

JOM 23024

Übergangsmetall-substituierte Diphosphene

XXX *. η^1 - und η^2 -Komplexe der Metallodiphosphene
 $(\eta^5\text{-L})(\text{CO})_2\text{Fe-P=P-Mes}^*$ ($\text{L} = \text{C}_5\text{Me}_5, \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}, \text{C}_5\text{Me}_4^{\text{n}}\text{Bu},$
 $1,3\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$; $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$). Röntgenstrukturanalyse
 von $\text{Pt}\{\eta^2\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})(\text{CO})_2\text{Fe-P=P-Mes}^*]\}(\text{PPh}_3)_2$

Lothar Weber, Iris Schumann, Hans-Georg Stammler und Beate Neumann

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstrasse 25, W-4800 Bielefeld 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 26. Mai 1992)

Abstract

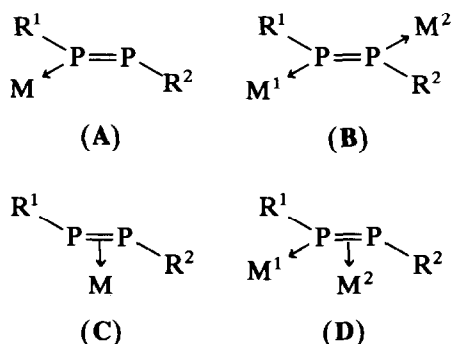
The metallodiphosphenes $(\eta^5\text{-L})(\text{CO})_2\text{Fe-P=P-Mes}^*$ ($\text{L} = \text{C}_5\text{Me}_5, \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}, \text{C}_5\text{Me}_4^{\text{n}}\text{Bu}, 1,3\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$; $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) are reacted with $(Z\text{-cyclooctene})\text{Cr}(\text{CO})_5$ to afford $(\eta^5\text{-L})(\text{CO})_2\text{Fe-P}[\text{Cr}(\text{CO})_5]\text{-P-Mes}^*$ with η^1 -coordination. In contrast, the treatment of the metallodiphosphenes with $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ gives the η^2 -coordinated compounds $\text{Pt}\{\eta^2\text{-}[(\eta^5\text{-L})(\text{CO})_2\text{Fe-P=P-Mes}^*]\}(\text{Ph}_3\text{P})_2$. The molecular structure of $\text{Pt}\{\eta^2\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})(\text{CO})_2\text{Fe-P=P-Mes}^*]\}(\text{Ph}_3\text{P})_2$ is determined by an X-ray diffraction study.

Zusammenfassung

Die Metallodiphosphene $(\eta^5\text{-L})(\text{CO})_2\text{Fe-P=P-Mes}^*$ ($\text{L} = \text{C}_5\text{Me}_5, \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}, \text{C}_5\text{Me}_4^{\text{n}}\text{Bu}, 1,3\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$; $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) reagieren mit $(Z\text{-Cyclooctene})\text{Cr}(\text{CO})_5$ zu den Komplexen $(\eta^5\text{-L})(\text{CO})_2\text{Fe-P}[\text{Cr}(\text{CO})_5]\text{-P-Mes}^*$ mit η^1 -Diphosphenliganden. Im Gegensatz hierzu werden bei der Umsetzung der Metallodiphosphene mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ η^2 -Komplexe des Typs $\text{Pt}\{\eta^2\text{-}[(\eta^5\text{-L})(\text{CO})_2\text{Fe-P=P-Mes}^*]\}(\text{Ph}_3\text{P})_2$ erhalten. Die Molekülstruktur von $\text{Pt}\{\eta^2\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})(\text{CO})_2\text{Fe-P=P-Mes}^*]\}(\text{Ph}_3\text{P})_2$ wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

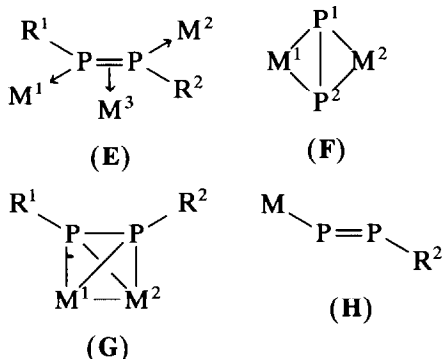
1. Einleitung

Diphosphene sind vielseitige Liganden und werden in ihren Komplexen in mindestens sieben verschiedenen Koordinationsmoden angetroffen (A–G)² [2,3].

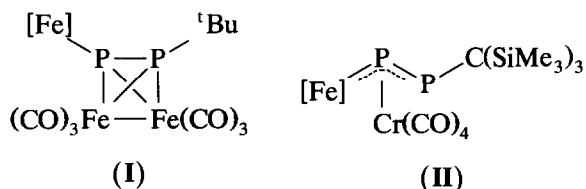


Correspondence to: Prof. Dr. L. Weber.

* XXIX. Mitteilung, siehe Lit. 1.



Wir haben uns in den letzten Jahren für Synthese, Struktur und chemische Reaktivität von Übergangsmetall-substituierten Diphosphenen (Metallodiphosphene, Diphosphenylkomplexe) vom Typ **H** interessiert [3]. Aufgrund mehrerer Donorzentren sind solche Spezies interessante Liganden. In Analogie zum Komplexotyp **A** mit η^1 -Liganden werden $M(CO)_n$ -Fragmente ($M = Ni, n = 3; Fe, n = 4; Cr, n = 5$) von den Diphosphenylkomplexen ($\eta^5-C_5R'_5)(CO)(L)M-P=P-Aryl$ ($R = Me, L = CO, M = Fe, Ru, Os; Aryl = 2,4,6-tBu_3C_6H_2 (= Mes^*)$ [4–6]; $R' = Me, L = NO, M = Mn, Re, Aryl = Mes^*$ [7]; $R' = Me, L = CO, M = Fe, Aryl = 2,4,6(CF_3)_3C_6H_2; 2,6(CF_3)_2C_6H_3; R' = H, L = PPh_3, M = Fe, Aryl = Mes^*$; $2,4,6(CF_3)_3C_6H_2, 2,6(CF_3)_2C_6H_3$ [8] über das metallierte Phosphorzentrum η^1 -gebunden. Mit Komplex **I** existiert ein Tetrahedrancluster (Typ **G**) des in freiem Zustand nicht existenzfähigen Metallodiphosphen ($\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2-Fe-P=P-tBu$ [9].



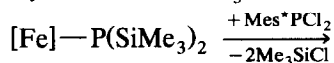
Bedingt durch die große Raumerfüllung des Organosubstituenten $C(SiMe_3)_3$ in $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2-Fe-P=P-C(SiMe_3)_3$ bildet dieses Metallodiphosphen mit Carbonylchrom-Fragmenten keine η^1 -Komplexe vom Typ **A**, sondern die Verbindung **II** mit dem neuartigen η^3 -1-Ferra-2,3-diphosphaallyl-Liganden [10]. Eine solche Koordinationsweise war von Diphosphenen bislang unbekannt. Nach dem Wade-Mingos-Regeln kann **II** auch als "Butterfly-Molekül" (*arachno*-Cluster) mit 42 VE verstanden werden.

Ziel dieser Arbeit war es nun, das Koordinationsverhalten von Metallodiphosphenen in Abhängigkeit von der Raumerfüllung des Ringliganden am Eisen gegenüber $(Z-Cycloocten)Cr(CO)_5$ und $(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)$ zu studieren.

