

Journal of Organometallic Chemistry, 426 (1991) 87–97
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22251

Aminsubstituenten als Elektronendonatoren in Clustern

B. Eber, G. Huttner *, W. Imhof

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 6900 Heidelberg (Deutschland)*

J.C. Daran und Y. Jeannin

*Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, U.R.A. 419, Université Pierre et Marie Curie, 75230 Paris
 Cedex 05 (France)*

(Eingegangen den 22. Juli 1991)

Abstract

In clusters, in which an alkyne $RCCR'$ is added to an $(\mu_3-RP)Fe_3(CO)_9$ fragment, normally both carbon atoms of the alkyne group are engaged in interaction with the metal constituents. We have now found that with aminoalkynes $RCCN(Et)_2$ the amino-substituted carbon atom of the alkyne fragment normally eludes this complete integration into the cluster by formation of a $C=N$ double bond. These observations may be reduced to the statement that an amino group connected to a skeletal carbon atom of a cluster increases the effective number of skeletal electrons in such a way, that the observed structures correspond to the ones, which, on the basis of Wade's rules, should ensue from an increased number of skeletal electrons. Exceptions from this statement are found if potentially conjugative groups, i.e. CO, are connected to the other carbon atom of the aminoalkyne constituent.

These general propositions are documented here for two isomeric clusters $(^iPrP)Fe_3(CO)_9(MeCCNEt_2)$ (**2** and **3**) and one cluster with the composition $(^iPrP)Fe_3(CO)_{10}(MeCCNEt_2)$, (**4**) by spectroscopic and X-ray structural data.

Zusammenfassung

In Clustern, in denen ein Alkin $RCCR'$ an ein $(\mu_3-RP)Fe_3(CO)_9$ -Fragment addiert ist, sind in der Regel beide Kohlenstoffatome der Alkingruppe in die Wechselwirkung mit den Metallbausteinen einbezogen. Wir fanden jetzt, daß bei Aminoalkinen $RCCN(Et)_2$ der aminsubstituierte Kohlenstoff des Alkinbausteins in der Regel seinem vollständigen Einbau in den Cluster durch Ausbildung einer $C=N$ -Doppelbindung ausweicht. Die Beobachtungen lassen sich auf die Aussage reduzieren, daß eine am Gerüstkohlenstoffatom eines Clusters gebundene Amingruppe die effektive Gerüstelektronenzahl im Cluster durch π -Konjugation so erhöht, daß die beobachteten Gerüststrukturen jeweils denen entsprechen, die nach den Wade'schen Regeln erst bei erhöhter Gerüstelektronenzahl realisiert werden sollten. Ausnahmen von dieser Aussage findet man dann, wenn konjugationsfähige Gruppen, z.B. CO, an das andere Kohlenstoffatom des Aminoalkinbausteins gebunden sind.

Diese allgemeinen Aussagen werden hier für zwei isomere Cluster der Zusammensetzung $(^iPrP)Fe_3(CO)_9(MeCCNEt_2)$ (**2** und **3**) und einen Cluster der Zusammensetzung $(^iPrP)Fe_3(CO)_{10}(MeCCNEt_2)$ (**4**) durch spektroskopische und strukturanalytische Belege realisiert.

Einleitung

Über den Zusammenhang zwischen dem Elektronenhaushalt und der Struktur von Clustern hat man insbesondere seit den Arbeiten von Wade [1] und Mingos [2] recht detaillierte Vorstellungen. Im Rahmen der von Wade und Mingos formulierten Regeln ist für die Struktur, in der sich die Clusterbausteine anordnen, vor allem die Anzahl der im Cluster vorhandenen Gerüstelektronenpaare ausschlaggebend, wobei jeder Baustein eines Clusters eine bestimmte Anzahl von Elektronen zu dessen Gerüstelektronenhaushalt beisteuert.

Wir hatten nun zeigen können, daß NR_2 -Substituenten, die an das Gerüstkohlenstoffatom eines Clusters gebunden sind, durch π -Wechselwirkung ihres freien Elektronenpaares gegenüber dem Clustergerüst als Donatoren wirksam werden und unter Ausbildung einer C=N-Doppelbindung die effektive Gerüstelektronenzahl des Clusters erhöhen [3]. Diese erhöhte Gerüstelektronenzahl kommt durch eine, im Vergleich zu alkyl- oder aryl-substituierten Clustern analoger Zusammensetzung, geringere Geschlossenheit des Clustergerüsts zum Ausdruck [3]. Diese strukturellen Änderungen waren an einer Reihe von Clusterverbindungen beobachtet worden [4–7], die durch Umsetzung von Aminoalkinen mit Carbonylmetallclustern der 8. Nebengruppe erhalten worden waren; das hier entwickelte Bild gibt auch diesen Befunden [4–7] eine konsistente Deutung.

