

JOM 23362

Lineare Oligophosphaalkane

XXVI *. Funktionalisierte primäre Phosphane in der Clustersynthese – metallassistierte Fragmentierung von $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PH}_2$

Gisbert Heßler, Klaus P. Langhans und Othmar Stelzer

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-GH Wuppertal, Gaußstr. 20, W-5600 Wuppertal 1 (Deutschland)

William S. Sheldrick

Fakultät für Chemie, Lehrstuhl für Analytische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstr. 150, W-4630 Bochum 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 23. Oktober 1992)

Abstract

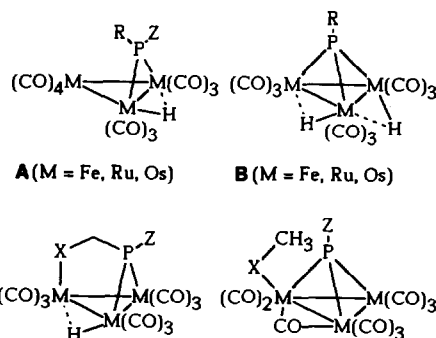
On reaction with diironnonacarbonyl the tertiary primary phosphine $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2$ yields the hydrido cluster $(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-PHCH}_2\text{PPh}_2)\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (**4**). If excess of $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ is employed in this reaction the P–C–P-bridged Fe_4 -cluster **5** is formed with loss of hydrogen. At higher temperatures rearrangement of the $\text{Fe}_3(\text{Fe})\text{P}$ -skeleton and phosphinidene fragmentation of the P–C–P backbone of **5** affords the Fe_4P spiro compound $(\mu_4\text{-P})(\mu_2, \eta^2\text{-PPh}_2\text{CH}_2)\text{Fe}_4(\text{CO})_{14}$ (**6**) with an edge bridging $\text{Ph}_2\text{-CH}_2$ unit. X-ray structural analysis of **6** (space group $P2_1/n$) reveals a distorted Fe_4P spiro type arrangement. The iron atoms $\text{Fe}(1)$ and $\text{Fe}(3)$ and the Ph_2PCH_2 ligand with a short P–C bond ($\text{P}(1)\text{-C}(1)$ 178.6(7) pm) form a distorted almost planar four-membered Fe_2PC ring system.

Zusammenfassung

Das tertiär-primäre Phosphan $\text{Ph}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$ reagiert mit Dieisenenneacarbonyl im Sinne einer oxidativen Addition der PH-Bindung an Fe^0 unter Bildung des Hydridoclusters $(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-PHCH}_2\text{PPh}_2)\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (**4**). Wird überschüssiges $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ eingesetzt, so erhält man die ungewöhnliche Clusterverbindung **5** mit $\mu_3\text{-PCH}_2\text{PPh}_2$ -Gerüst. **5** lagert sich bei höherer Temperatur unter Bruch des P–C–P-Ligandenrückgrats in die Fe_4P -Spiroverbindung $(\mu_4\text{-P})(\mu_2, \eta^2\text{-PPh}_2\text{CH}_2)\text{Fe}_4(\text{CO})_{14}$ (**6**) mit Ph_2PCH_2 -überbrückter Fe–Fe-Bindung um. Die Röntgenstrukturanalyse von **6** (Raumgruppe $P2_1/n$) zeigt eine verzerrte Fe_4P -Spirostruktur. Die $\text{PPh}_2\text{-CH}_2$ -Brücke mit kurzem P–C-Abstand ($\text{P}(1)\text{-C}(1)$ 178.6(7) pm) bildet mit den Eisenatomen $\text{Fe}(1)$ und $\text{Fe}(3)$ einen verzerrten, nahezu planaren Fe_2PC -Vierring.

1. Einleitung

Primäre Phosphane RPH_2 reagieren mit ein- und mehrkernigen Übergangsmetallcarbonylen in vielfältiger Weise. Neben einfachen Substitutionsprodukten bilden sich unter oxidativer Addition der P–H-Bindung an M^0 Zweikernkomplexe und Cluster mit stabilisierenden $\mu_2\text{-PRH}$ -Phosphido- (**A**, $Z = \text{H}$) oder $\mu_3\text{-PR}$ -Phosphinidenbrücken (**B**) [2–4].



Correspondence to: Prof. Dr. O. Stelzer.

* XXV. Mitteilung siehe Lit. 1.

Durch Einführung funktioneller Gruppen X mit Donorcharakter (z.B. R_2P) in der α -Position der Reste R gelangt man zu zweizähligen primären Phosphanen XCH_2PH_2 , die, ähnlich wie die sekundär-tertiären Methylenebisphospane [5], zur Bildung von Clustern des Typs C mit μ_3 -(XCH_2PZ)-Brücken ($\text{Z} = \text{H}$) in der Lage sein sollten [6].