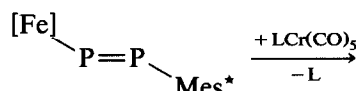
2. Ergebnisse

2.1. Diphosphenyleisen-Komplexe als η^1 -Liganden

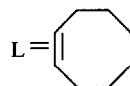
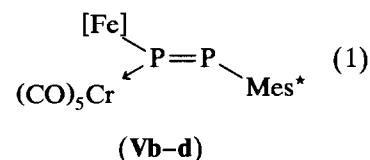
Zur Synthese der $(CO)_5Cr$ -Komplexe **V** werden die Diphosphenylkomplexe **IV** zunächst aus den entsprechenden Disilylphosphido-eisen-Komplexen **III** und 2,4,6- $tBu_3C_6H_2PCl_2 (= Mes^*PCl_2)$ [11] erzeugt und anschließend *in situ* mit äquimolaren Mengen von $(Z-Cycloocten)Cr(CO)_5$ [12] umgesetzt.



(IIIb-d)



(IVb-d)



Die Verbindungen **Vb-d** werden als dunkelrote, diamagnetische Feststoffe erhalten, die sich gut in THF, Diethylether und Benzol lösen. **Vc** ist im Gegensatz zu **Vb** und **Vd** auch in *n*-Pentan mäßig löslich. In Substanz sind die $Cr(CO)_5$ -Komplexe an der Luft für kurze Zeit stabil.

Als Vergleichssubstanz für die Diskussion der spektroskopischen Daten wird der schon bekannte Komplex $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2FeP[Cr(CO)_5]P-Mes^*$ (**Va**) [7] herangezogen. In den $^{31}P\{^1H\}$ NMR Spektren von **Va-d** finden sich zwei Dubletts in dem für unsymmetrische Diphosphene und ihre η^1 -Komplexe charakteristischen Tieffeldbereich (δ 597.5 bis 565.7) mit sehr großen Kopplungskonstanten $^1J(PP)$ (589–595 Hz) (Tabelle 1). Die Resonanzen für die metallierten Phosphoratome

TABELLE 1. $^{31}P\{^1H\}$ NMR-Daten von **IVa-d** und **Va-d** in THF ^a

Verb.	PFe	P-Mes*	$^1J(PP)$	Lit.
IVa	717.8	551.3	595	3,6
IVb	719.7	553.4	596	25
IVc	719.6	553.7	597	25
IVd	678.1	559.1	598	25
Va	595.9	570.9	595	7
Vb	597.6	573.1	595	Diese Arbeit
Vc	597.5	572.9	594	Diese Arbeit
Vd	574.8	565.7	589	Diese Arbeit

^a δ in ppm, J in Hz.

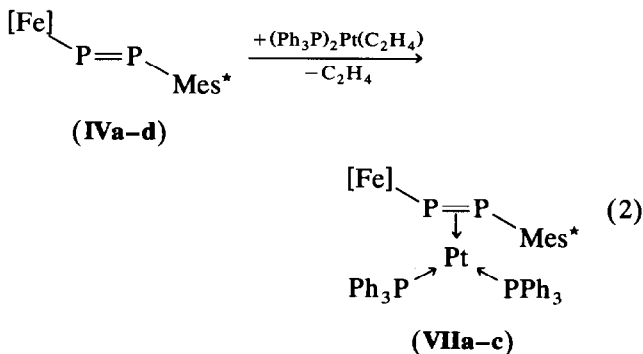
erfahren bei der Komplexbildung Hochfeldverschiebungen von $\delta(^{31}\text{P}) = -103.3$ bis -122.7 ppm, während die arylierten Phosphorkerne geringfügig entschirmt werden ($\delta(^{31}\text{P}) = +6.6$ bis $+19.6$ ppm). Die Kopplungskonstanten $^1J(\text{PP})$ werden durch die Adduktbildung kaum beeinflusst. Diese Befunde legen nahe, daß ähnlich wie in **Va** auch in **Vb–d** die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ Gruppe an das metallierte Phosphoratom der Diphosphenylkomplexe **IVb–d** gebunden ist.

In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren von **Vb–d** absorbieren die am Eisen gebundenen Carbonylliganden bei 214.4 bis 214.9 ppm und sind damit im Vergleich mit **IVb–d** geringfügig zu höherem Feld verschoben ($\delta = -1.6$ bis -2.3 ppm). Dieser Effekt wird dadurch verständlich, daß der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rest Elektronendichte vom Diphosphenylgerüst abzieht und damit die Rückbindung vom Fe-Atom zu den CO-Liganden schwächt.

Die Verbindungen **Vb–d** zeigen in den IR-Spektren (Pentan-Lösung) jeweils mehr $\nu(\text{CO})$ Banden als für eine ungestörte C_{4v} -Symmetrie des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragments zu erwarten wäre. Der starke Elektronenzug der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Einheit wird durch den Spektrenvergleich mit den freien Diphosphenylkomplexen **IVb–d** deutlich. Die beiden Banden der CO-Valenzschwingungen des $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Bausteins werden um $11\text{--}17\text{ cm}^{-1}$ kurzweilig verschoben. In **Vb–d** ist das σ -Donor/ π -Akzeptorverhalten der Diphosphenylkomplexe **IVb–d** gegenüber $\text{Cr}(\text{CO})_5$ etwas stärker ausgeprägt als das der Diphosphene $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-P-P-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-P}[\text{Cr}(\text{CO})_5]\text{-P-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ [$\nu(\text{CO})\text{ cm}^{-1}$, CH_2Cl_2 -Lösung: 2062m, 1958vs, 1953Sch, 1943s] [13] und Mes-P-P-Mes^* in $\text{Mes}^*\text{-P}[\text{Cr}(\text{CO})_5]\text{Mes}$ [$\nu(\text{CO})\text{ cm}^{-1}$, KBr: 2060s, 1990, 1950vs, 1940s] [14].

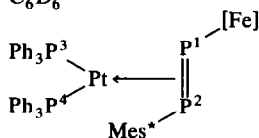
2.2. Diphosphenyleisen-Komplexe als η^2 -Liganden

Die Darstellung der η^2 -Diphosphenylkomplexe **VIIa–d** gelingt durch die Reaktion von **IVa–d** mit der äquimolaren Menge von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ [15] in THF bei Raumtemperatur (Gl. (2)).



