); 129.50, 129.87 (t, $J = 4.1/4.4$ ); 130.84, 131.49 (s)// 120.80 ( <i>m</i> -C); 125.37 ( <i>p</i> -C); 130.15 ( <i>o</i> -C); 152.54 (d, $J = 15.3$ , C-1)

<sup>a</sup> Multiplizität,  $J(\text{PH})$  in Hz. <sup>b</sup> Als Singulett beobachtet. <sup>c</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Signale durch Inäquivalenz verdoppelt. Reihenfolge: C-1, *o*-C, *m*-C, *p*-C,  $J$  bezeichnet  $^nJ(\text{PH})$  in Hz. <sup>d</sup> Multiplizität (keine Angabe bedeutet Singulett),  $J$  bezeichnet  $^nJ(\text{PH})$  in Hz.



VIII : L' = a  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ , b  $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$

Über unsere Ergebnisse zur Synthese und Chemie von Komplexen des Typs  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{L}_2)\text{L}']\text{PF}_6$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$  und  $\frac{1}{2}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2$ ) mit  $\text{L}' = \text{Alkinen}$ , Halogenphosphanen und ihren schweren Homologen sowie Dimethylchalkogeniden

Tabelle 6

<sup>31</sup>P-NMR-Daten der Komplexe III–VIII

Komplex	L'	$\delta(L_2)$ (ppm)	$\delta(L')$ (ppm)	$J(PP')$ (Hz)
IIIa	NCCH <sub>3</sub>	180.2	–	–
IIIb	NCC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	180.0	–	–
IIIc	NCC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	179.8	–	–
IVa	NCCH <sub>3</sub>	97.3	–	–
IVb	NCC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	97.4	–	–
IVc	NCC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	97.3	–	–
Va	CNC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	177.6	–	–
Vb	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	176.0 (d)	29.8 (t)	102
Vc	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	174.8 (d)	38.1 (t)	96
Vd	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	174.5 (d)	53.8 (t)	91
Ve	P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	175.3 (d)	48.7 (t)	91
Vf	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	172.2 (d)	67.5 (t)	89
Vg	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	172.0 (dd)	62.9 (td) – 12.1 (d)	91/30 30
Vh	P(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	174.7 (d)	158.1 (t)	120
Vi	P(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	170.8 (d)	124.1 (t)	93
Vj	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	172.4 (d)	125.3 (t)	91
Vk	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	176.6	–	–
VI	P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	174.8 (A <sub>2</sub> )	168.8 (B)	142
Vm	P(OC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub> ) <sub>3</sub>	174.3 (A <sub>2</sub> )	165.8 (B)	138
Vn	P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	170.5 (A <sub>2</sub> )	163.1 (B)	137
Vo	As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	173.1	–	–
Vp	Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	175.0	–	–
VIa	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	91.8 (d)	13.9 (t)	55
VIb	P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	90.0 (d)	32.2 (t)	49
VIc	P(C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub> ) <sub>3</sub>	89.7 (d)	61.6 (t)	47
VI d	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	95.1 (d)	166.9 (t)	91
VIe	P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	95.6 (d)	164.7 (t)	93
VI f	P(OC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub> ) <sub>3</sub>	92.5 (d)	159.3 (t)	90
VI g	P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	96.0 (d)	154.8 (t)	87
VII	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Fe(CO) <sub>4</sub>	173.5 (dd)	62–65 (m)	87/23
VIIIa	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	–	24.0	–
VIIIb	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	–	29.8	–

wollen wir demnächst berichten. Die Chemie entsprechender Komplexe mit L' = Alken wurde bereits im Arbeitskreis Prof. Lehmkuhl über einen anderen Weg zugänglich und bearbeitet [19].

### Diskussion der spektroskopischen Daten

Bedingt durch das bessere  $\sigma$ -Donor- aber schlechtere  $\pi$ -Akzeptorverhalten von Phosphanen im Vergleich zu CO [22] sollte die Elektronendichte am [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe]<sup>+</sup>-Zentrum in folgender L<sub>2</sub>-Reihenfolge abnehmen: (CO)<sub>2</sub> < (P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (V) < [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (VI). Dies wird spektroskopisch auch beobachtet und insbesondere beim folgenden beispielhaften Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen

der Cyclopentadienylgruppe in den Komplexen  $[C_5H_5Fe(L_2)L']X$  deutlich:  
 $\delta(^{13}C, C_5H_5)$  (ppm):

L'	L <sub>2</sub>		
	(CO) <sub>2</sub>	(P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
NCCH <sub>3</sub>	86.84	80.19	79.64
P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	88.46	80.78	80.76
P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	88.63	81.70	80.72
P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	88.93	81.74	81.35

Die Abstufungen innerhalb der Komplexe V, VI und VII in Abhängigkeit von L' entsprechen in etwa den beobachteten und diskutierten Trends, wie sie bereits bei den Komplexen  $[C_5H_5Fe(CO)_2L']X$  gefunden worden sind. Die beobachtete Hochfeldverschiebung der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe in diesen Komplexen im Gegensatz zu der in Komplexen des Typs  $[C_5H_5Fe(CO)_2L']X$  steht in Einklang mit der erhöhten Elektronendichte am metallischen Zentrum [18].