Bei Verbindungen, die einen an ein clusterständiges Phosphoratom gebundenen NR_2 -Substituenten tragen, wurde dieser Effekt nicht beobachtet: Bei den bisher bekannten phosphidoverbrückten Carbonyleisencustern mit phosphorständigem NEt_2 -Substituenten [8] kommt es nicht zur Erhöhung der effektiven Gerüstelektronenzahl durch konjugative Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar des Substituenten im Sinne einer P=N-Doppelbindung. Vielmehr weichen die Strukturen von Et_2NP -verbrückten Clustern nicht wesentlich ab von den Strukturen solcher Cluster, die, bei ansonsten gleicher Zusammensetzung, anstelle eines NR_2 -Restes einen Alkyl- bzw. Arylsubstituenten am Phosphor tragen [8].

Die Tendenz von NEt_2 -Substituenten, ihr freies Elektronenpaar durch Ausbildung einer Stickstoff-Element-Doppelbindung auf das betreffende Clustergerüst zu übertragen, hängt offenbar stark ab von dem Element, an das der Substituent gebunden ist: Für ein Element, das wie Phosphor keine besonders stabilen $p_\pi-p_\pi$ -Wechselwirkungen eingeht, wird dieser Effekt offenbar nicht beobachtet. Wir haben nun gefunden, daß dieser Effekt aber auch davon abhängt, ob die individuelle Bindungssituation des Elements, das den NR_2 -Rest trägt, die Bildung einer exocyclischen Doppelbindung zuläßt.

Ergebnisse

Durch Umsetzung von $(\mu_3\text{-}^1\text{PrP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (**1**) mit $\text{CH}_3\text{CCNEt}_2$ erhält man die Verbindungen **2**, **3** und **4** (siehe Schema 1).

Andere Derivative von **2** und **3** hatten wir bereits früher durch Umsetzung von Aminoalkinen mit $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (**1**) erhalten können [3]. Von Clustern, die man durch Umsetzung von **1** mit alkyl- oder arylsubstituierten Alkinen erhalten hatte (**2'** und **3'** in Schema 2) [9,10], lassen sich die durch Umsetzung mit Aminoalkinen erhaltenen Verbindungen des Typs **2** und **3** dadurch ableiten, daß sowohl in **2** als auch in **3** jeweils das Kohlenstoffatom, das den NEt_2 -Substituenten

Tabelle 1
Abstände (pm) und Winkel (Grad) von **2**^a

Fe(1)–Fe(2)	259,6(3)	Fe(1)–P–Fe(3)	114,4(1)
Fe(2)–Fe(3)	268,4(3)	P–Fe(1)–C(1)	79,7(1)
Fe(1)–P	219,1(2)	Fe(3)–C(2)–N	129,2(2)
Fe(2)–P	219,5(2)	Fe(3)–C(2)–C(1)	106,9(2)
Fe(3)–P	220,8(2)	C(1)–C(2)–N	123,8(3)
Fe(1)–C(1)	202,7(4)	C(2)–N–C(4)	122,9(3)
Fe(2)–C(1)	207,4(4)	C(2)–N–C(6)	124,7(3)
Fe(3)–C(2)	199,0(4)	C(4)N–C(6)	112,0(3)
C(1)–C(2)	145,9(5)		
C(2)–N	132,0(4)		

^a Standardabweichung in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalen in Klammern.

Gerüstelektronenzahl, solche Strukturen aus, die eine Bindung weniger aufweisen als diejenigen von analogen Verbindungen, die anstelle eines NEt_2 -Restes einen nicht konjugationsfähigen Substituenten tragen (Verbindungen des Typs **2'** and **3'** in Schema 2).

Struktur von **2**

Von Verbindung **2** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt, deren Ergebnisse den in Schema 1 skizzierten Bau von **2** belegen [11*] (Tabelle 1, Fig. 1).