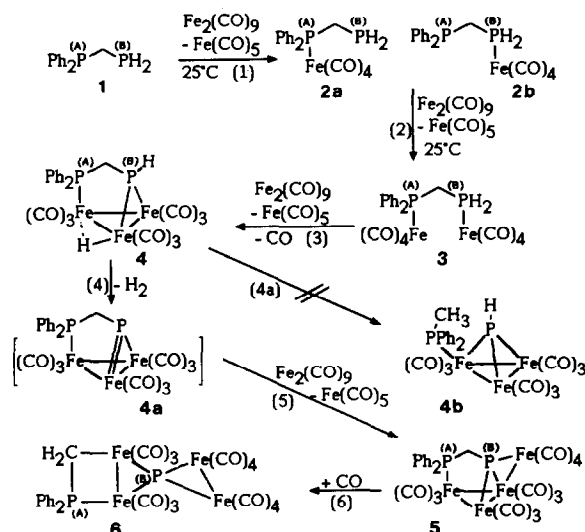
Donorfunktionalisierte primäre Phospane XCH_2PH_2 , wie z.B. $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, H}$) sind ausgehend von $\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{PCl}_2$ [5] oder Phosphinomethyltrioorganostannanen [7] in Mehrstufensynthesen nur in mäßigen Ausbeuten zugänglich. $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2$ läßt sich jedoch auf wesentlich einfachere Weise durch phasentransferkatalysierte Phosphinomethylierung von PH_3 mit $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Cl}$ unter Verwendung von wäßriger KOH als Hilfsbase darstellen [1].

Die Phosphidophosphanbrücke in den von den sekundären Phosphanen $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PRH}$ abgeleiteten Clustern des Typs C ($\text{X} = \text{PR}_2$, $\text{Z} = \text{R}$) wird bei erhöhter Temperatur unter Bildung der Cluster D gespalten [6]. Die analoge metallassistierte Phosphinidenfragmentierung des tertiär-primären Phosphans $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2$ sollte zu den bislang nur wenig bekannten Clustern D ($\text{Z} = \text{H}$) führen, in denen die Muttersubstanz der Phosphinidene, das PH, als Brückenligand fungiert [8]. Die Reaktivität der PH-Gruppierung und des aktiven eisengebundenen Wasserstoffs in den Clustern des Typs C mit $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PH}$ -Brücke ließ als Alternative zur Phosphinidenfragmentierung des P-C-P-Gerüsts die weitere Aggregation eines Metallcarbonylfragments unter Bildung eines M_4 -Clusterverbands erwarten.

2. Diskussion der Ergebnisse

Die Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2$ (1) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, in Toluol bei 25°C liefert primär die beiden koordinationsisomeren monometallischen Komplexe **2a** und **2b** im Verhältnis von ca. 1/5 (Gl. (1), siehe Schema 1). Die sterisch weniger abgeschirmte PH_2 -Gruppe wird rascher komplexiert als die sperrige Ph_2P -Einheit. Bei längerer Reaktionsdauer (Lösungsmittel THF) werden **2a** und **2b** unter Koordination beider P-Atome des Liganden 1 in den bimetallichen Komplex **3** überführt (Gl. (2)).

2a und **2b** wurden ^{31}P -NMR-spektroskopisch durch Vergleich der Werte $\delta(\text{P}(\text{PH}_2))$, $\delta(\text{P}(\text{PPh}_2))$, $^2J(\text{PP})$ und $^1J(\text{PH})$ untereinander und mit denen von **1** und **3** sicher identifiziert (Tab. 1). Der bimetalliche Komplex **3** wurde isoliert und spektroskopisch sowie analytisch charakterisiert. Die Koordination an Fe^0 ist mit einer starken Tieffeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale der Ph_2P - und PH_2 -Donorgruppen im Vergleich zu **1** verbunden. Die Kopplungskonstante $^1J(\text{PH})$ der PH_2 -



Schema 1.

Gruppe nimmt beim Gang vom freien Liganden zu den Komplexen **2b** bzw. **3** auf ca. 370 Hz zu. Entsprechende Beobachtungen liegen auch für das sekundär-primäre Phosphan $\text{H}(\text{Pr})\text{PCH}_2\text{PH}_2$ [5] vor.

Mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ reagiert **1** bereits bei ca. 50°C unter intermediärer Bildung der Komplexe **2a**, **2b** und **3** im Sinne einer oxidativen Addition der PH-Bindung an Fe^0 rasch zu der intensiv blau gefärbten Clusterverbindung **4** (Gl. (3)), die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Vierlinienmuster eines AX-Spinsystems [$\text{A} = \text{P}(\text{H})$, $\text{X} = \text{P}(\text{Ph}_2)$] mit einer Kopplungskonstanten $^2J(\text{PP})$ von 32 Hz zeigt. Das Signal der P(H)-Gruppierung ($\delta(\text{P}) = 114.5$ ppm) spaltet unter Protonenkopplung (^{31}P -NMR-Spektrum) durch die ^{31}P - ^1H -Spin-Spin-Wechselwirkung in ein Dublett von Dubletts auf ($^2J(\text{PP}) = 32$; $^1J(\text{PH}) = 458$ Hz). Das Vorliegen einer intakten P-C-P-Brücke in **4** wird durch ein Signal im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta(\text{C}) = 33.1$ ppm mit Quartettfeinstruktur (Dublett von Dubletts) ($^1J(\text{P}(\text{H})-^{13}\text{C})$ bzw. $^1J(\text{P}(\text{Ph}_2)-^{13}\text{C})$ (14.0 bzw. 29.7 Hz)) belegt, das der CH_2 -Einheit zugeordnet wird (Tab. 2). Für den Fe-ständigen Wasserstoff wird im ^1H -NMR-

TABELLE 1. ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 1–6. Chemische Verschiebung in ppm rel. zu 85% H_3PO_4 , Kopplungskonstanten in Hz (Indizierung der P-Atome siehe Schema 1)

