

P-Funktionalisierte Diferriophosphonium Salze des Typs $[[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{PPhR}]^+\text{X}^-$ und $[[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{PCIR}]^+\text{X}^-$ *

Ingo-Peter Lorenz, Wolfgang Pohl, Heinrich Nöth und Martin Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, Meiserstr. 1, D-80333 München (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Januar 1994)

Abstract

Diferriophosphonium salts containing an alkyl-substituent can be synthesised by two different ways. The first is the deprotonation of $[[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{PPhH}]\text{Cl}$ (1) with KO^tBu in THF as a one-pot reaction at -78°C to give the unstable diferriophosphine complex $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PPh}$ (2) and its realkylation by RX ($\text{R} = \text{Me}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}_2\text{COOEt}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$), which results in the *open* diferriophenylalkylphosphonium salts $[[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{PPhR}]\text{X}$ (3a–c). Photolysis of 3a–c eliminates one CO-group with formation of the *closed* diferriophosphonium salts 4a–c with one bridging CO ligand and a Fe–Fe bond. Deprotonation of the salts 3a,b by bases gives the unstable neutral diferriophenylphosphorus-ylides or better the μ_2 -phosphaalkene complexes $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PPh}=\text{CHR}'$ (5a,b), which eliminate the dimer $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ to finally give the 1,3-diphosphetanes $(\text{PhPCHR}')_2$ by dimerisation of the unstable phosphaalkene. The second and much easier method for the preparation of diferriophosphonium salts is the cleavage reaction of $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ with RPCl_2 in toluene. The phosphine fragment RPCl inserts into the Fe–Fe bond to give the chlorine substituted diferriophosphonium salts $[[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{PCIR}]\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, ^i\text{Pr}, \text{Cl}$) (6d–g) and $[[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{PMesH}]\text{Cl}$ (7). The mass, IR and NMR spectra of 3, 4, 6 and 7 and the reactivity of the compounds 3a–c, as well as the results of the X-ray structure analysis of the first mixed alkyl-aryl-diferriophosphonium salt $[[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{PPhCH}_2\text{Ph}]\text{BPh}_4$ (3b'), are reported and discussed.

Zusammenfassung

Diferriophosphonium-Salze mit einem Alkyl-Substituenten können auf zwei Arten synthetisiert werden. Die erste Methode ist die Eintopfreaktion über die Deprotonierung von $[[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{PPhH}]\text{Cl}$ (1) mit KO^tBu in THF bei -78°C zum instabilen Diferriophosphan-Komplex $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PPh}$ (2) und dessen Realkylierung mit RX ($\text{R} = \text{Me}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}_2\text{COOEt}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$), wodurch die *offenen* Diferriophenylalkylphosphonium-Salze $[[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{PPhR}]\text{X}$ (3a–c) entstehen. Durch Photolyse von 3a–c wird ein CO-Ligand eliminiert unter Bildung der *geschlossenen* Diferriophosphonium-Salze 4a–c mit einem verbrückenden CO-Liganden und einer Fe–Fe-Bindung. Die Deprotonierung der Salze 3a,b durch Basen ergibt die instabilen neutralen Diferriophenylphosphor-Ylide oder besser die μ_2 -Phosphaalken-Komplexe $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PPh}=\text{CHR}'$ (5a,b), die $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ eliminieren, wodurch die instabilen Phosphaalkene entstehen, die letztlich zu 1,3-Diphosphetanen dimerisieren. Die zweite, einfachere Methode zur Darstellung von Diferriophosphonium-Salzen ist die Reaktion von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ mit RPCl_2 in Toluol. Das Phosphanfragment RPCl inseriert in die Fe–Fe-Bindung und es entstehen die Chlor-substituierten Diferriophosphonium-Salze $[[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{PCIR}]\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, ^i\text{Pr}, \text{Cl}$) (6d–g) und $[[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{PMesH}]\text{Cl}$ (7). Die Massen-, IR- und NMR-Spektren von 3, 4, 6 und 7, die Reaktivität der Verbindungen 3a–c und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse des ersten gemischten Alkyl-aryl-diferriophosphonium-Salzes $[[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{PPhCH}_2\text{Ph}]\text{BPh}_4$ (3b') werden berichtet und diskutiert.