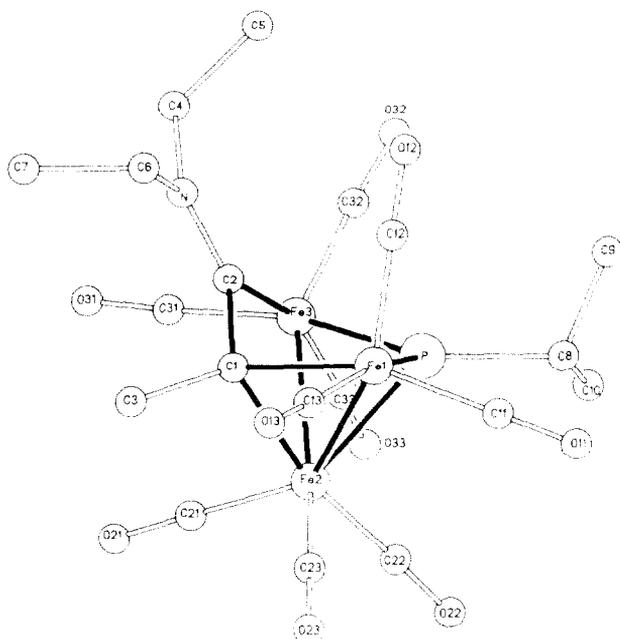


Fig. 1. Struktur von **2** [11].

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

Die Gerüststruktur von **2** weicht von derjenigen einer idealisierten pentagonalen Pyramide dahingehend ab, daß nur vier von fünf Ringgliedern, die die Basis einer solchen pentagonalen Pyramide bilden, in einer Ebene liegen. Das fünfte Ringglied (C(2)) ist deutlich aus der Ebene abgehoben (89.3 pm), die durch C(1), Fe(1), P und Fe(3) (mittlere Abweichung von der besten Ebene: 11 pm) aufge-spannt wird. Sowohl das Kohlenstoffatom C(2) als auch das Aminstickstoffatom sind streng planar koordiniert; zusammen mit dem Torsionswinkel Fe(3)–C(2)–N–C(4) von -0.3° führt dies dazu, daß die sechs Atome C(1), C(2), Fe(3), N, C(4) und C(6) in sehr guter Näherung in einer Ebene liegen (mittlere Abweichung von der idealen Ebene: 5 pm). Wie zuvor bereits angedeutet, lassen sich diese strukturellen Merkmale so verstehen, daß das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms durch π -Wechselwirkung in den Elektronenhaushalt des Clustergerüsts einbezogen wird. Die sterische Konsequenz für den Cluster ist, daß nicht eine—wie aufgrund der Anzahl und Art der Bausteine erwartete—*nido*- sondern eine *arachno*-Struktur gebildet wird.

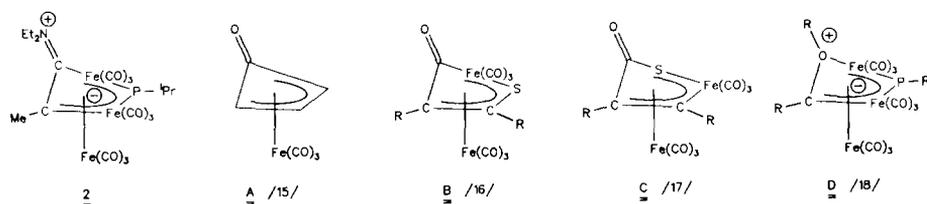
Im Rahmen eines Modells, in dem Cluster als Derivate metallorganischer π -Systeme gesehen werden [12,13], ergibt sich für **2** eine interessante Analogie: Der Ligand $(\text{CO})_3\text{Fe} \cdots \text{RP} \cdots \text{Fe}(\text{CO})_3 \cdots \text{CR}=\text{C}=\text{N}(\text{Et})_2$ kann im Rahmen des Isolobalkonzeptes [14] als Analogon zu Cyclopentadienon betrachtet werden. Eine solche Sichtweise würde voraussetzen, daß auch die Ringsubstituenten in der durch den koordinierten 4π -Liganden aufgespannten Ebene C(1)–Fe(1)–P–Fe(3) liegen. Diese Forderung wird annähernd erfüllt (Abweichung C(3): -43.8 , C(8): -16.4 pm). Es läßt sich so durch isolobale Analogie der Bezug von **2** zu einer Reihe von Komplexen herstellen, von denen einige ausgewählte Beispiele [15–18] in Schema 3 gezeigt sind.