Tabelle 7

Ausgewählte Parameter zu den Kristallstrukturen

	IIIa	Vp	Vk
Formel	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> F <sub>6</sub> FeNO <sub>6</sub> P <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> F <sub>6</sub> FeO <sub>9</sub> P <sub>4</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>38</sub> F <sub>6</sub> FeO <sub>6</sub> P <sub>3</sub> Sb
MG (g mol <sup>-1</sup> )	554.8	638.1	867.1
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>	P1	P2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	8.697(5)	8.7367(15)	13.939(3)
b (Å)	10.699(9)	11.741(2)	13.731(2)
c (Å)	12.033(7)	12.941(3)	19.187(5)
α (°)	90	91.684(16)	90
β (°)	94.4(5)	93.320(16)	108.04(2)
δ (°)	90	92.162 (14)	90
V (Å <sup>3</sup> )	1115.77	1323.6(4)	3491.8(13)
D <sub>c</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.652	1.601	1.65
Z	2	2	4
μ (Mo-K <sub>α</sub> ; cm <sup>-1</sup> )	9.63	8.86	14.0
F(000)	568	656	1744

### Röntgenstrukturanalyse der Komplexe IIIa, Vk und Vp

Zur vollständigen Charakterisierung von Komplexen des Typs  $[C_5H_5Fe(P(OCH_3)_3)_2L']PF_6$  wurden drei Röntgenstrukturanalysen durchgeführt (Tab. 7–13, Fig. 1–3). Alle untersuchten Verbindungen gemeinsam ist die pseudooktaedrische Koordinationsgeometrie des Eisenatoms ("three-legged piano-stool geometry") mit den beiden Trimethylphosphitmolekülen und dem dritten Liganden L' (L' = NCCH<sub>3</sub> (IIIa), P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Vk) und Sb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (Vp)), die drei der sechs verfügbaren Koordinationsstellen besetzen, und dem Cyclopentadienylring, der als dreizähliger Ligand die verbleibenden drei Koordinationsstellen ausfüllt. Die beobachteten Bindungslängen und -winkel für die Trimethylphosphitgruppen stimmen gut mit entsprechenden Vergleichsdaten der Literatur überein [21]. Für den koordinierten Acetonitrilliganden in IIIa findet man eine praktisch lineare Geometrie und einen

Tabelle 8

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ) für IIIa

Atom	x	y	z	U
Fe	556(3)	3555(4)	6819(2)	27(1) <sup>a</sup>
P(1)	-1820(6)	4102(7)	7032(4)	32(2) <sup>a</sup>
P(2)	1484(6)	4250(6)	8432(4)	34(2) <sup>a</sup>
P(3)	-5908(7)	-777(7)	7374(5)	50(2) <sup>a</sup>
O(11)	-2251(15)	5380(14)	6464(11)	54(4)
O(12)	-3167(17)	3160(14)	6664(11)	69(5)
O(13)	-2370(14)	4403(14)	8251(10)	46(4)
O(21)	3225(14)	4770(12)	8356(10)	42(4)
O(22)	1595(13)	3340(14)	9484(9)	43(4)
O(23)	667(14)	5360(12)	9083(9)	38(4)
C(1)	1992(19)	4757(19)	6003(13)	40(6)
C(2)	2707(19)	3618(22)	6158(12)	38(5)
C(3)	1820(21)	2673(21)	5593(14)	45(6)
C(4)	491(23)	3252(21)	5099(16)	56(7)
C(5)	616(19)	4561(17)	5348(13)	30(5)
C(6)	-269(22)	978(17)	7590(15)	32(5)
C(7)	-704(25)	-279(20)	7978(18)	70(8)
C(11)	-3794(23)	5992(23)	6511(18)	80(8)
C(12)	-3274(23)	2338(21)	5758(15)	52(7)
O(13)	-2443(24)	3312(22)	9003(16)	72(8)
C(21)	4039(26)	5435(24)	9306(18)	73(8)
C(22)	2608(25)	2256(22)	9503(17)	70(8)
C(23)	405(24)	6539(19)	8485(16)	50(6)
N	79(16)	1925(13)	7374(11)	24(4)
F(1)	-4613(17)	-1373(22)	8149(12)	131(6)
F(2)	-4804(15)	-855(14)	6382(10)	100(5)
F(3)	-6999(15)	-680(15)	8375(10)	95(5)
F(4)	-6539(18)	-2105(16)	7054(12)	100(5)
F(5)	-5234(19)	490(16)	7739(13)	129(6)
F(6)	-7129(17)	-172(17)	6557(12)	127(6)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

kurzen N–C Abstand (N–C–C 175.3°, N–C 1.094, Fe–N 1.923 Å) in Übereinstimmung mit einer Koordination über das Elektronenpaar am Nitrilstickstoff. Diese Daten decken sich mit den Ergebnissen von Strukturbestimmungen an den Komplexen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{NCCH}_3]\text{BF}_4$  (178.6°, 1.136, 1.915 Å) [22],  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NCCH}_3]\text{BF}_4$  (176°, 1.19, 1.91 Å) [23] sowie  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-PCH}_2)_2)\text{NCCH}_3]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  (176.9°, 1.139, 1.881 Å) [13]. Sie belegen eine geringe Abhängigkeit struktureller Parameter von elektronischen Einflüssen am Metallzentrum [24].