Key words: Iron; Phosphorus; Carbonyl; Oxidative addition; Trimethylsilyl

1. Einleitung

Alkyl-substituierte Phosphonium-Salze des Typs $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_2\text{R}]\text{X}$ dienen als Edukte zur Darstellung

von Phosphor-Yliden des Typs $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}$ [1,2]. Aufgrund der isolobalen Zusammenhänge von 7-Elektronen-Substituenten mit 17-Elektronen-Metallkomplexfragmenten [3] können kationische Übergangsmetall-Phosphan-Komplexe als metallierte Phosphonium-Salze aufgefaßt werden und sollten sich auch zu Metall-substituierten Phosphor-Yliden deprotonieren lassen. Solche Metallo-Ylide bieten ein neues elektron-

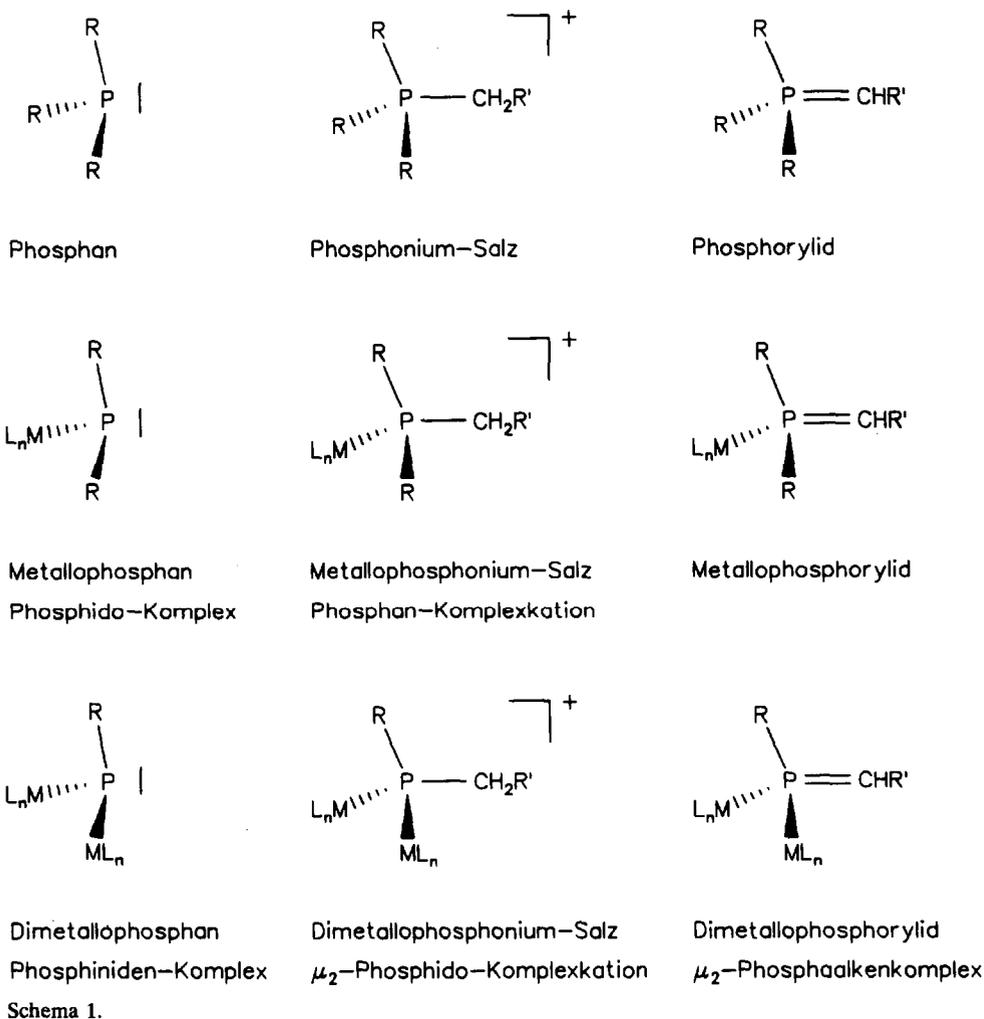
Correspondence to: Prof. Dr. I.-P. Lorenz.