Die Verbindungen **VIIa–c** werden aus Ether als mikrokristalline, schwarz-violette, diamagnetische Fest-

TABELLE 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **VIIa–d** in C_6D_6 ^a



Verb.	P-Atom	$\delta(^{31}\text{P})$	$^1J(\text{PP})$	$^1J(\text{PtP})$	$^2J(\text{PP})$	$\delta(^{195}\text{Pt})$
VIIa	1	128.5	439	255	(1,3)2	-2283
	2	71.5	439	176	(2,4)4	
	3	27.8		3290	(3,4)6	
	4	27.2		3119	(1,4)26 (2,3)29	
VIIb	1	125.7	440	250	(1,3)3	-2280
	2	72.3	440	174	(2,4)4	
	3	27.9		3283	(3,4)6	
	4	27.2		3117	(1,4)26 (2,3)29	
VIIc	1	126.2	439	252	(1,3)3	-2282
	2	72.0	439	174	(2,4)5	
	3	27.8		3284	(3,4)6	
	4	27.2		3112	(1,4)26 (2,3)29	
VIIId	1	93.4	428	152	(3,4)5	
	2	63.7	428	222	(2,4)7	
	3	26.7		3254	(1,4)15	
	4	27.4		3106	(2,3)39	

^a δ in ppm, J in Hz.

stoffe gewonnen. **VIIId** ist schwarz-grün. Die oxidations- und hydrolyseempfindlichen π -Komplexe lösen sich sehr gut in Benzol, Ether und THF während sie in n-Pentan nur mäßig löslich sind.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren von **VIIa–d** sind 1. Ordnung und liefern die Kopplungskonstanten aller Phosphorkerne untereinander. Unter der Annahme, daß die $^1J(\text{PP})$ -Kopplung im unsymmetrischen Diphosphenylliganden deutlich größer (428–440 Hz) als die $^2J(\text{PPtP})$ Kopplungen ist und daß bei letzteren $\text{trans } ^2J(\text{PP}) > \text{cis } ^2J(\text{PP})$ ist [16] lassen sich alle ^{31}P -NMR-Signale eindeutig zuordnen (Tabelle 2). Die Phosphorkerne des Diphosphenylliganden erfahren durch die η^2 -Koordinierung kräftige Hochfeldverschiebungen wobei die der Fe-substituierten Phosphoratome mit $\delta = -584.7$ bis -594.0 ppm stärker ausfallen als jene der arylierten Phosphorkerne ($\delta = -479.8$ bis -495.4 ppm). Dieser Befund spiegelt den intensiveren Kontakt des metallierten Phosphors mit dem Platin wieder. Bei der Komplexbildung wird die Kopplungskonstante von $^1J(\text{PP})$ von $596 (\pm 2)$ Hz in **IV** um $156\text{--}170$ Hz erniedrigt. Vergleichbar damit ist die Koordination vom $\text{Cp}^*\text{P}=\text{PMes}^*$ an den $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}$ -Baustein, wobei die 1J -Kopplungskonstante zwischen den Phosphoratomen des Diphosphenes von 584 auf 434 Hz sinkt [17]. In $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-}^t\text{Bu-P}=\text{P-SiMe}_3)$

dagegen wird $^1J(\text{PP}) = 351$ Hz gemessen [18]. Die aus den Satellitenbanden direkt erhältlichen Kopplungskonstanten liegen für die PPh_3 -Liganden mit 3098 bis 3290 Hz im Erwartungsbereich von $^1J(\text{PtP})$ -Kopplungen, der sich von 2000–4000 Hz erstreckt [16]. Hierbei ist $^1J(\text{PtP}(4))$ um 148–172 Hz kleiner als $^1J(\text{PtP}(3))$, was wir mit dem stärkeren *trans*-Effekt des Eisen-substituierten P-Atoms im Diphosphen erklären. Im Einklang damit ist $^1J(\text{PtP}(1))$ in **VIIa–c** signifikant größer als $^1J(\text{PtP}(2))$, was unter anderem auch durch einen kürzeren Bindungsabstand Pt–P(1) relativ zu Pt–P(2) belegt wird (siehe unten). Im Vergleich zu den Kopplungen zwischen dem Pt-Kern und den Phosphanliganden ist die Kopplung zum Diphosphen um eine Zehnerpotenz schwächer, was auf einen geringen s-Anteil in der PtP-Bindung zum Diphosphen hindeutet.

In den IR-Spektren von **VIIa–d** (Pentan-Lösung) werden die $\nu(\text{CO})$ -Banden der $\text{Fe}(\text{CO})_2$ Gruppe um 24–35 cm^{-1} langwellig verschoben. Dies deutet darauf hin, daß zusätzliche Elektronendichte vom $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ -Fragment auf den Diphosphenylliganden übertragen wird und dieser sich damit als kräftiger π -Akzeptor ausweist.

2.3. Röntgenstrukturanalyse von **VIIb**

Zur zweifelsfreien Charakterisierung der Bindungsverhältnisse in den hier vorgestellten η^2 -Diphosphen-Platinkomplexen wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **VIIb** durchgeführt. Einkristalle dieser Verbindung wurden aus Pentan/Ether-Gemischen bei -30°C gezüchtet. Ein Kristall mit den ungefähren Dimensionen von $0.20 \times 0.25 \times 0.4$ mm wurde bei 193 K auf

TABELLE 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Isotrope Auslenkungskoeffizienten ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	x	y	z	U_{eq}^a	Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Pt(1)	2092(1)	389(1)	3263(1)	26(1)	C(31)	3673(4)	756(5)	1782(5)	39(4)
Fe(1)	2974(1)	–1676(1)	3671(1)	31(1)	C(32)	544(3)	674(3)	4721(5)	75(6)
P(1)	2847(1)	–424(2)	4188(2)	29(1)	C(33)	284	1285	5064	77(6)
P(2)	3192(1)	320(1)	3380(2)	28(1)	C(34)	443	2048	4934	53(5)
P(3)	1258(1)	32(2)	3720(2)	37(1)	C(35)	860	2200	4461	48(5)
P(4)	1682(1)	1264(2)	2182(2)	34(1)	C(36)	1120	1589	4118	38(4)
O(1)	1673(3)	–2156(5)	3102(5)	64(4)	C(37)	961	827	4248	40(4)
O(2)	2919(4)	–1215(4)	1952(4)	61(4)	C(38)	676(3)	–828(4)	2323(5)	65(6)
C(1)	3150(3)	–2660(4)	4472(5)	39(4)	C(39)	172	–1127	1685	107(8)
C(2)	3478	–2022	4940	36(4)	C(40)	–441	–920	1653	123(9)
C(3)	3914	–1751	4520	34(4)	C(41)	–549	–414	2259	101(7)
C(4)	3855	–2221	3791	35(4)	C(42)	–45	–115	2896	73(6)
C(5)	3383	–2783	3762	32(4)	C(43)	568	–323	2928	51(4)
C(6)	2694(5)	–3160(6)	4760(7)	58(5)	C(44)	1151(3)	–1427(4)	4488(4)	52(5)
C(7)	3433(5)	–1714(6)	5770(6)	51(5)	C(45)	1277	–1932	5180	59(6)
C(8)	4400(5)	–1144(5)	4840(6)	44(4)	C(46)	1667	–1697	5968	62(6)
C(9)	4271(5)	–2160(6)	3204(6)	53(5)	C(47)	1929	–957	6064	60(5)
C(10)	3185(5)	–3426(6)	3114(7)	56(5)	C(48)	1803	–452	5373	48(4)
C(11)	3574(5)	–4152(6)	3381(8)	78(6)	C(49)	1414	–687	4584	41(4)
C(12)	2176(5)	–1931(5)	3333(7)	46(5)	C(50)	2035(3)	1491(3)	657(4)	55(5)
C(13)	2943(5)	–1360(6)	2642(7)	39(4)	C(51)	2169	1218	–72	55(5)
C(14)	3703(4)	1179(5)	3818(5)	23(3)	C(52)	2166	423	–229	65(5)
C(15)	3731(4)	1684(5)	4529(5)	21(3)	C(53)	2029	–98	344	64(5)
C(16)	4036(4)	2401(5)	4559(6)	32(4)	C(54)	1895	176	1073	44(4)
C(17)	4318(4)	2660(5)	3968(6)	29(4)	C(55)	1898	970	1230	34(4)
C(18)	4348(4)	2137(5)	3335(6)	28(3)	C(56)	481(3)	886(4)	1097(4)	58(5)
C(19)	4071(4)	1396(5)	3249(5)	25(3)	C(57)	–173	928	823	65(5)
C(20)	3487(4)	1485(5)	5301(5)	26(3)	C(58)	–489	1448	1206	69(6)
C(21)	3671(5)	2092(5)	6025(5)	44(4)	C(59)	–151	1926	1863	65(6)
C(22)	3801(4)	728(5)	5704(5)	39(4)	C(60)	503	1884	2138	47(5)
C(23)	2776(4)	1453(5)	5061(5)	35(4)	C(61)	819	1364	1755	36(4)
C(24)	4616(5)	3469(6)	4006(6)	37(4)	C(62)	1596(3)	2864(4)	1800(3)	57(5)
C(25)	4475(6)	3984(6)	4682(7)	77(6)	C(63)	1811	3626	1911	66(6)
C(26)	4376(5)	3874(6)	3159(7)	63(6)	C(64)	2362	3804	2543	52(5)
C(27)	5323(5)	3393(7)	4193(8)	77(6)	C(65)	2699	3219	3064	49(5)
C(28)	4230(4)	849(5)	2582(6)	30(4)	C(66)	2484	2456	2954	41(4)
C(29)	4766(5)	1195(6)	2259(6)	45(4)	C(67)	1932	2279	2322	36(4)
C(30)	4482(4)	71(5)	2965(5)	36(4)					