	$\delta(\text{P}(\text{A}))$	$\delta(\text{P}(\text{B}))$	$^2J(\text{PP})$	$J(\text{PH})$
1	-7.9	-153.0	22	194.1
2a	70.2	-162.1	13	198
2b	-15.2	-39.5	40	368
3	68.2	-44.2	30	373
4	68.4	114.5	32	458
5	-19.7	214.6	49	
6	23.0	441.5	28	

Spektrum ein Signal bei -24.0 ppm im typischen Bereich von $\delta(\text{H})$ für μ_2 -H-Brücken [9] mit Dublett von Dublett-Feinstruktur ${}^2J(\text{P}(\text{H})-\text{H}(\text{Fe}))$, ${}^3J(\text{P}(\text{Ph}_2)-\text{H}(\text{Fe}))$ beobachtet.

Die Clusterverbindung **4** mit metallgebundenem Wasserstoff und einer aciden PH-Gruppierung erweist sich als sehr reaktiv. Mit überschüssigem Fe₂(CO)₉ bildet sich **5** (Gln. (4), (5)), dem wir aufgrund von NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten die Struktur eines M₄-Clusters mit μ_3 -PCH₂PPh₂-Ligandenrückgrat zuschreiben. Im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5** beobachtet man den Liniensatz eines AX-Spinsystems (A = P(PPH₂), -19.7 ppm; X = P(Fe₃), 214.6 ppm, ${}^2J(\text{PP}) = 49$ Hz). In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur zeigt das Signal bei $\delta(\text{P}) = 214.0$ ppm keine ${}^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -Dublettaufspaltung im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Es wird der μ_3 -PFe₃-Gruppierung zugeordnet [10]. Das ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal der CH₂-Brücke liegt im typischen Bereich der chemischen Verschiebung für die CH₂-Gruppe von M₃-Clusterverbindungen mit P-C-P-Ligandenrückgrat [11] und zeigt die erwartete Dublett- von Dublett-Feinstruktur [${}^1J(\text{P}(\text{A})-\text{C})$ und ${}^1J(\text{P}(\text{B})-\text{C})$].

Im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5** werden keine Signale im Verschiebungsbereich für hydridische eisengebundene Wasserstoffatome gefunden. Die beiden Ph-Reste der Ph₂P-Einheit sowie die H-Atome der CH₂-Brücke sind infolge der unsymmetrischen Substitution an der μ_3 -PFe(Fe₂)-Gruppierung diastereotop. Im ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -

NMR-Spektrum von **5** werden daher für die C-Atome der aromatischen Ringsysteme jeweils zwei Signale beobachtet (Tab. 2). Die H-Atome der CH₂-Brücke repräsentieren den AB-Teil eines ABMX-Spinsystems (A, B = H(A), H(B); M, X = P(A), P(B)). Die Analyse des ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (Abb. 1) liefert die in Tab. 2 angegebenen Werte für $\delta\text{H}(\text{A})$, $\delta\text{H}(\text{B})$ sowie die Kopplungskonstanten ${}^2J(\text{H}(\text{A})-\text{H}(\text{B}))$ und ${}^2J(\text{H}(\text{A},\text{B})-\text{P}(\text{A}))$ bzw. ${}^2J(\text{H}(\text{A},\text{B})-\text{P}(\text{B}))$.

Im Massenspektrum von **5** zeigt der Peak größter Masse [$M^+ - 4\text{CO}$] das für ein Fragmentation mit vier Eisenatomen zu erwartende Isotopenmuster.

Der Aufbau des M₄-Clusters **5** läßt sich durch Addition des carbenanalogen Fe(CO)₄-Fragments an die Fe=P-Doppelbindung des aus **4** durch Wasserstoffeliminierung gebildeten intermediären Phosphinidenkomplexes **4a** plausibel machen (Gl. (4)).

Reaktionen verwandten Typs sind bei der reduktiven Enthalogenerung von Dichlorphosphanen mit Fe₂(CO)₉ für den Aufbau der μ_3 -Phosphinidencluster Fe₃(CO)₁₀(μ_3 -PR) verantwortlich [12].

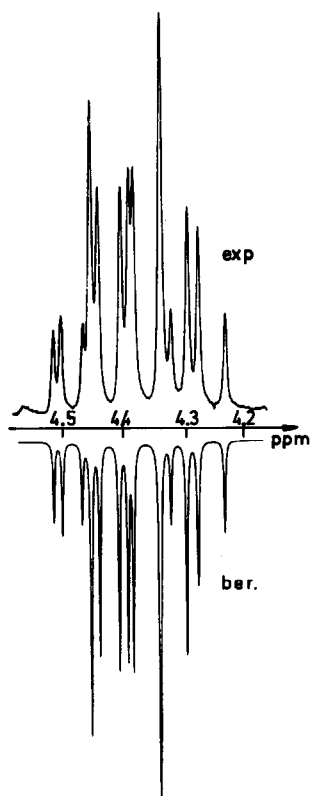
Die Clusterverbindung **5** weist offensichtlich eine gespannte Phosphiniden-Phosphan-Brücke auf. Kurzzeitiges Erhitzen auf 60°C führt unter Bruch der (Fe₃)P-C-Bindung zu **6**, einer Fe₄P-Spiroverbindung mit stabilisierender Phosphinomethylbrücke Ph₂P-CH₂.