Für den Komplex Vp ( $L' = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ) beobachtet man in Einklang mit dem verhältnismässig geringen sterischen Anspruch der Trimethylphosphitgruppe [21] praktisch keine Abweichung der Geometrien und Bindungslängen durch Einführung des dritten Liganden.

Komplex Vk ( $L' = \text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ) zeigt gegenüber dem Komplex  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{PF}_6$  [25] eine merkliche Verlängerung der Fe–Sb sowie der der Sb–C(1)-Phenyl-Bindungslängen (2.482(1) vs. 2.477(1) Å sowie (Mittelwert) 2.137 vs. 2.109 Å) als Folge der sterischen Belastung des Eisenzentrums. Auffällig im Vergleich zu

Tabelle 9

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ) für V<sub>k</sub>

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Fe(1)	322(1)	7634(1)	6884(1)	51(1)
P(1)	965(3)	7354(2)	8485(2)	58(1)
P(2)	-1254(3)	6202(2)	6693(2)	68(1)
P(3)	-1472(3)	8758(2)	7242(2)	63(1)
O(11)	-65(8)	6516(6)	9089(5)	82(3)
O(12)	1094(9)	8380(6)	9312(5)	88(3)
O(13)	2584(8)	6783(6)	8573(5)	91(3)
O(21)	-2577(7)	6135(5)	7462(5)	81(2)
O(22)	-2125(11)	6179(11)	5574(7)	156(5)
O(23)	-697(12)	4986(6)	6525(8)	127(4)
O(31)	-2129(8)	8638(6)	8359(5)	91(3)
O(32)	-3049(9)	8685(7)	6628(7)	107(3)
O(33)	-875(9)	10028(5)	7269(7)	114(4)
C(1)	1482(17)	8918(10)	6117(10)	96(5)
C(2)	2536(13)	8297(14)	6655(9)	103(5)
C(3)	2402(12)	7177(11)	6277(9)	88(5)
C(4)	1244(13)	7069(10)	5514(7)	85(4)
C(5)	692(13)	8179(15)	5404(9)	110(6)
C(11)	-850(17)	6675(11)	10002(8)	119(6)
C(12)	1882(14)	9430(9)	9155(9)	97(5)
C(13)	3260(14)	6444(12)	9546(9)	124(6)
C(21)	-3562(17)	5194(11)	7667(12)	141(7)
C(22)	-3325(24)	5872(16)	5146(12)	185(11)
C(23)	240(22)	4562(13)	7202(11)	192(10)
C(31)	-3639(12)	8591(10)	8631(9)	100(5)
C(32)	-3361(16)	9117(13)	5635(9)	138(7)
C(33)	-1679(18)	10988(9)	7636(14)	152(8)
P(4)	3922(3)	2187(2)	7712(2)	81(1)
F(1)	4184(12)	954(7)	7382(9)	178(5)
F(2)	5555(12)	2465(9)	8139(10)	195(6)
F(3)	3627(11)	3410(7)	8036(15)	264(9)
F(4)	2354(12)	1976(10)	7288(19)	327(13)
F(5)	3504(33)	1714(12)	8639(10)	368(15)
F(6)	4589(24)	2566(14)	6764(10)	305(10)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

den Komplexen IIIa und V<sub>p</sub> ist ferner ein im ORTEP (Fig. 3) deutlich sichtbares Abwinkeln der Phenylgruppen am Antimon weg von den Phosphitgruppen.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln nach der Schlenktechnik [26] unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Für Bestrahlungsversuche wurde eine Quecksilberhochdrucklampe der Firma Hanovia eingesetzt. Der Abstand Lampe-Lösung betrug ca. 20 cm. Alle NMR-Messungen wurden auf Varian XL-300 Spektrometern in 5 mm NMR-Röhrchen unter Verwendung von Aceton- $d_6$  als Lösungsmittel erhalten und gegen internes TMS ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ ) bzw. externe 85%