* Herrn Professor W. Preetz zum 60. Geburtstag am 21. Juni 1994 gewidmet.

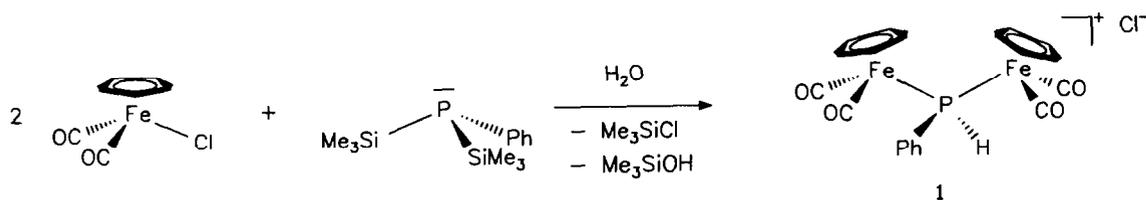
isches und sterisches Potential, das für gezielte stereospezifische Wittig-Synthesen interessant sein könnte. Eine kleine Übersicht über die erwähnte Isolobal-Analogie beim Phosphor ist in Schema 1 dargestellt. Über die Darstellung und vollständige Charakterisierung des ersten Monoferriophosphor-Ylids $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PBU}_3)(\text{PPh}_2=\text{CHCOOEt})$ wurde bereits kurz berichtet [4]; es wurde auch im Sinne der Wittig-Reaktion mit Benzaldehyd umgesetzt und das *cis-trans* Verhältnis der entstehenden Alkene bestimmt [5]. Erste Hinweise auf den Phosphoniumcharakter von kationischen Übergangsmetall-Phosphan-Komplexen erhielten wir bei der Charakterisierung von Di- und Triferriophosphonium-Salzen des Typs $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PPhR}]^+\text{X}^-$ bzw. $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_3\text{PH}]^+\text{X}^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$) [6]. Einige der Diferriophosphonium-Komplexe wurden früher dargestellt, als solche aber

nicht erkannt [7,8] und deshalb nicht weiter eingesetzt. Im Falle von $\text{R} = \text{Ph}$ wurde die Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse belegt [6].

Ziel dieser Arbeit war es, gemischt-substituierte Diferriio-alkylphosphonium-Salze darzustellen, ihre Struktur zu bestimmen und ihre Reaktivität zu untersuchen. Über zwei Varianten zur Synthese solcher Verbindungen haben wir bereits berichtet; es ist einmal die Umsetzung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ mit Alkylphenyl-silylphosphanen zu $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PPhR}]^+\text{Cl}^-$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{CH}_3$) [9], wobei sich die Darstellung und Handhabung dieser gemischten Silylphosphane oft als schwierig und unangenehm erweist. Die zweite Methode ist die Umsetzung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ mit dem einfach herzustellenden Bis(trimethylsilyl)phenylphosphan $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$, wobei man den P-H-funktionellen Komplex $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PPhH}]^+\text{Cl}^-$ in guter Ausbeute



Schema 1.



erhält [6]. Diesen kann man durch einfache Deprotonierung und Realkylierung des intermediär entstehenden Diferriophosphans $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PPh}$ in Arylalkyl-substituierte Diferriophosphonium-Salze $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PRPh}]\text{X}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, CH_2COOEt , Me) überführen, darüber wurde in [9] nur unvollständig berichtet. Eine dritte, neue und sehr einfache Methode zur Darstellung von Alkyl-funktionellen Diferriophosphonium-Salzen, die oxidative Additionsreaktion von Dichloralkylphosphanen mit $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ wird im folgenden vorgestellt. Analoge Reaktionen kennt man bereits von AsCl_3 und SbCl_3 , die zu den entsprechenden Dichlorodiferriarsonium- und -stibonium-Ionen führen [10,11]; in ähnlicher Weise wird PCl_3 von uns eingesetzt.