6 läßt sich auch direkt aus **1** durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssigem Fe₂(CO)₉ darstellen. Die

TABELLE 2. ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **1**, **3**-**6**. Chemische Verschiebung rel. zu TMS intern. Kopplungskonstanten ${}^nJ(\text{PC})$ ($n = 1-4$) und ${}^nJ(\text{PH})$ ($n = 1-3$) (Hz) in Klammern

	${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^a					${}^1\text{H}$ -NMR		
	CH ₂	C1 ^b	C2	C3	C4	CH ₂	PH/PH ₂	Ph
1	9.2 dd ^c (27.2; 15.5)	138.6 d (14.3)	132.2 d (18.8)	128.1 d (6.8)	128.4 s	1.6 m ^d	2.6 m ^d	6.9 m
3	26.6 dd (20.8; 13.3)	132.5 d (46.9)	131.5 d (10.7)	129.3 d (10.6)	131.7 s	3.2 m	5.0 d (373)	7.1-7.9 m
4	33.1 dd (29.7; 14.0)	133.5 d (48.0)	131.2 d (13.6)	129.2 d (11.1)	131.7 s	4.4 m	4.6 d (458)	7.0-8.0 m
5	47.0 dd (19.1; 9.9)	133.0 d ^f (51.1) 129.8 d ^f (50.0)	131.0 d (10.7) 130.2 d (10.3)	129.0 d (10.8) 128.8 d (12.4)	131.0 d (2.9) 131.1 d (3.2)	-22.4 dd 4.44 m ^g 4.33 m ^g	(30.0; 4.0) ^e	7.5-8.1 m
6	-9.4 t (180.5) ^h	141.3 d ^f (12) 138.3 dd ^f (44.2; 4.1)	130.0 d (9.9) 129.7 d (11.1)	128.6 d (9.0) 128.3 d (9.9)	129.8 d (2.9) 129.4 d (2.5)	1.34 m ⁱ 0.21 m ⁱ		7.2-7.7 m

^a $\delta(\text{CO})$: **3**: 211.7 d (20.9), 212.3 d (18.0); **4**: 207-215 m; **5**: 208-214 m; **6**: 204-214 m. ^b C-Atome der Ph-Reste; Indizierung: C1 = C_{ipso}, C2, C3, C4 = C_o, C_m, C_p. ^c s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipl. ^d AA'- bzw. BB'-Teil eines AA'BB'XY-Spinsystems (X = P(A), Y = P(B)); Analyse siehe Lit. 1). ^e H(Fe). ^f Inäquivalente Ph-Reste der Ph₂P-Einheit. ^g A- bzw. B-Teil eines ABMX-Spinsystems (A, B = H(A), H(B); M, X = P(A) bzw. P(B)); ${}^2J(\text{P}(\text{A})-\text{H}(\text{A})) = 3.2$; ${}^2J(\text{P}(\text{B})-\text{H}(\text{A})) = 12.6$; ${}^2J(\text{H}(\text{A})-\text{H}(\text{B})) = 15.5$; ${}^2J(\text{P}(\text{A})-\text{H}(\text{B})) = 11.1$; ${}^2J(\text{P}(\text{B})-\text{H}(\text{B})) = 11.1$ Hz. ^h $|{}^1J(\text{PC}) + {}^2J(\text{PC})|$. ⁱ A- bzw. B-Teil eines ABMX-Spinsystems (A, B = H(A), H(B); M, X = P(A) bzw. P(B)); ${}^2J(\text{P}(\text{A})-\text{H}(\text{A})) = 23.7$; ${}^3J(\text{P}(\text{B})-\text{H}(\text{A})) = 12.0$; ${}^2J(\text{H}(\text{A})-\text{H}(\text{B})) = 12.1$; ${}^3J(\text{P}(\text{B})-\text{H}(\text{B})) = 3.2$; ${}^2J(\text{P}(\text{A})-\text{H}(\text{B})) = 12.0$ Hz.

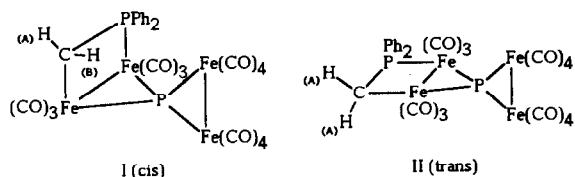
Abb. 1. 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 5.

Spaltung des P-C-P-Gerüsts erfolgt hier nicht wie im Falle der tertiär-sekundären und sekundär-primären Methylenebisphosphane $\text{RR}'\text{PCH}_2\text{PRH}$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) in M_3 -Clustern des Typs C durch Verschiebung des H-Atoms vom Eisen an das C-Atom der CH_2 -Brücke (Gl. (4a)) (Phosphinidenfragmentierung), sondern erst nach vollständiger Dehydrierung der primären Phosphangruppierung in einem M_4 -Cluster.