^a Äquivalente Isotrope U definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_i Tensors.

TABELLE 4. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von VIIb

Pt(1)–P(1)	2.374(2)	Pt(1)–P(2)	2.400(3)
Pt(1)–P(3)	2.276(3)	Pt(1)–P(4)	2.310(2)
Fe(1)–P(1)	2.368(3)	Fe(1)–C(1)	2.116(7)
Fe(1)–C(2)	2.149(7)	Fe(1)–C(3)	2.159(6)
Fe(1)–C(4)	2.132(7)	Fe(1)–C(5)	2.105(6)
Fe(1)–C(12)	1.755(11)	Fe(1)–C(13)	1.756(11)
P(1)–P(2)	2.140(4)	P(2)–C(14)	1.881(8)
P(3)–C(37)	1.843(8)	P(3)–C(43)	1.810(7)
P(3)–C(49)	1.841(7)	P(4)–C(55)	1.833(8)
P(4)–C(61)	1.854(7)	P(4)–C(67)	1.832(8)
O(1)–C(12)	1.143(13)	O(2)–C(13)	1.146(13)
P(1)–Pt(1)–P(2)	53.3(1)	P(1)–Pt(1)–P(3)	97.0(1)
P(2)–Pt(1)–P(3)	150.2(1)	P(1)–Pt(1)–P(4)	158.4(1)
P(2)–Pt(1)–P(4)	105.2(1)	P(3)–Pt(1)–P(4)	104.5(1)
Pt(1)–P(1)–Fe(1)	116.4(1)	P(1)–Fe(1)–C(12)	97.5(3)
Fe(1)–P(1)–P(2)	103.0(1)	P(1)–Fe(1)–C(13)	94.9(3)
Pt(1)–P(2)–C(14)	118.8(3)	C(12)–Fe(1)–C(13)	91.0(5)
Fe(1)–C(13)–O(2)	174.5(9)	Pt(1)–P(1)–P(2)	64.0(1)
		Pt(1)–P(2)–P(1)	62.7(1)
		P(1)–P(2)–C(14)	121.4(3)
		Fe(1)–C(12)–O(1)	174.5(9)

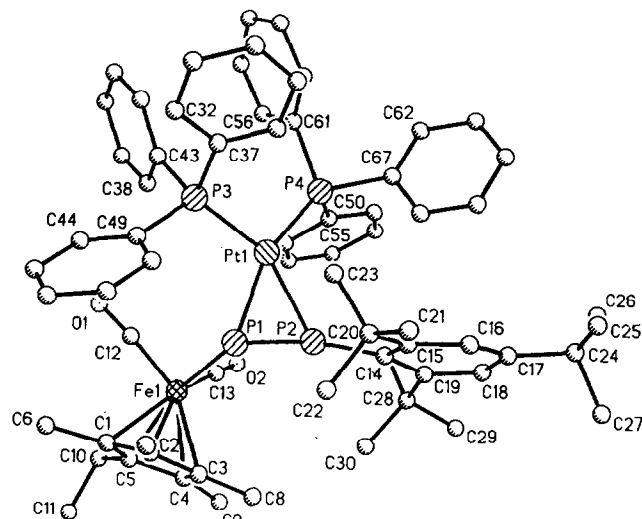
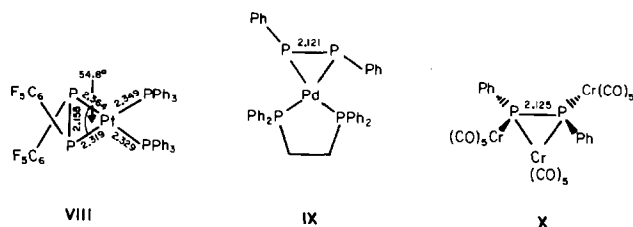


Abb. 1. Struktur von VIIb im Kristall.

einem Siemens $P2_1$ -Vierkreisdiffraktometer mit Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) und Graphitmonochromator vermessen. Zelldimensionen: $a = 22.230(4)$, $b = 17.265(4)$, $c = 16.410(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 106.620(10)^\circ$, $V = 6035(2) \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $D = 1.418 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda = 2.725 \text{ mm}^{-1}$, 2θ : ω -scan Datensammlung von 10315 unabhängigen Intensitäten ($3.0 < 2\theta < 55.0^\circ$), davon 7535 als beobachtet behandelt ($F_o \geq 4\sigma(F)$). Die Strukturlösung nach direkten Methoden, die Strukturverfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und die Darstellung erfolgten mit dem Siemens SHELXTL PLUS-Programmsystem auf einem MicroVax-Rechner. Der Cyclopentadienyl-ring wurde als starrer Ring (C–C-Abstand 1.420 \AA , C–C–C Winkel 108.0°) verfeinert, ebenso die Phenylringe an den Phosphanliganden (C–C-Abstand 1.395 \AA , C–C–C-Winkel, 120.0°) und die CH_3 -Gruppen (CH-Abstand 0.96 \AA , H–C–H-Winkel 109.5°) mit festem isotropen Temperaturfaktor der Wasserstoffatome (0.08). $R = 0.062$, $R_w = 0.051$, $w^{-1} = \sigma^2(F)$. Maximale Restelektronendichte 1.09 e \AA^{-3} . Die Atomkoordinaten und die Auslenkungsparameter sind in Tabelle 3, einige Bindungslängen und Winkel in Tabelle 4 aufgeführt. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von VIIb im Kristall.