Tabelle 10

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ) für Vp

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Fe(1)	-371(1)	2018(1)	7762(1)	39(1)
Sb(1)	919(1)	2214(1)	8980(1)	39(1)
P(1)	-484(1)	3565(1)	7627(1)	43(1)
P(2)	688(1)	1852(1)	7167(1)	44(1)
O(11)	501(3)	4107(3)	7589(2)	58(2)
O(12)	-759(3)	4066(3)	8281(2)	71(2)
O(13)	-1349(3)	3964(4)	6941(3)	87(2)
O(21)	1767(3)	2312(3)	7538(2)	56(1)
O(22)	408(4)	2328(3)	6375(2)	68(2)
O(23)	929(3)	776(3)	6950(2)	63(2)
C(1)	-1899(4)	1970(5)	7681(5)	76(3)
C(2)	-1350(6)	1352(7)	8238(4)	84(3)
C(3)	-895(5)	628(5)	7915(5)	84(3)
C(4)	-1172(5)	853(5)	7165(4)	74(3)
C(5)	-1768(5)	1665(6)	7036(4)	69(3)
C(11)	725(7)	5093(7)	7640(6)	137(6)
C(12)	-1151(10)	4971(7)	8334(6)	167(8)
C(13)	-1330(9)	4287(9)	6309(6)	208(8)
C(21)	2525(5)	2360(6)	7170(5)	92(4)
C(22)	-167(7)	1936(7)	5724(4)	112(4)
C(23)	1334(6)	41(5)	7494(3)	77(3)
C(31)	1992(4)	1065(4)	9296(3)	47(2)
C(32)	2975(4)	1177(4)	9270(3)	60(2)
C(33)	3643(5)	408(5)	9408(4)	80(3)
C(34)	3356(6)	-483(6)	9587(4)	89(3)
C(35)	2382(6)	-614(5)	9624(4)	80(3)
C(36)	1701(5)	155(4)	9477(3)	63(2)
C(41)	353(4)	2228(4)	9897(3)	51(2)
C(42)	-535(5)	2715(4)	9847(3)	60(2)
C(43)	-840(6)	2837(5)	10467(4)	77(3)
C(44)	-260(6)	2456(6)	11138(4)	80(3)
C(45)	606(6)	1957(5)	11182(3)	72(3)
C(46)	932(5)	1834(5)	10577(3)	61(2)
C(51)	1872(4)	3465(4)	9303(3)	43(2)
C(52)	2603(4)	3698(4)	8984(3)	56(2)
C(53)	3232(5)	4476(5)	9223(3)	68(3)
C(54)	3128(5)	5057(5)	9772(4)	70(3)
C(55)	2408(6)	4841(5)	10099(4)	80(3)
C(56)	1779(5)	4049(4)	9866(3)	63(2)
P(3)	802(1)	2294(1)	3627(1)	61(1)
F(1)	1257(6)	3203(5)	3430(6)	220(6)
F(2)	1479(8)	2309(5)	4412(5)	242(5)
F(3)	386(5)	1324(5)	3824(3)	158(3)
F(4)	55(9)	2222(7)	2881(4)	245(6)
F(5)	1541(7)	1667(5)	3407(6)	240(7)
F(6)	83(7)	2944(7)	3831(6)	237(7)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

$\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ) referiert. IR Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer IR Spektrome-  
ter 298 gemessen und mit Polystyrol geeicht.

Die Verbindungen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)]\text{PF}_6$  (I) [27],  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeL}_3]\text{PF}_6$  (L =

Tabelle 11

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für IIIa (L' = NCCH<sub>3</sub>)

Fe–C1	2.080(19)	P1–O11	1.562(16)
Fe–C2	2.089(17)	P1–O12	1.583(15)
Fe–C3	2.126(19)	P1–O13	1.609(13)
Fe–C4	2.090(19)	P2–O21	1.623(14)
Fe–C5	2.075(16)	P2–O22	1.593(13)
Fe–Cent <sup>a</sup>	1.717	P2–O23	1.617(14)
Fe–P1	2.181(6)	N–C6	1.094(23)
Fe–P2	2.175(6)	C6–C7	1.482(28)
Fe–N	1.923(15)		
Fe–P1–O11	112.4(6)	P1–Fe–N	88.3(5)
Fe–P1–O12	119.0(6)	P2–Fe–N	94.3(4)
Fe–P1–O13	120.8(5)	Fe–N–C6	173.0(14)
Fe–P2–O21	110.6(5)	N–C6–C7	175.3(20)
Fe–P2–O22	119.7(6)	P1–Fe–P2	95.3(2)
Fe–P2–O23	122.5(5)		

<sup>a</sup> Cent bezeichnet den Mittelpunkt des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringes.

P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (II) [8a] und P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (VIIa) [18]) wurden nach Literaturvorschriften erhalten. Alle weiteren Verbindungen und Liganden wurden käuflich erworben oder standen zur Verfügung. Analytische und spektroskopische Daten für die Komplexe III–VII sind in den Tabellen 1–7 zusammengefaßt.

Zur Synthese der Komplexe wurden folgende allgemeine Verfahren verwendet:

*Darstellung der Komplexe [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(L<sub>2</sub>)NCR]PF<sub>6</sub> (L = P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (III) und  $\frac{1}{2}$  [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (IV), R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)*

Zu einer Lösung von 3.71 g (10.0 mmol) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(1,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]PF<sub>6</sub> (I) in 50 ml RCN werden zwei Äquivalente L (2.48 g, 20.0 mmol P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oder 3.98 g, 10.0

Tabelle 12

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für V<sub>k</sub> (L' = P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