Der Bruch des P-C-P-Ligandenrückgrats bei Bildung von 6 aus 5 ist mit einer deutlichen Hochfeldverschiebung des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals der CH_2 -Einheit

von 47.0 nach -9.4 verbunden. Ähnliche Werte $\delta(\text{C})$ wurden für die Ring-C-Atome in den Phosphametallacyclopropanen $\text{L}_n\text{MPR}_2\text{CHR}'$ ($\text{L} = \text{CO}; \text{M} = \text{Mn}, \text{Co}; \text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}; n = 4, 3$) [13] sowie in $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-PMe}_2\text{-CH}_2\text{-PMe}_2)(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-PPh}_2\text{-CH}_2)$ [14], mit einem Fe_2PC -Ringsystem wie in 6, gefunden. Überraschend ist die Triplettfineinstruktur des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - $[\text{CH}_2]$ -Signals von 6 mit einer ungewöhnlich großen Aufspaltung von 180.5 Hz [$N = |^1J(\text{P(A)}-\text{C}) + ^2J(\text{P(B)}-\text{C})|$].

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt 6 ein Spektrum vom Typ AX. Das Dublett bei 441.5 ppm ($^2J(\text{PP}) = 28$ Hz) läßt sich durch Vergleich mit den für Fe_4P -Spiroverbindungen gefundenen $\delta(\text{P})$ -Werten [15] dem vierfach verbrückenden P-Atom zuordnen, während das Dublett bei 23.0 ppm der Ph_2PCH_2 -Einheit entspricht. Die Protonen der CH_2 -Gruppe von 6 sind chemisch nicht äquivalent. Man beobachtet im ^1H -NMR-Spektrum ein Linienmuster, das den AB-Teil eines ABMX-Spinsystems ($\text{A}, \text{B} = \text{H(A)}, \text{H(B)}; \text{M}, \text{X} = \text{P(A)}, \text{P(B)}$) repräsentiert. Die rechnerische Simulation des Spektrums liefert die in Tab. 2 aufgeführten Daten.



6 kommt also offensichtlich die Struktur des *cis*-Isomers (I) zu. Diese liegt auch im Festkörperzustand vor, wie die Röntgenstrukturanalyse (siehe Abb. 2) zeigt. Im *trans*-Isomer (II) mit einer von den beiden P-Atomen, Fe(1), Fe(3) und C(1) aufgespannten Symmetrieebene sind die H-Atome der CH_2 -Gruppe äquivalent. Es sollte daher im ^1H -NMR-Spektrum für die CH_2 -Brücke ein einfaches Spektrum erster Ordnung (Dublett von Dubletts, Spinsystem A_2MX ; $\text{A} = \text{H}, \text{M}, \text{X} = \text{P(A)}, \text{P(B)}$) zeigen. In Übereinstimmung mit der für 6 vorgeschlagenen Struktur sind die beiden Ph-

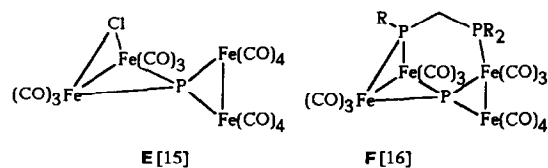
TABELLE 3. Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) von 6

Fe(1)-Fe(3)	269.0(1)	Fe(4)-P(2)	233.0(2)
Fe(2)-Fe(4)	274.2(2)	Fe(3)-C(1)	209.6(7)
Fe(1)-P(1)	226.9(2)	P(1)-C(1)	178.6(7)
Fe(1)-P(2)	226.2(2)	P(1)-C(211)	183.0(5)
Fe(3)-P(2)	224.0(2)	P(1)-C(111)	182.8(5)
Fe(2)-P(2)	231.2(2)		
Fe(1)-P(2)-Fe(3)	73.4(1)	P(2)-Fe(1)-P(1)	88.5(1)
Fe(2)-P(2)-Fe(4)	72.4(1)	P(1)-Fe(1)-Fe(3)	73.2(1)
Fe(2)-P(2)-Fe(1)	133.4(1)	Fe(1)-P(1)-C(1)	102.7(2)
Fe(2)-P(2)-Fe(3)	133.0(1)	P(1)-C(1)-Fe(3)	99.8(3)
Fe(4)-P(2)-Fe(1)	127.9(1)	C(1)-Fe(3)-Fe(1)	82.3(2)
Fe(4)-P(2)-Fe(3)	126.6(1)		

Reste chemisch inäquivalent. Dementsprechend werden, wie im Falle von 5, im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils zwei Signale für die Positionen 1–4 des aromatischen Rings beobachtet.

3. Röntgenstrukturanalyse von 6

Die Verbindung 6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in Tab. 3 und 4 sowie Abb. 2 zusammengefaßt. Das P-Atom P(2) und die Eisenatome Fe(1) bis Fe(4) bilden eine verzerrte Fe_4P -Spiroanordnung, in der Fe(1) und Fe(3) bzw. Fe(2) und Fe(4) direkt miteinander verknüpft sind. Die Dihedralwinkel zwischen den Ebenen Fe(1)–Fe(3)–P(2) und Fe(2)–Fe(4)–P(2) betragen 90.6° . Die Kante Fe(1)–Fe(3) wird von der Phosphinomethyleinheit Ph_2PCH_2 überbrückt. Der Abstand Eisenatome der Fe(1) und Fe(3) ist mit $269.0(1)$ pm wesentlich kürzer als von Fe(2) und Fe(4) ($274.2(2)$ pm). Dies mag auf den Effekt der Ph_2PCH_2 -Brücke mit dem kurzen P–C-Abstand zurückzuführen sein. Andererseits ist zu berücksichtigen, daß in der $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ -Gruppierung in jeder $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit drei CO-Liganden nahezu senkrecht zur Fe–Fe-Achse stehen und sich gegenseitig abstoßen. Entsprechende Befunde liegen für die Fe_4P -Spiroverbindungen mit μ_2 -Cl- bzw. μ_2 -PRR'-Brücken (R = CH_2Ph , R' = CH_2PR_2) E [15] bzw. F [16] vor.