Die Molekülstruktur von VIIb zeigt das Bild eines nahezu planaren Platin-Komplexes bei dem das Zentralatom an vier Phosphoratomen in verschiedenen Abständen koordiniert ist. Die Ebene PtP1P2 schließt mit der Ebene PtP3P4 einen Winkel von nur 3.4° ein. Für Komplex IX findet sich ein entsprechender Wert

von 3° [19], während im η^2 -Diphosphenkomplex VIII sind beide Ebenen viel stärker gegeneinander verdreht (20.4°) [20]. Das Metallo-diphosphen ist unsymmetrisch an das Pt gebunden, wobei die Bindung zum metallierten Donorzentrum P1 mit $2.374(2) \text{ \AA}$ deutlich kürzer ist als jene zum arylierten Phosphor P2 ($2.400(3) \text{ \AA}$). In VIII betragen die entsprechenden Abstände $2.319(5) \text{ \AA}$ und $2.364(5) \text{ \AA}$.



Das metallierte Diphosphen IVb nimmt auch als η^2 -Ligand die *E*-Konfiguration ein, jedoch sind die Atome FeP1P2 und C14 nicht länger coplanar orientiert, sondern bilden einen Torsionswinkel von -138.0° . Der Supermesitylsubstituent steht nahezu senkrecht auf der Ebene PtP1P2 (Diederwinkel 84.2°). Im Einklang mit anderen η^2 -Diphosphen-Komplexen (z.B. VIII, IX [19] und X [21]) liegt der Abstand P(1)–P(2) mit $2.140(4) \text{ \AA}$ zwischen dem einer P–P (*ca.* 2.22 \AA) [22] und einer P=P-Bindung (*ca.* 2.02 \AA) [23]. Der Fe–P1-Abstand ($2.368(3) \text{ \AA}$) rangiert am oberen Ende des weiten Bereiches für Fe–P-Bindungen von 2.12 – 2.39 \AA in niedervalenten Carbonyleisenkomplexen [24]. Im Vergleich zu IVa wird in VIIb der Winkel Fe–P1–P2 von $109.8(1)^\circ$ auf $103.0(1)^\circ$ verkleinert, während der Winkel P(1)–P(2)–C_{ipso}(Aryl) von $102.4(1)^\circ$ auf $121.4(3)^\circ$ in VIIb anwächst. Wesentlich kürzer als die Bindungen des Diphosphens zum Platin sind die Kon-

takte vom Zentralatom zu den Donorzentren der Phosphanliganden (Pt–P(3) = 2.276(3) bzw. Pt–P(4) = 2.310(2) Å). Hierbei fällt auf, daß der längere Abstand in der *trans*-Position zum kürzeren Platin-Diphosphene-Abstand Pt–P(1) liegt. Diese Beobachtung ist im Einklang mit den Kopplungskonstanten, die in gleichem Sinne variieren. In VIII werden Pt–P-Abstände zu den Phosphanliganden von 2.329(4) und 2.349(5) Å gemessen. Der Winkel P(3)–Pt–P(4) wird zu 104.5(1)° bestimmt. Die Bindungswinkel P(1)–Pt–P(3) (97.0(1)°) und P(2)–Pt–P(4) (105.2(1)°) differieren stark, wobei sterische Wechselwirkungen zwischen den PPh₃-Liganden und dem Supermesitylrest wahrscheinlich für die Winkelaufweitung verantwortlich sind.

3. Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Verbindungen erfolgte unter N₂-Schutzgas in stickstoffgesättigten, absolut wasserfreien Lösungsmitteln. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften erhalten: (η^5 -C₅Me₅)(CO)₂Fe–P=P–Mes* [4], (η^5 -C₅Me₄Et)(CO)₂Fe–P=P–Mes* [25], (η^5 -C₅Me₄ⁿBu)(CO)₂Fe–P=P–Mes* [25], (1,3-^tBu₂C₅H₃)(CO)₂Fe–P=P–Mes* [25], (η^5 -C₅Me₄Et)(CO)₂FeP(SiMe₃)₂ [25], (η^5 -C₅Me₄ⁿBu)(CO)₂FeP(SiMe₃)₂ [25], (1,3-^tBu₂C₅H₃)(CO)₂Fe–P(SiMe₃)₂ [25], Mes*PCl₂ [11], (Z-C₈H₁₄)Cr(CO)₅ [12], (Ph₃P)₂Pt(C₂H₄) [15]. IR-Spektren: Perkin Elmer 580.

3.1. ¹H-NMR-Spektren

Bruker AM 400 (400.14 MHz), Bruker AC 100 (100.13 MHz) (int. TMS-Standard); ¹³C-NMR-Spektren: Bruker AM 400 (100.61 MHz), Bruker AC 100 (25.18 MHz) (int. TMS-Standard), ³¹P-NMR-Spektren: Bruker AM 400 (162 MHz), Bruker AM 300 (121.7 MHz), Bruker AC 100 (40.54 MHz). (ext. 85% H₃PO₄-Standard.) Analysen wurde im Mikroanalytischen Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr durchgeführt.

3.2. Darstellung von (η^5 -C₅Me₄Et)(CO)₂FeP[Cr(CO)₅]=P–Mes*(Vb)

Zu einer Lösung aus 0,60 g (1,37 mmol) (η^5 -C₅Me₄Et)(CO)₂FeP(SiMe₃)₂ (IIIb) in 15 ml THF werden bei –78°C 0,47 g (1,36 mmol) festes Mes*PCl₂ gegeben. Die Lösung wird auf 0°C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur und dann noch 5 min bei 20°C gerührt. Die ³¹P-NMR-Kontrolle der Reaktionslösung zeigt die erfolgte Bildung von (η^5 -C₅Me₄Et)(CO)₂Fe–P=P–Mes* (IVb) an. Vor der Zugabe von 0,41 g (1,36 mmol) (Z-*c*-C₈H₁₄)Cr(CO)₅ wird auf –20°C abgekühlt. Nach 20 min Rühren bei –20°C wird auf Raumtemperatur erwärmt, flüchtige Bestandteile im Vakuum

entfernt und der braune Rückstand in 20 ml n-Pentan aufgenommen. Die Lösung wird dekantiert und der zurückbleibende Feststoff in 20 ml Diethylether gelöst. Nach dem Filtrieren wird das Filtrat auf 10 ml konzentriert und bei –30°C gelagert. Man erhält 0,40 g (38%) braunes, kristallines (Vb).

IR (KBr cm⁻¹): 2961m, 2867w; 2050s, 2005 s, 1980 sh, 1965s, 1931vs, 1911sh [ν (CO)], 1458w, 1383w, 1357w, 661m, 648m, 580m, 552w, 463w.

IR (n-Pentan, cm⁻¹): 2054s; 2011s, 1987s, 1983w, 1971s, 1946s, 1938s, 1924s.

UV/VIS (n-Pentan, nm): λ 235 (55000), 300 (19000), 340 (15000), 438 (8000).

¹H-NMR (THF-*d*₈): δ 1.12(t, ³J(HH) = 7,5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.30 (s, 9H, *p*-^tBu), 1.58 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.97 (s, 6H, 3,4-CH₃, Ring), 1.99 (s, 6H, 2,5-CH₃, Ring), 2.43 (q, ³J(HH) = 7.5 Hz, 2H, CH₂CH₃), 7.41 (s, 2H, *m*-H, Aryl).