Fe–C1	2.092(13)	P1–O11	1.565(7)
Fe–C2	2.098(12)	P1–O12	1.585(7)
Fe–C3	2.103(10)	P1–O13	1.588(7)
Fe–C4	2.091(10)	P2–O21	1.569(7)
Fe–C5	2.076(12)	P2–O22	1.596(9)
Fe–Cent <sup>a</sup>	1.728	P2–O23	1.539(8)
Fe–P1	2.153(2)	P3–O31	1.594(8)
Fe–P2	2.132(3)	P3–O32	1.548(8)
Fe–P3	2.148(3)	P3–O33	1.560(7)
P1–Fe–P2	95.5(1)	Fe–P2–O21	116.9(3)
P1–Fe–P3	93.8(1)	Fe–P2–O22	110.7(4)
P2–Fe–P3	92.0(1)	Fe–P2–O23	121.4(4)
Fe–P1–O11	118.3(2)	Fe–P3–O31	115.9(3)
Fe–P1–O12	120.9(3)	Fe–P3–O32	121.5(3)
Fe–P1–O13	109.7(3)	Fe–P3–O33	110.9(3)

<sup>a</sup> Cent bezeichnet den Mittelpunkt des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringes.

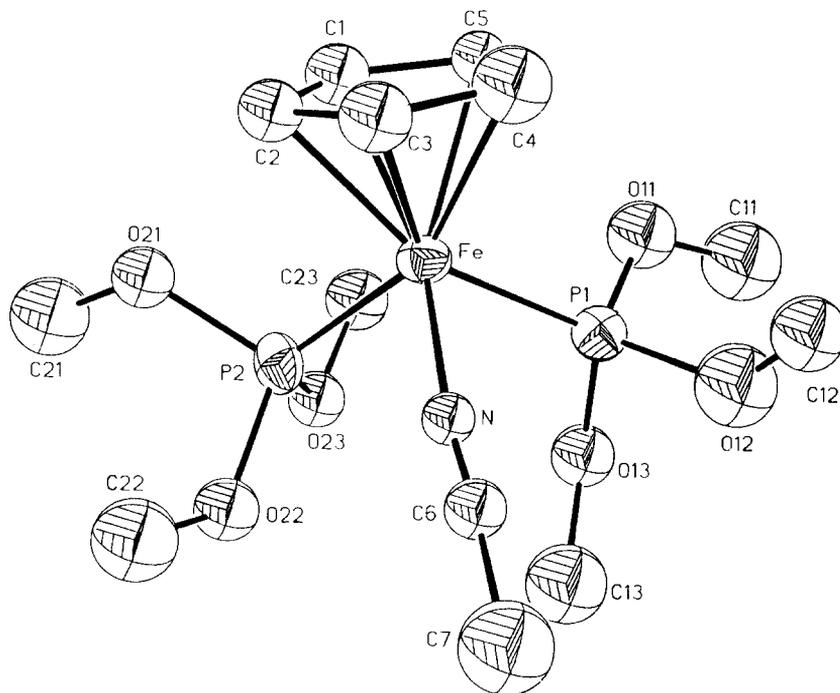
Tabelle 13

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für Vp ( $L' = \text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ )

Fe–C1	2.089(7)	P1–O11	1.583(4)
Fe–C2	2.074(9)	P1–O12	1.579(5)
Fe–C3	2.096(7)	P1–O13	1.583(4)
Fe–C4	2.081(7)	P2–O21	1.582(4)
Fe–C5	2.072(6)	P2–O22	1.588(4)
Fe–Cent <sup>a</sup>	1.714	P2–O23	1.599(4)
Fe–P1	2.140(2)	Sb–C31	2.129(5)
Fe–P2	2.140(2)	Sb–C41	2.139(7)
Fe–Sb	2.482(1)	Sb–C51	2.142(5)
P1–Fe–P2	94.5(1)	Fe–P2–O21	115.7(2)
P1–Fe–Sb	90.7(1)	Fe–P2–O22	117.5(2)
P2–Fe–Sb	95.5(1)	Fe–P2–O23	118.2(2)
Fe–P1–O11	116.0(2)	Fe–Sb–C31	115.3(1)
Fe–P1–O12	111.3(2)	Fe–Sb–C41	115.5(1)
Fe–P1–O13	117.0(2)	Fe–Sb–C51	124.2(1)

<sup>a</sup> Cent bezeichnet den Mittelpunkt des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ringes.

mmol)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2$  zugesetzt und anschließend 8–15 h bestrahlt. Die anfänglich gelbe Reaktionslösung (I) färbt sich schnell orangerot (III) bzw. tiefrot (IV). Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand in Methanol aufgenommen und bei  $-10^\circ\text{C}$  kristallisiert. Analysenreine Verbind-

Fig. 1. Struktur von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$  (IIIa) im Kristall.