Der Abstand der Fe-Atome der $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ -Einheit zum Spirozentrum P(2) [Fe(2)–P(2) $231.2(2)$, Fe(4)–P(2)

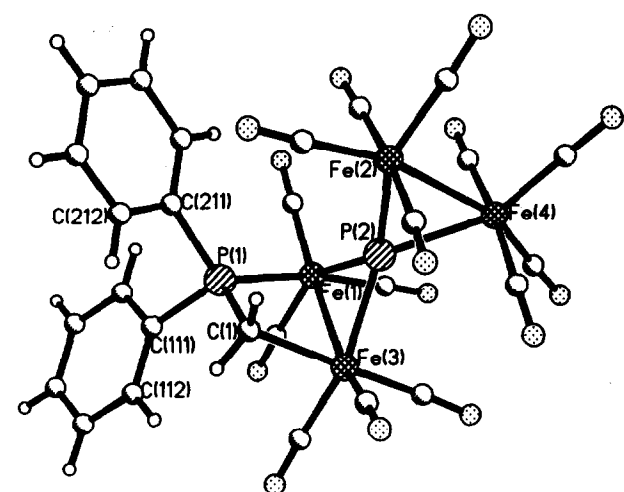


Abb. 2. Molekülstruktur von 6.

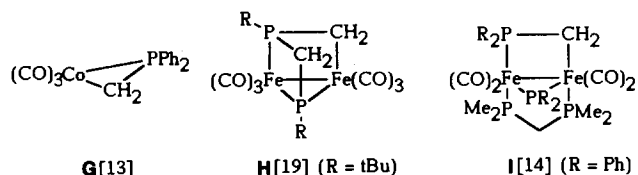
TABELLE 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 6. U_{eq} : äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe(1)	80(1)	3436(1)	6263(1)	39(1)
Fe(2)	–3608(1)	3149(1)	5932(1)	49(1)
Fe(3)	–908(1)	3080(1)	7721(1)	46(1)
Fe(4)	–3110(1)	4559(1)	6528(1)	53(1)
P(1)	–85(2)	2164(1)	6296(1)	41(1)
P(2)	–1869(1)	3510(1)	6597(1)	39(1)
O(11)	2548(5)	3354(4)	6885(4)	90(3)
O(12)	491(5)	3629(3)	4497(3)	74(2)
O(13)	250(5)	5048(3)	6573(4)	73(2)
O(21)	–4662(6)	2671(4)	7512(4)	93(3)
O(22)	–3658(5)	1546(3)	5543(4)	86(3)
O(23)	–5922(5)	3569(4)	5176(5)	109(3)
O(24)	–2324(5)	3473(3)	4388(3)	73(2)
O(31)	1226(7)	2676(4)	8660(4)	113(3)
O(32)	–829(6)	4578(4)	8467(4)	98(3)
O(33)	–2688(6)	2500(4)	8856(4)	108(3)
O(41)	–2009(6)	5005(3)	4958(4)	85(3)
O(42)	–3814(6)	4167(4)	8222(4)	94(3)
O(43)	–5443(6)	5217(4)	6094(5)	113(3)
O(44)	–1853(5)	5839(3)	7276(4)	85(2)
C(11)	1583(6)	3357(4)	6648(5)	56(3)
C(12)	304(6)	3540(4)	5174(4)	49(2)
C(13)	163(6)	4424(4)	6455(4)	48(2)
C(21)	–4252(7)	2895(5)	6917(6)	68(3)
C(22)	–3587(6)	2163(5)	5686(5)	61(3)
C(23)	–5057(7)	3415(5)	5479(6)	73(3)
C(24)	–2813(6)	3363(4)	4980(5)	55(3)
C(31)	412(8)	2816(5)	8276(5)	68(3)
C(32)	–858(7)	4010(5)	8154(4)	58(3)
C(33)	–2002(7)	2743(5)	8404(4)	63(3)
C(41)	–2437(7)	4813(4)	5548(5)	59(3)
C(42)	–3566(7)	4295(5)	7551(6)	66(3)
C(43)	–4554(8)	4958(6)	6248(6)	80(4)
C(44)	–2318(7)	5327(5)	6984(5)	64(3)
C(1)	–990(6)	2009(4)	7182(4)	50(2)
C(112)	1720(4)	1389(3)	7200(3)	69(3)
C(113)	2851	1069	7276	96(4)
C(114)	3614	1060	6600	85(4)
C(115)	3246	1370	5848	76(3)
C(116)	2115	1690	5772	66(3)
C(111)	1353	1699	6448	49(2)
C(212)	–996(5)	849(3)	5655(2)	71(3)
C(213)	–1469	374	5049	81(4)
C(214)	–1630	635	4243	73(3)
C(215)	–1318	1372	4042	70(3)
C(216)	–844	1847	4647	53(2)
C(211)	–684	1586	5454	48(2)