Mit den Alkyl-substituierten Verbindungen wurden Deprotonierungs-Versuche in α -Position zur Erzeugung von metallierten Phosphor-Yliden durchgeführt, über deren überraschende Ergebnisse im folgenden berichtet wird.

2. Ergebnisse und Diskussion

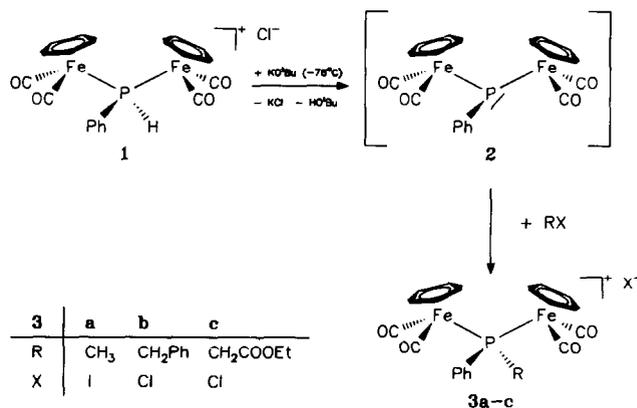
2.1. Darstellung und Eigenschaften

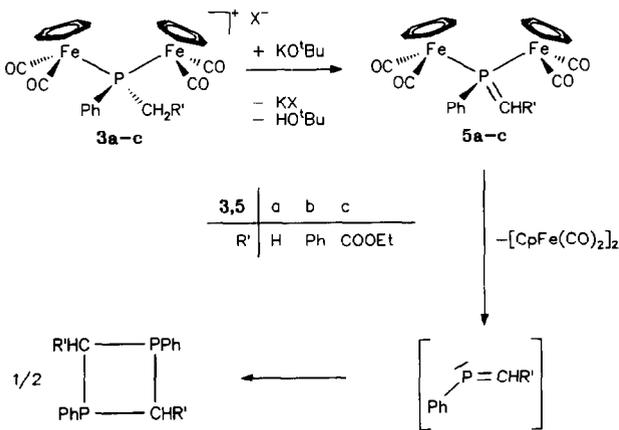
Bei der Umsetzung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ mit dem Silylphosphan $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ entsteht der Komplex $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PPhH}]\text{Cl}$ (1) in hoher Ausbeute (Gleichung (1)). Wird dieses P-H-funktionelle Salz bei -78°C in THF mit KO^tBu deprotoniert, so läßt sich die Bildung des instabilen, dunkelroten Diferriophenylphosphans $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PPh}$ (2) spektroskopisch und chemisch nachweisen. Wie die ^{31}P -NMR-Spektren mit einer chemischen Verschiebung von 108 ppm zeigen, ist 2 bis -10°C stabil. Bei höheren Temperaturen zersetzt es sich zu nicht mehr nachweisbaren Folgeprodukten. Mit Alkylierungsmitteln RX ($\text{R} = \text{Me}$, CH_2Ph , CH_2COOEt , $\text{X} = \text{Cl}$, I) gelingt bei tiefen Temperaturen gemäß Gleichung (2) die gezielte Realkylierung zu den Alkyl-diferrio-phenylphosphonium-Salzen $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PPhR}]\text{X}$ (3a-c). Diese Verbindungen sind gelb, luft- und feuchtigkeitsbeständig und in allen polaren Lösungsmitteln wie z.B. Aceton und CH_3CN löslich. Sie sind jedoch unlöslich in Ethern, Aromaten und Alkanen. Aus einer methanolischen Lösung läßt

sich 3b mit NaBPh_4 umsalzen. Das Tetraphenylborat 3b' ist in Aceton löslich. Durch langsames Verdunsten des Acetons fällt 3b' kristallin an. Durch Umkristallisieren aus Dichlormethan bei -30°C bilden sich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle.