Die Verbindung **4**

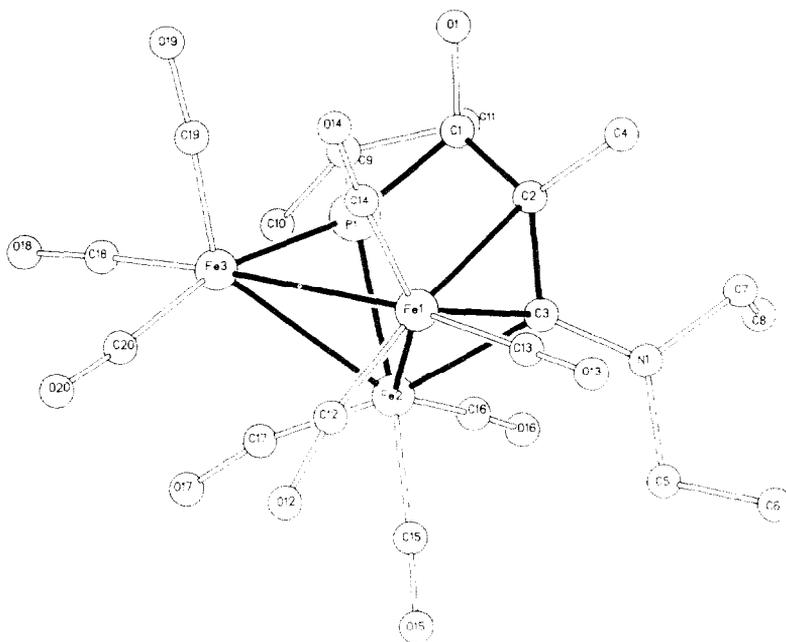
Figur 2 zeigt das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse von **4** [19*]. Ein wesentlicher Bestandteil des Gerüsts von **4** ist ein Dreieck, das von drei $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen aufgespannt wird; eine Kante dieses Dreiecks (Fe(2)–Fe(3)) wird von einem Phosphidliganden, PRR', überbrückt.

Die Bindung Fe(2)–P(1) wird ihrerseits durch einen dreigliedrigen organischen Liganden überbrückt, der aus der Alkineinheit des Aminoalkins (C(2) und C(3)) und einer zwischen Aminoalkin und Phosphor eingeschobenen CO-Gruppe (C(1)–O(1)) zusammengesetzt ist. C(2) und C(3) sind weiterhin an Fe(1) gebunden (siehe Tabelle 2).

Bei den bisher durch Reaktion von $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (**1**) mit Aminoalkinen erhaltenen Verbindungen [3] war als übergreifendes Prinzip stets gefunden wor-



Schema 3. Zu **2** strukturverwandte Verbindungen.

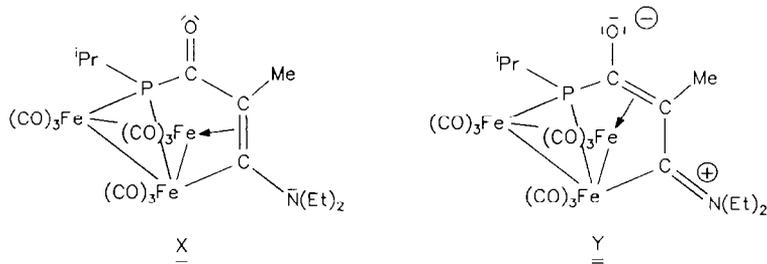
Fig. 2. Struktur von **4** [19].

den, daß das den Aminsubstituenten tragende Gerüstkohlenstoffatom immer streng planar koordiniert ist und wegen der π -Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms des Substituenten nur an zwei weitere Bausteine des Clustergerüsts direkt gebunden ist. Diese Regel wird durch Verbindung **4** dem Anschein nach durchbrochen: Das den NEt_2 -Substituenten tragende Kohlenstoffatom C(3) ist verzerrt tetraedrisch von vier Atomen umgeben, von denen drei (C(2), Fe(1), Fe(2)) Bestandteile des Clustergerüsts sind. Die Koordinationsgeometrie von C(2) und C(3) sowie die annähernd gleichen Bindungslängen Fe(1)–

Tabelle 2
Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von **4** [19]

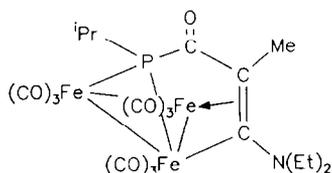
Fe(1)–Fe(2)	259,1(9)	259,0(9)	Fe(2)–C(3)–N	121,1(10)	124,8(9)
Fe(1)–Fe(3)	283,2(9)	282,8(9)	C(2)–C(3)–N	119,4(12)	115,9(12)
Fe(2)–Fe(3)	270,9(9)	271,4(9)	Fe(2)–C(3)–C(2)	117,6(9)	116,8(9)
Fe(2)–P	223,9(8)	220,3(8)	C(3)–N–C(7)	116,7(12)	125,5(12)
Fe(3)–P	218,0(8)	217,3(9)	C(3)–N–C(5)	122,1(12)	122,1(12)
Fe(1)–C(2)	215,5(15)	213,5(15)	C(5)–N–C(7)	119,5(12)	113,8(12)
Fe(1)–C(3)	202,8(15)	203,4(15)			
Fe(2)–C(3)	218,1(15)	217,8(15)			
P–C(1)	183,2(17)	183,1(17)			
C(1)–C(2)	142,7(21)	148,1(20)			
C(2)–C(3)	146,8(20)	147,8(29)			
C(3)–N	132,9(18)	133,8(19)			