¹³C-¹H NMR (THF-*d*₈): δ = 10.0 (s, 3,4-CH₃, Ring), 10.2 (s, 2,5-CH₃, Ring), 13.9 (s, CH₂CH₃), 19.4 (s, CH₂CH₃), 31.4 (s, *p*-C(CH₃)₃), 34.0 (d, ⁴J(PC) = 5.6 Hz, *o*-C(CH₃)₃), 35.5 (s, *p*-C(CH₃)₃), 39.1 (s, *o*-C(CH₃)₃), 98.6 (s, 3,4-C, Ring), 99.8 (s, 2,5-C, Ring), 103.4 (s, 1-C, Ring), 123.0 (s, *m*- und *p*-C, Aryl), 151.4 (s, *o*-C, Aryl), 152.6 (d, ¹J(PC) = 6.9 Hz, *i*-C, Aryl), 214.9 (s, FeCO), 216.0 (d, ²J(PC) = 7.8 Hz, Cr(CO)-*cis*), 225.9 (s, Cr(CO)-*trans*).

MS/EI: *m/e* = 760 (0,1%, M⁺), 714 (0,3%, M⁺ – C₂H₆O), 686 (2%, M⁺ – C₂H₆O, –CO), 658 (4%, M⁺ – C₂H₆O, –2CO), 626 (5%, M⁺ – C₂H₆O, –3CO), 520 (10%, –C₂H₆O, –5CO, –Cr), 464 (12%, M⁺ – C₂H₆O, –7CO, –Cr).

Gef.: C, 56.92; H, 6.13; Fe, 7.31. C₃₆H₄₆CrFeO₇P₂ (760.6) ber.: C, 56.85; H, 6.10; Fe, 7.34%.

3.3. Darstellung von (η^5 -C₅Me₄ⁿBu)(CO)₂FeP[Cr(CO)₅]=PMes*(Vc)

Die Lösung von 0,86 g (1,84 mmol) (η^5 -C₅Me₄ⁿBu)(CO)₂FeP(SiMe₃)₂ (IIIc) in 15 ml THF wird bei –78°C mit 0,64 g (1,85 mmol) Mes*PCl₂ versetzt und bei –20°C 2 h gerührt. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt, 5 min gerührt und erneut auf –20°C abgekühlt, bevor 0,56 g (1,86 mmol) (Z-*c*-C₈H₁₄)Cr(CO)₅ hinzugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 20 min auf –20°C gehalten, dann auf 20°C erwärmt und im Vakuum zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 20 ml n-Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat auf 10 ml eingengt. Bei –30°C kristallisiert Vc innerhalb von 12 h in Form dünner roter Blättchen aus Ausbeute: 0,60 g (41%).

IR (KBr, cm⁻¹): 2956m, 2867w, 2050s, 2004s, 1980 sh, 1965s, 1931vs, 1912 sh [ν (CO)], 1476w, 1459w, 1380w, 1234w, 1208w, 1122w, 1024w, 873w, 662m, 647m, 616w, 580m, 554w, 509w, 462w.

IR (Pentan, cm^{-1}): 2054s, 2011s, 1987m, 1983w, 1971s, 1946s, 1937s, 1924s [$\nu(\text{CO})$].

UV/VIS (Pentan, nm): λ 228 (53000), 297 (18000), 340 (14000), 438 (7000).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): δ 0.96 (s, br, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.31 (s, 9H, p - ^1Bu), 1.45 (s, br, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.59 (s, 18H, o - ^1Bu), 1.97 (s, 6H, 3,4- CH_3 , Ring), 1.99 (s, 6H, 2,5- CH_3 , Ring), 2.40 (s, br, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.41 (s, 2H, m -H, Aryl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8): δ 10.2 (s, CH_3 , Ring), 14.1 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{CH}_3$), 23.6 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 26.1 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 31.4 (s, p - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.7 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 33.7 (s, o - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.5 (s, p - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.1 (s, o - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 98.7 (s, 3,4-C, Ring), 99.5 (s, 2,5-C, Ring), 102.9 (s, 1-C, Ring), 123.0 (s, m - und p -C, Aryl), 151.4 (s, o -C, Aryl), 152.6 (s, i -C, Aryl), 214.9 (s, FeCO), 216 (s, Cr(CO)-*cis*), 225.9 (s, Cr(CO)-*trans*).

MS/EI: $m/e = 788$ (2%, M^+), 731 (2%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$), 704 (12%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CO}$), 676 (1%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 2\text{CO}$), 648 (5%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 3\text{CO}$), 620 (12%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 4\text{CO}$), 592 (96%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 5\text{CO}$), 540 (16%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 5\text{CO} - \text{Cr}$), 512 (15%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 6\text{CO} - \text{Cr}$), 483 (60%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 7\text{CO} - \text{Cr}$), 428 (16%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 7\text{CO} - \text{Cr} - \text{Fe}$).

Gef.: C, 57.78; H, 6.31; Fe, 6.98. $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{CrFeO}_7\text{P}_2$ (788.6) ber.: C, 57.88; H, 6.39; Fe, 7.08%.

3.4. Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3^1\text{Bu}_2)(\text{CO})_2\text{FeP}[\text{Cr}(\text{CO})_5]\text{P}=\text{PMes}^*(\text{Vd})$

Wie vorstehend beschrieben werden 15 ml einer THF-Lösung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3^1\text{Bu}_2)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{P-Mes}^*$ (**IVd**) aus 0,72 g (1,50 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3^1\text{Bu}_2)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**IIIId**) und 0,53 g (1,50 mmol) festen Mes^*PCl_2 hergestellt. Bei -20°C erfolgt die Zugabe von $(Z\text{-C}_8\text{H}_{14})\text{Cr}(\text{CO})_5$. Nach Erwärmen auf 20°C wird zur Trockene eingedunstet, der Rückstand in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen und die überstehende Lösung dekantiert. Der feste Rückstand wird in 20 ml Ether gelöst, filtriert und das Filtrat auf 10 ml konzentriert. Bei -30°C kristallisieren 0,44 g (37%) tiefrotes **Vd** aus.

IR (KBr, cm^{-1}): 2961m, 2904w, 2867w, 2052s, 2010s, 1980sh, 1967s, 1934vs, 1911sh, 1625w, 1586w, 1462w, 1390w, 1358w, 1250w, 1121w, 872w, 660m, 648m, 613w, 577 w, 460w.

IR (Pentan, cm^{-1}): 2054m, 2036w, 2016s, 1996w, 1989w, 1976m, 1947s, 1939s, 1921m [$\nu(\text{CO})$].

UV/VIS (Pentan, nm): λ 238 (44000), 288 (15000), 332 (9000), 442 (4000).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): δ 1.34 (s, 9H, p - ^1Bu), 1.36 (s, 18H, ^1Bu , Ring), 1.55 (s, 18H, o - ^1Bu), 5.27 (s, 1H, 2-H, Ring), 5.34 (s, 2H, 4,5-H, Ring), 7.43 (s, 2H, m -H, Aryl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8): δ 31.4 (s, p - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.5 (s, $\text{C}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.0 (s, $\text{C}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.9 (s, br, o - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.6 (s, p - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.1 (s, o - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 80.8 (s, 4,5-C, Ring), 85.8 (s, 2-C, Ring), 119.2 (s, p -C, Aryl), 119.9 (s, 1,3-C, Ring), 123.2 (s, m -C, Aryl), 151.1 (s, o -C, Aryl), 152.2 (s, br, i -C, Aryl), 214.4 (s, FeCO), 216.2 (s, Cr(CO)-*cis*), 225.7 (s, Cr(CO)-*trans*).