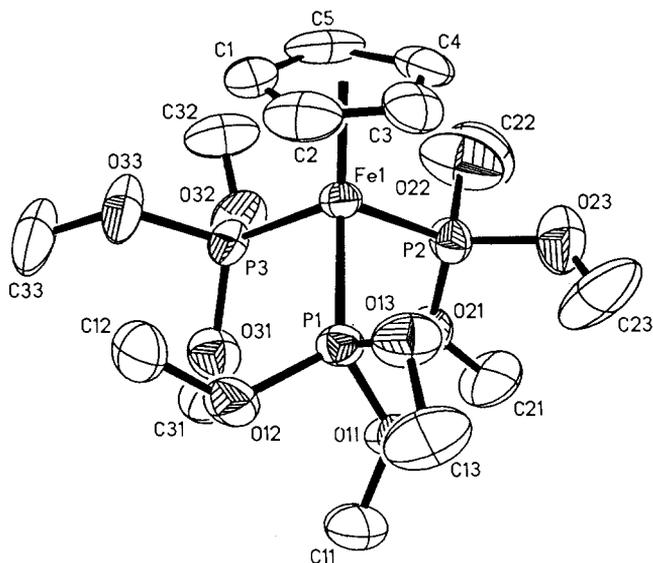


Fig. 2. Struktur von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_3]\text{PF}_6$  (IIIk) im Kristall.

dungen werden nach Umkristallisation aus Methanol/Aceton 1/1 bei  $-78^\circ\text{C}$  erhalten.

Die Verwendung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$  anstelle von I ist ebenfalls möglich: In diesem Fall werden 0,4 mmol Anthracen pro 10 mmol Arenkomplex als Photosensibilisator zugesetzt.

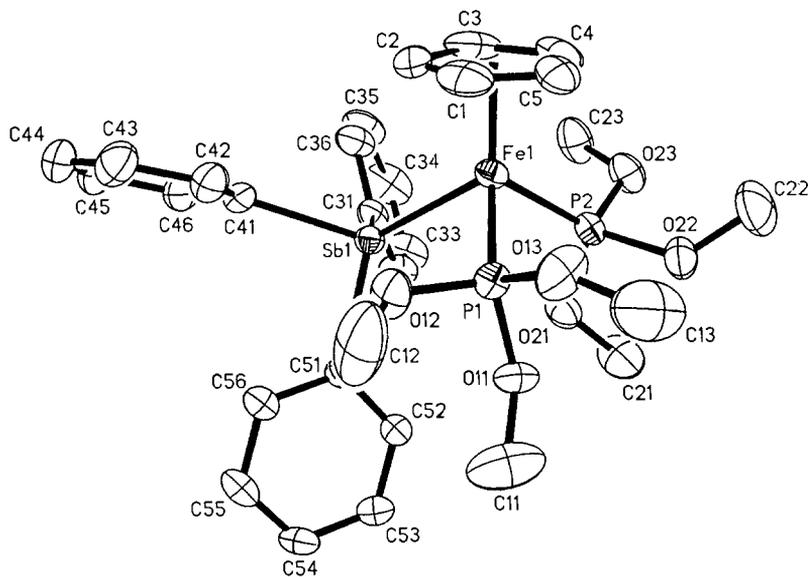


Fig. 3. Struktur von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]\text{PF}_6$  (IIIp) im Kristall.

Komplexe III werden ferner durch Bestrahlung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_3]\text{PF}_6$  (II) in RCN-Lösung für 1 d in Gegenwart von 0.4 mmol Anthracen pro 10 mmol II in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten.

*Darstellung der Komplexe  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{L}_2)\text{L}']\text{PF}_6$  ( $\text{L}_2 = (\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2$  (V) und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2$  (VI),  $\text{L}'$  vergl. Schema 1)*

Zu einer Lösung von 0.56 g (1.0 mmol)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2\text{NCCH}_3]\text{PF}_6$  (IIIa) bzw. 0.71 g (1.0 mmol)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}([(C_6H_5)_2\text{PCH}_2]_2)\text{NCCH}_3]\text{PF}_6$  (IVa) in 20 ml 1,2- $\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_4$  werden 2.0 mmol des jeweiligen Liganden  $\text{L}'$  zugesetzt. Die orangerote Lösung (IIIa bzw. IVa) wird 0.5 h zum Rückfluß erhitzt, wobei die Farbe nach gelb (V bzw. VI) umschlägt. Nach Filtration durch Celite und Zugabe von 20 ml Ether werden die Produkte bei  $-10^\circ\text{C}$  kristallisiert.

Anstelle der Komplexe IIIa bzw. IVa können ohne Ausbeuteverluste auch die anderen Nitrilkomplexe IIIb, IIIc bzw. IVb, IVc eingesetzt werden.

Zu den Ausbeuten und physikalischen Eigenschaften vergleiche Tabelle 1.

*Darstellung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2[(C_6H_5)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(C_6H_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_4]]\text{PF}_6$  (VII)*

Eine Suspension von 0.46 g (0.5 mmol)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2[(C_6H_5)_2\text{PCH}_2]_2]\text{PF}_6$  (Vg) in 25 ml THF wird mit 0.22 g (0.6 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  versetzt und 12 h unter Lichtausschluß gerührt. Die resultierende Lösung wird im Vakuum vom Lösungsmittel sowie  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  befreit und der Rückstand mit 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Nach Filtration durch Celite und Zugabe von 20 ml Ether wird bei  $-80^\circ\text{C}$  kristallisiert.