$233.0(2)$ pm] ist signifikant größer als der zwischen P(2) und Fe(1) bzw. Fe(3) [Fe(1)–P(2) $226.2(2)$, Fe(3)–P(2) $224.0(2)$ pm]. Dies ist wohl auf die Wechselwirkung des sperrigen Brückenliganden Ph_2PCH_2 mit der $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ -Gruppe zurückzuführen, die eine Aufweitung des Winkels Fe(2)–P(2)–Fe(1),(3) (133.0 , 133.4°) gegenüber Fe(4)–P(2)–Fe(1),(3) ($127.9(1)$, $126.6(1)^\circ$) zur Folge hat. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, daß

die im Vergleich zu Fe(2) und Fe(4) (mit je vier CO-Liganden) höhere π -Elektronendichte an Fe(1) bzw. Fe(3) (mit drei CO-Liganden und Ph_2P - bzw. CH_2 -Donor) zur Verkürzung der Bindungen Fe(1,3)-P(2) durch (M-P) π -Rückbindungseffekte führt.

Die Eisenatome Fe(1) und Fe(3) bilden zusammen mit C(1) und P(1) einen verzerrten nahezu planaren Ring (Abweichungen von der besten Ebene: Fe(1) - 7.2; P(1) 11.0; C(1) - 11.6; Fe(3) 7.8 pm), der mit der Ebene Fe(1)-Fe(3)-P(2) einen Interplanarwinkel von 94.2° einschließt. Während der Abstand Fe(3)-C(1) im typischen Bereich für Fe-C-Einfachbindungen [17] liegt, ist die Bindungslänge P(1)-C(1) [178.6(7) pm] im Vergleich zu der einer P-C-Einfachbindung (185.5 pm) [18] ungewöhnlich kurz. Die Bindungsverhältnisse im Fe_2PC -Vierring in **6** lassen sich daher durch ein Metallaylid mit komplexiertem ylidischem C-Atom beschreiben, wie dies von Lindner und Mitarbeitern [13] für Phosphametallacyclopropane, z.B. **G**, mit ähnlich kurzer P-C-Bindung [172.5(5) pm] im CoCP-Ring vorgeschlagen wurde.



Der P-C-Bindungsabstand im Fe_2PC -Vierring von **H** [19] bzw. **I** [14] ist mit 176.5(2) bzw. 178.7(6) pm dem in **6** vergleichbar und legt damit auch für diese Verbindung eine P-C-Bindungsordnung größer eins in der PCH_2 -Einheit nahe.

4. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden frisch destilliert eingesetzt. Die Darstellung des primären Phosphans erfolgte nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren [1].

4.1. Umsetzung von **1** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Zu einer Lösung von 0.93 g (4.0 mmol) **1** in 50 ml n-Octan wurden 1.46 g (4.0 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gegeben und die Mischung 12 h bei RT gerührt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der klaren, tiefrot gefärbten Reaktionslösung zeigte die Signale von **1** (7.5%), **2a** (7.5%), **2b** (15%) und **3** (70%). Der Versuch, die Komplexverbindungen durch präparative Schichtchromatographie zu trennen, mißlang. Die Umsetzung von 0.93 g (4.0 mmol) **1** mit zwei Äquivalenten $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (2.91 g (8.0 mmol)) in 50 ml THF unter den gleichen Bedingungen liefert ausschließlich **3**. Die Reaktions-

lösung wurde über Kieselgel 60 der Fa. Woelm abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Der verbleibende Rückstand wurde aus 20 ml Petrolether 40/60 umkristallisiert. Dabei fiel **3** in Form roter Kristalle an. Ausbeute: 1.66 g (73%). IR (n-Hexan, cm^{-1}): 2057st, 1993m, 1955st (C=O). Molmasse: Gef. (massenspektrometr.): 568; ber.: $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{P}_2$ 567.98. Analyse: Gef.: C, 44.34; H, 2.51; ber.: C, 44.41; H, 2.48%.

4.2. Darstellung der Clusterverbindung **4**

Eine Lösung von 0.58 g (2.5 mmol) **1** in 150 ml Toluol wurde mit 3.64 g (10 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ versetzt und anschließend 30 min auf 55°C erhitzt. Der nach Abziehen aller flüchtigen Anteile i. Vak. ($20^\circ\text{C}/0.1$ mbar) verbleibende Rückstand wurde in 5 ml Toluol aufgenommen und der präparativen Schichtchromatographie unterworfen (PSC-Platten der Fa. Merck, Kieselgel Si60, Laufmittel Toluol/Petrolether 40/60 (1/4)). Die Zone mit dem R_F -Wert 0.4 wurde mit CH_2Cl_2 eluiert. Nach Einengen der Lösung fiel **4** als intensiv blauvioletes bis schwarzes Pulver an, das zur weiteren Reinigung aus Petrolether 40/60 bei -20°C umkristallisiert wurde. Ausbeute: 0.38 g (23%). IR (n-Hexan, cm^{-1}): 2070st, 2036st, 2010st, 1996st, 1974st, 1962m (C=O). Molmasse: Gef. (massenspektrometr.): 652; ber.: $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2$ 651.85. Analyse: Gef.: C, 40.73; H, 2.11; ber.: C, 40.54; H, 2.16%.