MS(EI): $m/e = 788$ (10%, M^+), 731 (8%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$), 704 (14%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CO}$), 676 (6%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 2\text{CO}$), 648 (3%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 3\text{CO}$), 620 (44%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 4\text{CO}$), 592 (98%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 5\text{CO}$), 540 (70%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 5\text{CO} - \text{Cr}$), 512 (60%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 6\text{CO} - \text{Cr}$), 483 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 7\text{CO} - \text{Cr}$).

Gef.: C, 57.96; H, 6.32; Fe, 7.16. $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{CrFeO}_7\text{P}_2$ (788.6) ber.: C, 57.88; H, 6.39; Fe, 7.08%.

3.5. Darstellung von $\text{Pt}\{\eta^2\text{-}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{P-Mes}^*\}\}(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (**VIIa**)

Die Lösung von 1,00 g (1,81 mmol) **IVa** in 20 ml THF wird bei 20°C mit 1,47 g (1,80 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ versetzt und 18 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der feste Rückstand wird in Ether aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 10 ml eingedunstet und bei -30°C gelagert, wobei 1,50 g (65%) **VIIa** als schwarz-violetter mikrokristalliner Feststoff ausfallen.

IR (KBr, cm^{-1}): 3049w, 2957m, 2903m, 2866 sh; 2012m, 1966s, 1919s [$\nu(\text{CO})$]; 1584w, 1475m, 1431s, 1384w, 1356w, 1307w, 1180w, 1154w, 1115w, 1090m, 1068w, 1024w, 995w, 740m, 692s, 577m, 531sh, 514s.

IR (Pentan, cm^{-1}): 1970vs, 1963sh, 1924vs [$\nu(\text{CO})$].
 $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 1.44 (s, 9H, p - ^1Bu), 1.47 (s, 15H, C_5Me_5), 1.87 (s, 18H, o - ^1Bu), 6.90 (m, 6H, p -H, Phenyl), 6.95 (m, 12H, m -H, Phenyl), 7.45 (m, 6H, o -H, Phenyl), 7.49 (s, 2H, m -H, Aryl), 7.65 (m, 6H, o -H, Phenyl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8): δ 9.8 (d, $^3J(\text{PC}) = 7$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 31.8 (s, p - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.1 (d, $^4J(\text{PC}) = 9$ Hz, o - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.2 (s, p - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.5 (d, $^3J(\text{PC}) = 3$ Hz, o - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 96.5 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 122.0 (s, m - und p -C, Aryl), 127.7 (d, $^3J(\text{PC}) = 10$ Hz, m -C, Phenyl), 128.1 (d, $^3J(\text{PC}) = 10$ Hz, m -C, Phenyl), 129.4 (s, p -C, Phenyl), 129.7 (s, p -C, Phenyl), 135.1 (d, $^2J(\text{PC}) = 12$ Hz, o -C, Phenyl), 135.7 (s, br, o -C, Phenyl), 136.7 (d, $^1J(\text{PC}) = 4$ Hz, i -C, Phenyl), 137.1 (d, $^1J(\text{PC}) = 3$ Hz, i -C, Phenyl), 146.3 (s, o -C, Aryl), 157.0 (m, i -C, Aryl), 218.9 (m, FeCO), 220.2 (m, FeCO).

Gef.: C, 62.12; H, 5.93; Fe, 4.46. $\text{C}_{66}\text{H}_{74}\text{FeO}_2\text{P}_4\text{Pt}$ (1274.1) ber.: C, 62.22; H, 5.85; Fe, 4.38%.

3.6. Darstellung von $\text{Pt}\{\eta^2\text{-}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{P-Mes}^*\}\}(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (**VIIb**)

Analog wie vorstehend werden aus 1,12 g (1,90 mmol) **IVb** und 1,50 g (2,00 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in

20 ml THF 1,80 g (73%) schwarz-violettes **VIIIb** erhalten. Der Komplex wurde aus einem Pentan/Ethergemisch (2:1) bei -30°C kristallisiert.

IR (KBr, cm^{-1}): 3050w, 2958s, 2902sh, 2867w; 2013m, 1966s, 1920s [$\nu(\text{CO})$]; 1584w, 1476m, 1456w, 1432s, 1386w, 1358w, 1308w, 1233w, 1179w, 1153w, 1115w, 1091m, 1067w, 1024w, 994w, 871w, 739m, 719w, 692s, 577m, 540m, 515s.

IR (Pentan, cm^{-1}): 1974vs, 1928vs [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0.83 (t, 3H, CH_2CH_3), 1.44 (s, 9H, p - ^tBu), 1.45 (s, 3H, CH_3 , Ring), 1.47 (s, 3H, CH_3 , Ring), 1.51 (s, 3H, CH_3 , Ring), 1.53 (s, 3H, CH_3 , Ring), 1.86 (s, 18H, o - ^tBu), 2.07 (m, 2H, CH_2CH_3), 6.94 (m, 18H, p - und m -H, Phenyl), 7.48 (s, 2H, m -H, Aryl), 7.52 (m, 12H, o -H, Phenyl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_6): δ 9.6 (s, 3,4- CH_3 , Ring), 9.7 (s, 2,5- CH_3 , Ring), 14.5 (s, CH_2CH_3), 19.0 (d, $^3J(\text{PC}) = 4$ Hz, CH_2CH_3), 31.8 (s, p - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.1 (m, o - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.4 (d, $^3J(\text{PC}) = 3$ Hz, o - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 95.8 s und 96.0 s (3,4-C, Ring), 97.3 s und 97.4 s (2,5-C, Ring), 100.8 s, 1-C, Ring), 122.0 (s, m - und p -C, Aryl), 127.7 (d, $^3J(\text{PC}) = 10$ Hz) und 128.1 (d, $^3J(\text{PC}) = 10$ Hz, m -C, Phenyl), 129.4 s und 129.7 s (p -C, Phenyl), 135.1 (d, $^2J(\text{PC}) = 12$ Hz) und 135.7 (s, br, o -C, Phenyl), 136.6 (d, $^1J(\text{PC}) = 3$ Hz) und 137.1 (d, $^1J(\text{PC}) = 3$ Hz, i -C, Phenyl), 146.3 (s, o -C, Aryl), 157.0 (m, i -C, Aryl), 218.8 (m, FeCO), 220.2 (m, FeCO).

Gef.: C, 62.95; H, 6.10; Fe, 4.09; $\text{C}_{67}\text{H}_{76}\text{FeO}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1288.2) ber.: C, 62.47; H, 5.95; Fe, 4.34%.

3.7. Darstellung von $\text{Pt}\{\eta^2\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4^t\text{Bu})(\text{CO})_2\text{Fe-P} = \text{P-Mes}^*\}\}(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (**VIIIc**)

Wie vorstehend werden aus 0,91 g (1,50 mmol) **IVc** und 1,24 g (1,65 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 20 ml THF 1,45 g (67%) schwarz-violettes **VIIIc** erhalten. Der Komplex wurde aus Pentan/Ether (3:1) bei -30°C kristallisiert.