*Darstellung der Komplexe  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeL}_3]\text{PF}_6$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$  (VIIIa) und  $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$  (VIIIb))*

Eine Lösung von 1.0 g (2.7 mmol) II in 20 ml 1,2- $\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_4$  wird in Gegenwart von vier Äquivalenten L (0.91 g (12.0 mmol)  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  bzw. 1.66 g (12 mmol)  $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) 6 h bestrahlt. Die resultierenden, orange gefärbten Lösungen werden in Vakuum vom Lösungsmittel sowie freiem Liganden L befreit und aus Aceton/Ether 1/1 bei  $-10^\circ\text{C}$  umkristallisiert. In praktisch quantitativer Ausbeute werden die Komplexe VIII als leuchtend gelbe Mikrokristalle erhalten.

#### Röntgenstrukturanalysen

IIIa (Heidelberg): Geeignete Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Ether/Pentan 1/1 zu einer verdünnten Lösung von IIIa in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei  $20^\circ\text{C}$  über 3 d erhalten. Ein oranger Kristall mit würfelförmigen Habitus ( $0.152 \times 0.228 \times 0.309 \text{ mm}^3$ ) wurde für die Messung auf einem Vierkreisdiffraktometer des Typs AED II verwendet. Die Datensammlung erfolgte nach der  $\theta-2\theta$  Methode mit  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung. 2562 unabhängige Reflexe, davon 1086 beobachtet ( $F_o > 2.06(I)$ ) und 955 unabhängige Reflexe. Die Strukturbestimmung erfolgte mittels Patterson-Fourier Synthese (Verfeinerung: Fe, alle P anisotrop, O, C, F und N isotrop; H auf fixierten Positionen) auf einem Eclipse Computer unter Verwendung des SHELXTL Programmsystems [28]. Der  $R$ -Wert betrug 0.0355 nach empirischer Absorptionskorrektur (3 Reflexe, Transmissionsfaktoren zwischen 0.617 und 1.00). Die Verfeinerung konvergierte zu  $R = 0.068$  und  $R_w = 0.0567$  mit einem GOF von 2.015. Aufgrund der geringen Anzahl von Reflexen war eine weitere Verfeinerung nicht möglich.

Vk und Vp (Irvine): Die Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Ether/Pentan 1/1 zu einer verdünnten Lösung der jeweiligen Verbindung in Aceton/Methylenchlorid 1/1 bei 20°C über 1 d (Vk) bzw. 3 d (Vp) erhalten. Für die Messungen wurden Kristalle mit folgenden Dimensionen verwendet: Vp  $0.30 \times 0.33 \times 0.35 \text{ mm}^3$  bzw. Vk  $0.40 \times 0.40 \times 0.40 \text{ mm}^3$ . Sie wurden auf einem automatischen Nicolet P3 Vierkreisdiffraktometer bei 23°C vermessen. Die Datensammlung erfolgte nach der  $\theta$ -2 $\theta$  Scan-Methode mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung, die erhaltenen Reflexe (Vk 3763, Vp 6194) wurden für Absorptions-, Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Beide Strukturen wurden mittels direkter Methoden mit dem SHELXTL PLUS-Programmsystem [29] gelöst und nach der "full-matrix least-squares" Methode verfeinert. Wasserstoffatomanteile wurden mittels eines "riding" Modelles mit  $d(\text{C-H}) = 0.96 \text{ \AA}$  und  $U_{\text{iso}} = 0.08 \text{ \AA}^2$  berücksichtigt. Verfeinerung der Positions- und der anisotropen thermischen Parameter führte zur Konvergenz mit  $R_F = 7.9\%$  (Vk),  $4.8\%$  (Vp),  $R_{wF} = 11.2\%$  bzw.  $6.1\%$  und GOF = 3.07 bzw. 1.86 für 307 bzw. 416 Variablen gegen 2838 bzw. 5211 Reflexe mit  $|F_o| > 4.06$  (Vk) bzw.  $> 3.06\sigma$  (Vp) ( $|F_o|$ ).

## Dank

H.S. dankt den Professoren R.W. Parry und T.G. Richmond für deren Interesse und die stetige Förderung während seines Aufenthaltes am Department of Chemistry der University of Utah (1987–88) und der Studienstiftung des Deutschen Volkes, Bonn (FRG) für ein Stipendium. Die verwendeten 300 MHz NMR-Spektrometer wurde mittels NSF und DOD Instrumentational Grants erhalten.