“ Standardabweichung in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalen in Klammern; der jeweils zweite Zahlenwert bezieht sich auf die Daten des zweiten kristallographisch unabhängigen Moleküls im Kristall von **4**.



Schema 4. Mesomere Grenzformen von **4**.

C(2) und Fe(1)–C(3) (siehe Tabelle 2) lassen eine Beschreibung von **4** zu, bei der die Bindung zwischen C(2) und C(3) als eine an Fe(1) koordinierte Doppelbindung betrachtet wird:



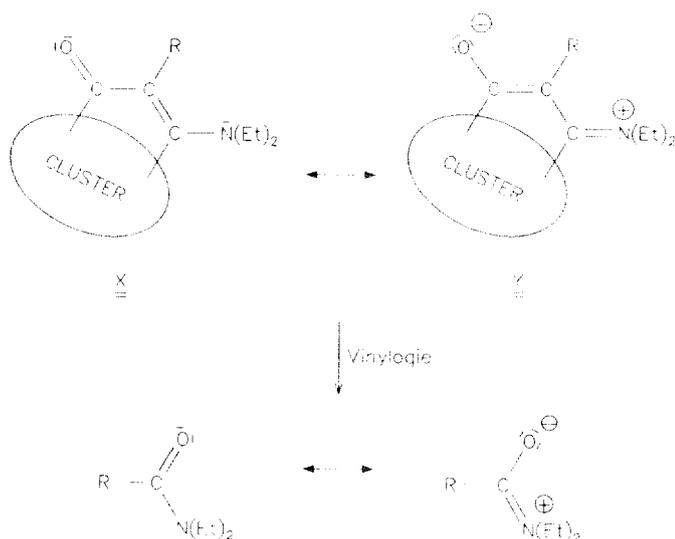
In dieser Sichtweise wird deutlich, daß der NEt_2 -Rest Bestandteil eines größeren konjugierten Systems ist, das sich von O(1) über C(1), C(2) und C(3) bis N(1) erstreckt. Für dieses konjugierte System sind nun zwei mesomere Grenzformen plausibel (siehe Schema 4).

Die in Schema 4 als **Y** bezeichnete Grenzform würde den Erwartungen insofern entsprechen, als hier das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms über eine $\text{N}=\text{C}$ -Doppelbindung auf das Clustergerüst übertragen ist.

Der Befund, daß jedoch die als **X** bezeichnete Grenzform die von der Natur offenbar bevorzugte Form darstellt, könnte möglicherweise durch sterische Zwänge der koordinierten $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung begründet sein. Ohne den direkten Beweis führen zu können, scheint uns jedoch eine plausible Erklärung diejenige zu sein, die darauf beruht, daß eine $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung der Grenzform **X** mit einer $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung der Grenzform **Y** konkurriert. Greift man sich den konjugationsfähigen Teil des Clusters in **X** und **Y** heraus, kann man das Problem mit Hilfe des Vinylogieprinzips auf die beiden mesomeren Grenzformen eines Säureamids zurückführen (Schema 5).

Vor dem Hintergrund der im Vergleich zu $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungen größeren Bindungsenthalpie von $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindungen [20] wird die Bevorzugung der Grenzform **X** aus dieser Sicht leicht verständlich. Daß, ähnlich wie bei Säureamiden, auch der Grenzform **Y** eine gewisse Bedeutung zukommt, kommt in den Bindungslängen des konjugierten Systems zum Ausdruck: Die $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung ist mit 125.4 pm aufgeweitet, die Längen der Bindungen C(1)–C(2) und C(2)–C(3) sind nahezu ausgeglichen und die Bindung C(3)–N(1) ist mit 132.9 pm deutlich kürzer als eine C–N-Einfachbindung.

Die eingangs ausgeführte Regel, nach der clusterständige Aminosubstituenten ihr freies Elektronenpaar zur Bildung einer $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung mit einem



Schema 5. Das Vinylogie-Prinzip für den organischen Teil in **4**.