IR (KBr, cm^{-1}): 3051m, 2955s, 2928sh, 2901sh, 2865m, 2013m, 1966vs, 1919vs [$\nu(\text{CO})$], 1585w, 1476m, 1459w, 1431s, 1383w, 1357w, 1233w, 1179w, 1153w, 1116w, 1092m, 1068w, 1025w, 996w, 871w, 740s, 718w, 692s, 632w, 578m, 532m, 515s, 451w.

IR (Pentan, cm^{-1}): 1974s, 1927vs.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.83 (m, 3H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.24 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.44 (s, 9H, p - ^tBu), 1.48 (s, br, 6H, CH_3 , Ring), 1.54 (s, 3H) und 1.56 (s, 3H, CH_3 , Ring), 1.87 (s, 18H, o - ^tBu), 2.07 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 6.91 (m, 18H, m - und p -H, Phenyl), 7.48 (s, 2H, m -H, Aryl), 7.50 (m, 12H, o -H, Phenyl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_6): δ 9.8 (m, CH_3 , Ring), 14.3 (s, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 23.5 (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 31.8 (s, p - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.1 (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 35.0 (s, p - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.1 (m, o - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.5 (d, $^3J(\text{PC}) = 3$ Hz, o - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 96.0 und 96.3 (s, 3,4-C, Ring), 97.0 s

und 97.7 (s, 2,5-C, Ring), 99.6 (s, 1-C, Ring), 122.0 (s, m - und p -C, Aryl), 127.7 (d, $^3J(\text{PC}) = 10$ Hz) und 128.1 (d, $^3J(\text{PC}) = 10$ Hz, m -C, Phenyl), 129.4 s und 129.7 (s, p -C, Phenyl), 135.1 (d, $^2J(\text{PC}) = 12$ Hz) und 135.8 (m, o -C, Phenyl), 136.7 (d, $^1J(\text{PC}) = 3$ Hz) und 137.1 (d, $^1J(\text{PC}) = 3$ Hz, i -C, Phenyl), 146.2 (s, o -C, Aryl), 156.9 (m, i -C, Aryl), 218.9 m und 220.1 (m, FeCO).

Gef.: C, 62.89; H, 6.08; Fe, 4.10. $\text{C}_{69}\text{H}_{80}\text{FeO}_2\text{P}_4\text{Pt}$ (1316.2) ber.: C, 62.97; H, 6.13; Fe, 4.24%.

3.8. Darstellung von $\text{Pt}\{\eta^2\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3^t\text{Bu})(\text{CO})_2\text{Fe-P} = \text{P-Mes}^*\}\}(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (**VIIIId**)

Wie vorstehend wird aus 0,75 g (1,25 mmol) **IVd** und 1,02 g (1,25 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 20 ml THF 1,0 g (61%) schwarz-grünes mikrokristallines **VIIIId** gewonnen.

IR (KBr, cm^{-1}): 3051m, 2956s, 2900m, 2864m, 2015m, 1972s, 1926s [$\nu(\text{CO})$], 1764w, 1583w, 1476m, 1460w, 1430s, 1386w, 1357w, 1250w, 1179w, 1113w, 1091s, 1023w, 995w, 871w, 801w, 740m, 717w, 693s, 620w, 575m, 513s.

IR (Pentan, cm^{-1}): 1978vs, 1933vs [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 1.14 (s, 9H) und 1.26 (s, 9H, ^tBu , Ring), 1.43 (s, 9H, p - ^tBu), 1.90 (s, 18H, o - ^tBu), 3.85 (m, 1H) und 4.17 (m, 1H, 4,5-H, Ring), 4.45 (m, 1H, 2-H, Ring), 6.87 (m, 6H, p -H, Phenyl), 6.94 (m, 12H, m -H, Phenyl), 7.38 (m, 6H, o -H, Phenyl), 7.51 (s, 2H, m -H, Aryl), 7.63 (m, 6H, o -H, Phenyl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_6): δ 31.3 (s, p - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 s und 31.9 (s, $\text{C}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.1 (s, $\text{C}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.1 (s, p - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.3 (m, o - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.5 (s, o - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 79.0 s und 80.3 (s, 4,5-C, Ring), 91.8 (d, $^2J(\text{PC}) = 9$ Hz, 2-C, Ring), 113.0 s und 115.3 (s, 1,3-C, Ring), 119.9 (s, p -C, Aryl), 121.9 (s, m -C, Aryl), 128.2 (m, m -C, Phenyl), 135.3 s und 136.7 (s, i -C, Phenyl), 146.5 (s, o -C, Aryl), 156.7 (m, i -C, Aryl), 217.7 s und 220.6 (s, FeCO). Von **VIIIId** konnten keine brauchbaren Elementaranalysen erhalten werden.

Dank

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG (Ludwigshafen) unterstützt.

Literatur

- XXIX. Mitteilung: L. Weber, S. Buchwald, D. Preugschat, H. G. Stammer und B. Neumann, *Organometallics*, 11 (1992) 2351.
- A.-M. Caminade, J.-P. Majoral und R. Mathieu, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 575.
- L. Weber, *Chem. Rev.*, im Druck.
- L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt und R. Boese, *Organometallics*, 6 (1987) 110.

- 5 L. Weber und G. Meine, *Z. Naturforsch., Teil B*, 42 (1987) 774.
- 6 L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt und R. Boese, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1421.
- 7 L. Weber, G. Meine, R. Boese und D. Bläser, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 853.
- 8 L. Weber, H. Schumann und R. Boese, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1779.
- 9 L. Weber und H. Schumann, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 265.
- 10 L. Weber, R. Kirchhoff, R. Boese und H. G. Stammler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1293.
- 11 K. Issleib, H. Schmidt und C. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 488 (1982) 75.
- 12 F.-W. Grevels und V. Skibbe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 681.
- 13 H. Lang, O. Orama und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 291 (1985) 293.
- 14 M. Yoshifuji, T. Hashida, K. Inamoto und K. Shibayama, *Chem. Lett.*, (1985) 287.
- 15 U. Nagel, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1998.
- 16 P. S. Pregosin und R. W. Kunz, *³¹P- und ¹³C-NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*, Springer, Berlin, 1979.
- 17 U. Meyer, *Dissertation*, Univ. Bielefeld, 1988.
- 18 H. Schäfer und D. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 560 (1988) 65.
- 19 J. Chatt, P. B. Hitchcock, A. Pidcock, C. P. Warrens und K. R. Dixon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* (1984) 2237.
- 20 P. S. Elmes, M. L. Scudder und B. O. West, *J. Organomet. Chem.*, 122 (1976) 281.
- 21 J. Borm, C. Zsolnai und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1018; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 977; *Angew. Chem., Suppl.* (1983) 1477.
- 22 (a) J. C. J. Bart, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 25 (1969) 762; (b) H. G. von Schnering und W. Höhle, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 243.
- 23 Übersicht: A. H. Cowley und N. Norman, *Prog. Inorg. Chem.*, 34 (1986) 1.
- 24 L. Weber, H. Bastian, A. Müller und H. Bögge, *Z. Naturforsch., Teil B*, 47 (1992) 231 und hierin zitierte Literatur.
- 25 L. Weber, I. Schumann, H.-G. Stammler und B. Neumann, *Z. Naturforsch., Teil B*, 47 (1992) 1134.