4.3. Darstellung von **5**

Zu einer Suspension von 0.58 g (2.5 mmol) **1** in 100 ml n-Octan wurden 3.64 g (10 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gegeben und das Gemisch 1 h auf 80°C erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur über Kieselgel 60 der Fa. Woelm abfiltriert. Aus dem Filtrat fiel **5** beim Abkühlen auf -20°C in Form roter Kristalle an. Ausbeute: 0.63 g (31%). IR (n-Hexan, cm^{-1}): 2070m, 2055st, 2040st, 2017st, 1998st, 1984st, 1974m (C=O). Molmasse: Gef. (massenspektrometr.): 706 ($M^+ - 4\text{CO}$); ber. $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{Fe}_4\text{O}_{13}\text{P}_2$ 817.73. Analyse: Gef.: C, 37.92; H, 1.73; ber.: C, 38.19; H, 1.48%.

4.4. Synthese der Spiroverbindung **6**

Verfahren A: Das Phosphan **1** (0.58 g, 2.5 mmol) wurde zusammen mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (5.46 g (15 mmol)) in 100 ml Toluol 2 h auf 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung über eine Schicht mit Kieselgel Si 60 filtriert und das Filtrat anschließend mit 4 g Kieselgel Si 60 versetzt und zur Trockene eingengt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel Si 60, Laufmittel Petrolether 40/60) erhielt man **7** nach Eluieren der roten Zone mit CH_2Cl_2 als rotes Pulver, das zur weiteren Reinigung aus Petrolether 40/60 umkristallisiert wurde. Ausbeute: 0.73 g (35%).

Verfahren B: Die Lösung von 0.20 g (0.24 mmol) der Clusterverbindung **5** in 30 ml Toluol wurde 2 h zusammen mit 0.36 g (1.0 mmol) $Fe_2(CO)_9$ auf 60°C erwärmt. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte, daß sich ausschließlich **6** gebildet hatte. Die Aufarbeitung wie unter A lieferte 0.11 g (54%) **6**. IR (n-Hexan, cm^{-1}): 2115schw, 2069st, 2049st, 2040m, 2032m, 1981m, 1975m (C=O). Molmasse: Gef. (massenspektrometr.): 846; ber.: $C_{27}H_{12}Fe_4O_{14}P_2$ 845.74. Analyse: Gef.: C, 37.92; H, 1.63; ber.: C, 38.34; H, 1.43%.

4.5. Kristallstrukturanalyse von **6**

6, $C_{27}H_{12}O_{14}P_2Fe_4$, kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit a 11.226(2), b 17.778(4), c 16.174(3) Å, β 90.49(3)°, V 3228(1) Å³, $Z = 4$, $M = 845.7$, $D_{ber} = 1.74$ g cm^{-3} , $F(000) = 1680$. Im Winkelbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ wurden auf einem Siemens P4-Diffraktometer die Intensitäten von 5719 unabhängigen Reflexen (Kristallgröße $0.18 \times 0.32 \times 0.40$ mm, Mo $K\alpha$ -Strahlung) im ω -Betrieb gemessen. Nach der Datenreduktion verblieben 3985 Reflexe mit $F_o^2 > \sigma F_o^2$, die für die anschließende Verfeinerung verwendet wurden. Bei den Intensitätsdaten wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur ($\mu(Mo K\alpha) = 19.2$ cm^{-1} , ψ -Scan, min. Trans. 2.4%, max. Trans. 4.8%) angebracht. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate zu $R = 0.060$, $R_w = 0.059$ verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch die Gleichung $w = [(\sigma(F_o) + 0.012F_o^2)]^{-1}$ gegeben. Alle Nichtwasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren; die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet. Die Berechnungen erfolgten mit dem SHELXTL-Programmsystem [20].

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der Fa. Bayer AG und Hoechst AG danken wir für großzügige Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 XXV. Mitteilung: K. P. Langhans, O. Stelzer und N. Weferling, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 995.
- 2 G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 161.
- 3 K. Natarajan, O. Scheidsteger und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) 301.
- 4 F. Iwasaki, M. J. Mays, P. R. Raithby, P. L. Taylor und P. J. Wheatly, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) 185.
- 5 S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3400.
- 6 D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) 187.
- 7 H. Weichmann, B. Ochsler, I. Duchek und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) 465.
- 8 (a) D. J. Brauer, G. Hasselkuß, S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *Z. Naturforsch., Teil B*, 40 (1985) 961; (b) R. G. Austin und G. Urry, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3359.
- 9 K. Natarajan, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) 365.
- 10 A. J. Carty, S. A. MacLaughlin und D. Nucciarone, in J. G. Verkade und L. D. Quin (Hrsg.), *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH Publishers, Deerfield Beach, 1987, S. 559.
- 11 D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, G. Müller und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 35.
- 12 G. Huttner und K. Knoll, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 765.
- 13 E. Lindner, E. Ossig und M. Darmuth, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) 107; E. Lindner, P. Neese, W. Hiller und R. Fawzi, *Organometallics*, 5 (1986) 2030; E. Lindner, K. A. Starz, H. J. Eberle und W. Hiller, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1209.
- 14 N. M. Doherty, G. Hogarth, S. A. R. Knox, K. A. Macpherson, F. Melchior und A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 540.
- 15 G. Huttner, G. Mohr, B. Pritzlaff, J. v. Seyerl und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2044.
- 16 D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *Z. Naturforsch., Teil B*, 40 (1985) 1677.
- 17 F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1987) S1.
- 18 A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) S1.
- 19 D. J. Brauer, A. Ciccu, J. Fischer, G. Heßler, O. Stelzer und W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- 20 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57117, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.