Gerüstkohlenstoffatom zur Verfügung stellen, wird durch Verbindung **4** also nicht außer Kraft gesetzt. Vielmehr ist **4** ein ideales Beispiel, um die Grenzen der Gültigkeit dieser Regel aufzuzeigen.

Spektroskopie von **2**, **3** und **4**

Tabelle 3 bietet einen Überblick über die spektroskopischen Eigenschaften der neu synthetisierten Verbindungen. Die IR-Spektren von **2** und **3** im $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungsbereich entsprechen in ihrem Erscheinungsbild denjenigen der bereits bekannten Derivate von **2** und **3** [3].

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2–4** entsprechen ebenfalls den Erwartungen. Für die CH_3 -Gruppen der NEt_2 -Substituenten von **2** und **4** findet man jeweils zwei deutlich voneinander abgesetzte Triplets; im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** konnte eine Zuordnung dieser Signale nicht vorgenommen werden, da sie sich mit den Resonanzen der beiden diastereotopen CH_3 -Gruppen des phosphorständigen Isopropylrestes überlagern. Die Signale der vier diastereotopen Methylenprotonen der NEt_2 -Substituenten von **2–4** treten als Multipletts mit komplexer Struktur im Bereich zwischen 3.3 und 4.1 ppm auf.

Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Resonanzen von **3** und **4** sind wesentlich weniger stark zu tiefem Feld verschoben als diejenige von **2**. Dieser Effekt, der bereits früher beschrieben wurde [3], könnte darauf zurückzuführen sein, daß bei höherer Anzahl von direkt an das Phosphoratom gebundenen Metallatomen dem Abschirmungsterm stärkere paramagnetische Anteile beigemischt werden.

Die $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **2** und **4** entsprechen ebenfalls den Erwartungen. Bemerkenswert ist die zu tiefem Feld verschobene Lage der Resonanzen der aminsubstituierten Kohlenstoffatome. Mit 241.8 (**2**) bzw. 221.3 ppm (**4**) liegen diese Resonanzen in dem Bereich, der für Kohlenstoffatome von Aminocarbenkomplexen typisch ist [21,22]. Aufgrund der schnellen Zersetzung, der **3** in Lösung unterliegt, gelang es nicht, von **3** ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aufzunehmen.

Tabelle 3

Spektroskopische Daten von **2**, **3** und **4**

Verb.	IR ^a	¹ H-NMR ^b	³¹ P-NMR ^b	¹³ C-NMR ^b
2	2059w, 2030vs, 2002s, 1994s, 1984m, 1968m, 1961s	1.22 (T, 3H, ³ J(HH) 7.1), 1.33 (T, 3H, ³ J(HH) 7.2), 1.62 (DD, 3H, ³ J(HH) 6.8, ³ J(PH) 18.1), 1.64 (DD, 3H, ³ J(HH) 7.1, ³ J(PH) 18.4), 2.28 (D, 3H, ⁴ J(PH) 2.6), 3.3–4.1 (M, 5H)	480.4 (S)	12.5 (S), 13.6 (S), 23.3 (S), 24.6 (S), 36.9 (D, ¹ J(PC) = 12.4), 41.9 (D, ³ J(PC) 6.1), 47.9 (S), 48.9 (S), 114.8 (D, ² J(PC) 18.6), 209.6 (D, ² J(PC) 18.9), 209.8 (D, ² J(PC) 14.2), 212.5 (D, ² J(PC) 8), 213.0 (S), 241.8 (D, ² J(PC) 8.4)
3	2062s, 2030w, 2012vs, 2005vs, 1999sh, 1992s, 1969w, 1959w, 1936vw, 1892vw	1.3–1.6 (M, 12H), 1.83 (D, 3H, ² J(PH) = 10.7), 2.10 (M, 1H), 3.5–3.9 (M, 4H)	156.0 (S)	
4	2066s, 2018vs, 1999m, 1975w, 1963vw	1.27 (T, 3H, ³ J(HH) = 7.2), 1.41 (T, 3H, ³ J(HH) = 7.2), 1.45 (DD, 6H, ³ J(PH) = 17.7, ³ J(HH) = 7.2), 1.96 (S, 3H), 2.34 (M, 1H), 3.40 (M, 2H), 3.59 (M, 2H)	214.7 (S)	11.3 (S), 12.8 (S), 20.1 (S), 20.9 (S), 23.8 (D, ³ J(PC) 6), 32.9 (D, ¹ J(PC) 10), 50.0 (S), 52.5 (S), 209.8 (S), 211.7 (S), 212.4 (S), 221.3 (S)

^a IR-Spektren (cm⁻¹) in Pentan, ^b NMR-Spektren (δ (ppm); *J* (Hz)) in CDCl₃, 296 K; ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren mit {¹H}-Breitbandentkopplung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas in frisch absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie eingesetzte Kieselgel (70–230 mesh) wurde fünf Tage bei 10⁻² mbar bei Raumtemperatur entgast und anschließend mit Stickstoff beladen.