Mit den Verbindungen 3a-c liegen nun geeignete Substrate für metallorganische Wittig-analoge Reagenzien vor, sie besitzen in α -Position Methylengruppen, die wie herkömmliche Alkylphosphonium-Salze ebenfalls Deprotonierungsreaktionen, in diesem Fall zu Metallophosphor-Yliden, eingehen sollten. Bei gezielten Deprotonierungsversuchen mit 3a-c beobachtet man jedoch, daß bevorzugt $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ eliminiert wird, und daß die gemäß Gleichung (3) freigesetzten Phosphaalkene zu 1,3-Diphosphetanen dimerisieren.

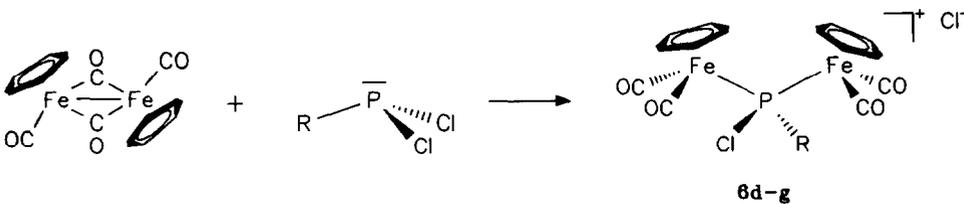
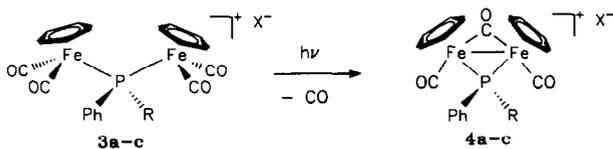
Lediglich bei sehr tiefen Temperaturen (-80°C) lassen sich die Deprotonierungsprodukte 5a,b durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachweisen. Die Verbindungen 5a,b bezeichnet man aufgrund ihrer Eliminierungstendenz besser als über zwei Eisenzentren gebundene μ_2 -Phosphaalken-Komplexe. Ihre chemischen Verschiebungen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind in Tabelle 1 enthalten. Die bei Temperaturen ab -70°C durch Abspaltung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ entstehenden freien Phosphaalkene $\text{PhP}=\text{CHR}'$ sind aufgrund ihrer geringen sterischen Abschirmung kinetisch nicht stabil und somit nicht faßbar; Abfangreaktionen sind geplant. Sie dimerisieren sofort zu den entsprechenden





1,3-Diphosphetanen $[\text{PhPCHR}']_2$. Im Falle von $\text{R}' = \text{Ph}$ gelang es, das 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-diphosphetan aus der Reaktionslösung von **3b** bzw. **5b** massenspektrometrisch nachzuweisen.

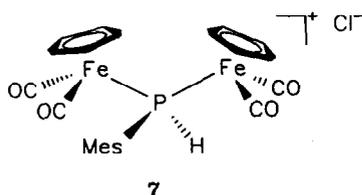
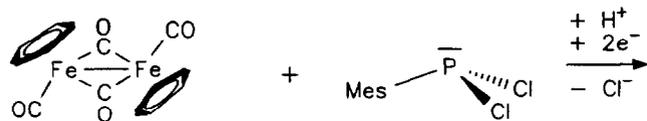
Die *offenen* Verbindungen **3a-c** sind außerordentlich photolabil. Bereits am Tageslicht, besser und schneller in einer Photolyseapparatur wird ein CO-Ligand abgespalten, wobei gemäß Gleichung (4) die μ_2 -CO-verbrückten *geschlossenen* Verbindungen $[\mu\text{-CO}(\text{CpFe}(\text{CO}))_2\text{PPhR}]\text{X}$ (**4a-c**) mit einer Fe-Fe-Bindung entstehen. Es handelt sich um tiefrote Feststoffe, die nur noch in polaren Lösungsmitteln wie Methanol und Aceton löslich sind. In einer früheren Arbeit wurden sie als Nebenprodukte nur IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert [9]. Nun gelang ihre Isolierung und vollständige Charakterisierung.