## Literatur und Bemerkungen

- 1 Review: Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th ed., Organoiron Compounds, Vol. B17, Springer Verlag, Berlin, 1990, und dort zitierte Literatur.
- 2 (a) Review: Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th ed., Organoiron Compounds, Vol. B12, Springer Verlag, Berlin, 1984. (b) vergl. [8].
- 3 (a) Review: H.J. Gysling, in S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.), The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds, Vol. 1, J. Wiley and Sons, Chichester, 1986; (b) N. Kuhn und H. Schumann, J. Organomet. Chem., 276 (1984) 55; (c) idem, ibid., 287 (1985) 345; (d) idem, ibid., 304 (1986) 181.
- 4 (a) F.R. Scott, S. Cronje und H.G. Raubenheimer, J. Organomet. Chem., 326 (1987) C40; (b) C. Roger, L. Toupet und C. Lapinte, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1988) 713; (c) G.T. Crisp, G. Salem, S.B. Wild und F.S. Stephens, Organometallics, 8 (1989) 2360; (d) J. Ruiz, M.-T. Garland, E. Roman und D. Astruc, J. Organomet. Chem., 377 (1989) 309; (e) J. Ruiz, M.A. Gonzales, E. Roman und M.-T. Garland, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1990) 21.
- 5 Review: S.G. Davies, J.P. McNally und A.J. Smallridge, Adv. Organomet. Chem., 30 (1990) 1.
- 6 Bisher konnten nach der Literatur [2] nur einige wenige Komplexe des Typs  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PR}_2\text{X})]^+$  (R = organischer Rest, X = Cl, Br) erhalten werden. Nach eigenen unveröffentlichten Ergebnissen erfolgt aufgrund der zunehmenden Reaktivität der P-X Bindung bereits mit RPX<sub>2</sub> Verbindungen (R = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = Cl, Br) Zersetzung unter Bildung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>X.
- 7 W.A. Schenk, U. Karl, M.R. Horn und S. Müssig, Z. Naturforsch. B, 45 (1990) 239.
- 8 (a) H. Schumann, J. Organomet. Chem., 293 (1985) 75; (b) idem, ibid., 320 (1987) 145.
- 9 (a) J. Ruiz, E. Roman und D. Astruc, J. Organomet. Chem., 322 (1987) C13; (b) J. Ruiz, M. Lacoste und D. Astruc, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 5471.
- 10 Reviews: R.G. Sutherland, J. Organomet. Chem. Libr., 3 (1977) 311; D. Astruc, Tetrahedron, 39 (1983) 4027; H. Schumann; Chemiker-Ztg., 108 (1984) 239 und 345.

- 11  $R = H$ : (a) T.P. Gill und R.K. Mann, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1986; (b) D. Catheline und D. Astruc, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 417; (c) N. Kuhn und E. Zauder, *ibid.*, 340 (1988) C1.  $R = CH_3$ : (d) D. Catheline und D. Astruc, *Organometallics*, 3 (1984) 4508.
- 12 Autorenkollektiv. Einführung in die Photochemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (Ost), 1976.
- 13 P.E. Riley, C.E. Capshaw, R. Pettit und R.E. Davis, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 408.
- 14 (a) G. Balavoine, M.L.H. Green und J.P. Sauvage, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 247; (b) D. Sellmann und E. Kleinschmidt, *ibid.*, 140 (1977) 211; (c) *vergl.* [13]; (d) P.M. Treichel und D.C. Molzahn, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 9 (1979) 21; (e) D. Catheline und D. Astruc, *J. Organomet. Chem.*, 274 (1984) 417; (f) D. Sellmann und W. Weber, *ibid.*, 304 (1986) 195.
- 15 *Solvens = Acetonitril*: E.O. Fischer und E. Moser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 342 (1966) 156. *Solvens = Aceton*: W.E. Williams und F.J. Lalor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1329; R.J. Haines und A.L. du Preez, *J. Organomet. Chem.*, 84 (1975) 357; E.K.G. Schmidt und C.H. Thiel, *ibid.*, 209 (1981) 373. *Solvens = THF*: D.L. Reger und C. Coleman, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 153; M. Rosenblum und D. Scheck, *Organometallics*, 1 (1982) 397.
- 16 C.A. Tolman, *Chem. Rev.* 77 (1977) 313.
- 17 T. Bartik und T. Himmler, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 343.
- 18 H. Schumann, *Chemiker-Ztg.*, 110 (1986) 121, und zitierte Literatur.
- 19 Private Mitteilung Prof. H. Lehmkuhl, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (Mülheim an der Ruhr), 1989, T. Wildt, Dissertation Universität Essen, 1987.
- 20 F. Kober, Grundlagen der Komplexchemie, Salle Verlag, Frankfurt am Main, 1979.
- 21 J.C.J. Bart, G. Favini und R. Todeschini, *Phosphorus Sulfur*, 17 (1983) 205.
- 22 A.G.M. Barrett, N.E. Carpenter und M. Sabat, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) C8.
- 23 S. Fadel, K. Weidenhammer und M.L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 453 (1979) 98.
- 24 *Vgl.* auch H. Schumann, M. Speis, W.P. Bosman, J.M.M. Smits und P.T. Beurskens, *J. Organomet. Chem.*, 403 (1991) 165.
- 25 R.E. Cobbleddick und F.W.B. Einstein, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34 (1978) 1473.
- 26 D.F. Shriver und M.A. Drezdon, *The Manipulation of Air-sensitive Compounds*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1986.
- 27 T.P. Gill und R.K. Mann, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3007.
- 28 G.M. Sheldick, *SHELXTL*, Revision 4, Göttingen, 1984.
- 29 G.M. Sheldick, *SHELXTL PLUS*, Göttingen, 1986.