IR-Spektren: Bruker IFS 66; CaF₂-Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 8230, SS 300 Datensystem, Direkteinlaßsystem, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 200°C. NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard: ¹H: TMS intern; ³¹P: P(OMe)₃, δ = 139 ppm; ¹³C: CDCl₃, δ = 77 ppm). CHN-Analysen: Analysator CHN-O-Rapid der Firma Heraeus.

Verwendete Abkürzungen: IR: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter; NMR: S = Singulett, D = Dublett, T = Triplett, DD = Dublett von Dublett, M = Multiplett, br = breit.

Die Verbindungen **1** wurden nach Lit. Zit. 23, die eingesetzten Aminoalkine wurden nach Lit. Zit. 24 dargestellt.

Darstellung von **2**, **3** und **4**

522 mg (1 mmol) ¹PrPF₃(CO)₁₀ (**1**) werden mit 222 mg (2 mmol) MeCCNet₂ in 150 ml CH₂Cl₂ bei 40°C 4 h lang gerührt. Nach Zugabe von 2 g silanisierendem

Tabelle 4
Charakterisierung von **2–4**

Chromatographie- Eluens (Pentan/CH ₂ Cl ₂)	Ausbeute (mg (%))	Analysendaten (gef. (ber.) (%))			Schmelzpunkt (°C) ^a
		C	H	N	
2 5/1	60	37,73	3,43	2,47	135
	(10)	(37,77)	(3,33)	(2,32)	
3 2/1	80	40,11	2,36	1,95	152 ^b
	(13)	(40,37)	(2,58)	(2,24)	
4 1/10	130	38,10	3,33	2,48	148 ^b
	(22)	(37,96)	(3,19)	(2,21)	

^a Unkorrigierte Werte. ^b Zersetzung.

Kieselgel wird das Lösungsmittel am Hochvakuum abkondensiert. Das so beladene Trägermaterial wird auf eine Kieselgelsäule aufgebracht (Säulendimension 1,5 × 40 cm, n-Pentan) und bei -25°C chromatographiert. Zuerst wird nicht umgesetztes Edukt (200 mg, 0,39 mmol) eluiert. Mit steigender Polarität des Lösungsmittelgemischs wird zuerst eine rote Zone, die **2** enthält, danach werden zwei grüne Zonen eluiert, die die Verbindungen **3** und **4** enthalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Pentan fallen **2–4** in Form analysenreiner roter (**2**) bzw. dunkelgrüner (**3**, **4**) Kristalle an (Chromatographie-Eluens, Ausbeuten und Analysendaten sind in Tabelle 4 zusammengefaßt).

Massenspektren (*m/e* (rel. Int. in %))

2: Fe₃C₁₉H₂₀O₉NP; *M*⁺: 605 (7); *M*⁻ - *n*CO (*n* = 1–9): 577 (38), 549 (35), 521 (37), 493 (72), 465 (32), 437 (100), 409 (48), 381 (10), 353 (19); Fe₃P(Et₂NC₂Me)H⁻: 311 (82); Fe₃P(C₂Me)⁺: 238 (34); Fe₃PC₂H⁺: 224 (16); Fe₃P⁺: 199 (59); Fe₂P⁻: 143 (4); Fe₂⁺: 112 (7);

3: Fe₃C₁₉H₂₀O₉PN; *M*⁺: 605 (5); *M*⁻ - *n*CO (*n* = 1–9): 577 (32), 549 (40), 521 (42), 493 (56), 465 (78), 437 (100), 409 (66), 381 (13), 353 (26); Fe₃P(MeC₂NEt₂)H⁻: 311 (96); Fe₃P(C₂Me)⁺: 238 (34); Fe₃P⁺: 199 (94);

4: Fe₃C₂₀H₂₀O₁₀PN; *M*⁺: 633 (1); *M*⁻ - *n*CO (*n* = 1–10): 605 (5), 577 (14), 549 (25), 521 (46), 493 (60), 465 (25), 437 (55), 409 (100), 381 (41), 353 (70); Fe₃P(MeC₂NEt₂)H⁻: 311 (20); Fe₃P⁻: 199 (64);

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. B.E. und J.C.D. danken dem DAAD bzw. der ANRT für die Gewährung eines PROCOPÉ-Stipendiums. Frau S. Fiedler und Herrn S. Pitter danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

Literatur und Bemerkungen

- 1 K. Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 18 (1976) 1.
- 2 D.M.P. Mingos und R.L. Johnston, Structure and Bonding, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987.

- 3 B. Eber, G. Huttner, Chr. Emmerich, J.C. Daran, B. Heim, Y. Jeannin, J. Organomet. Chem., 419 (1991) 43.
- 4 V. Crocq, J.C. Daran, Y. Jeannin, B. Eber und G. Huttner, Organometallics, 10 (1991) 448.
- 5 E. Cabrera, J.C. Daran und Y. Jeannin, Organometallics 8 (1989) 1811.
- 6 R.D. Adams, G. Chen, J.T. Tanner und J. Yin, Organometallics 9 (1990) 595.
- 7 R.D. Adams, G. Chen, J.T. Tanner und J. Yin, Organometallics 9 (1990) 1240.
- 8 K. Knoll, G. Huttner und K. Evertz, J. Organomet. Chem. 333 (1987) 97.
- 9 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, J. Organomet. Chem., 327 (1987) 379.
- 10 K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem., 312 (1986) C57.
- 11 2: $C_{16}H_{20}O_9NPF_3$; monoklin; Raumgruppe (Nr.) $C2/c$ (15); a 3140.7(31), b 1082.8(6), c 1482.9(9) pm; β 103.92(7)°; V 4894×10^6 pm³; $Z = 8$; T 213 K; 2θ -Bereich: $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$; scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$): $2.3 < \dot{\omega} < 29.3$; 3240 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$); $R_1 = 0.0315$, $R_2 = 0.0294$.
- 12 K. Knoll, G. Huttner und Th. Fässler, J. Organomet. Chem., 332 (1987) 309.
- 13 B. Eber, D. Buchholz, G. Huttner, Th. Fässler, W. Imhof, M. Fritz, J.C. Jochims, J.C. Daran und Y. Jeannin, J. Organomet. Chem., 401 (1991) 49.
- 14 R. Hoffmann, Angew. Chem., 94 (1982) 725; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21 (1982) 711.
- 15 K. Hoffmann und E. Weiss, J. Organomet. Chem., 128 (1977) 237.
- 16 Th. Fässler, G. Huttner, D. Günauer, S. Fiedler und B. Eber, J. Organomet. Chem., 381 (1990) 409.
- 17 Th. Fässler und G. Huttner, J. Organomet. Chem., 381 (1990) 391.
- 18 D. Buchholz, G. Huttner und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem., 381 (1990) 97.
- 19 4: $C_{20}H_{20}O_{10}NPF_3$; orthorhombisch, Raumgruppe (Nr.) $Pna2_1$ (33); a 1838.5(16), b 934.6(29), c 2965.6(7) pm; V 5095.68×10^6 pm³; $Z = 8$; T 296 K; 2θ -Bereich: $2^\circ < 2\theta < 45^\circ$; scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$): $2.3 < \dot{\omega} < 29.3$; 2749 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$); $R_1 = 0.0529$; $R_2 = 0.0474$.
- Zwischen den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen von **4** in der Raumgruppe $Pna2_1$ besteht eine relativ strenge pseudosymmetrische Korrelation, die jedoch durch die Wahl einer anderen Raumgruppe (z.B. $Pnam$ (Nr. 62)) nicht in eine echte Symmetriekorrelation übergeführt werden kann. Demnach und auch auf der Basis der erfolgreichen Verfeinerung erscheint die Wahl der Raumgruppe $Pna2_1$ richtig.
- Die Messungen erfolgten auf einem Siemens (Nicolet Syntex) R3m/V Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator; Lösung und Verfeinerung SHELXTL PLUS [25]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55595, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 20 W.J. Moore und D.O. Hummel, Physikalische Chemie, 3. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 1983.
- 21 B. Eber, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, J. Organomet. Chem., 402 (1991) 221.
- 22 B. Eber, G. Huttner, D. Günauer, W. Imhof und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem., 414 (1991) 361.
- 23 H. Lang, G. Huttner und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem., 282 (1985) 23.
- 24 V. Crocq, Dissertation, Université Pierre et Marie Curie, Paris 1989; J. Ficini und C. Barbara, Bull. Soc. Chim. Fr., (1965) 2787.
- 25 G.M. Sheldrick, SHELXTL PLUS, Göttingen 1988.