	6d	6e	6f	6g
R	Ph	Me	iPr	Cl

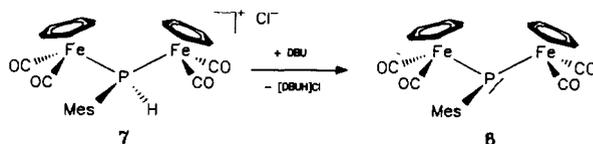
Um die beiden Silylmethode zur Darstellung von Diferrri-alkylphosphonium-Salzen zu umgehen, und eine weitere Variation der P-Substituenten zu ermöglichen, wurde $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ auch mit $\text{R}'\text{PCl}_2$ umgesetzt ($\text{R}' = \text{Ph}, \text{Me}, \text{}^1\text{Pr}, \text{Cl}, \text{Mes}$). In Analogie zu den Umsetzungen von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ mit AsCl_3 und SbCl_3 [10,11] resultiert auch bei dessen Umsetzung mit $\text{R}'\text{PCl}_2$ ($\text{R}' = \text{Cl}, \text{Ph}, \text{Me}, \text{}^1\text{Pr}$) in Toluol bei 60°C eine allmähliche Niederschlagsbildung. Das Phosphan spaltet ein Chlorid-Ion ab, das $\text{R}'\text{PCl}$ -Fragment inseriert in die Fe-Fe-Bindung, wobei die verbrückenden CO-Gruppen in terminale übergehen und die neuen Phosphonium-Salze **6d-g** entstehen. Im Prinzip handelt es sich um eine oxidative Additionsreaktion von $\text{R}'\text{PCl}_2$ an $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ unter Bildung der gelben Diferrriophosphonium-Salze $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{R}'\text{PCl}]\text{Cl}$ (**6d-g**), die im Gegensatz zu **3a-c** anstelle eines Organyl-Substituenten einen Chlor-Substituenten tragen (Gleichung (5)). Die Verbindungen **6d-g** sind sehr schwer löslich in allen Solventien mit Ausnahme von Aceton und Methanol, wo sie etwas löslich sind, und DMSO, das **6d-g** gut löst. Sie lassen sich wesentlich schwerer photolytisch decarbonylieren als **3a-c** und sind an Luft nur kurze Zeit stabil. Die Deprotonierung der P-Cl-funktionellen Diferrriophosphonium-Salze **6e,f** zu den analogen Diferrriophosphor-Yliden bzw. μ_2 -Phosphaalken-Komplexen $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PClCR}'_2$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$), ist möglich; die Untersuchungen dazu sind noch nicht abgeschlossen. Gleiches gilt für die Chloridabstraktion bei den Letztgenannten, um zu bisher unbekanntem Diferrriophosphonium-Salzen $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{P}=\text{CR}'_2]\text{X}$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$) zu gelangen; über diese Ergebnisse wird an anderer Stelle berichtet.

Die Umsetzung von Dichlormesitylphosphan mit $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ verläuft überraschend; der Chlorid-Substituent am Phosphor wird bereits durch geringste Feuchtigkeitsspuren vollständig gegen ein Proton ausgetauscht, wobei das zu Verbindung **1** analoge P-H-funktionelle Diferrriomesitylphosphonium-Salz $[\{\text{CpFe}$



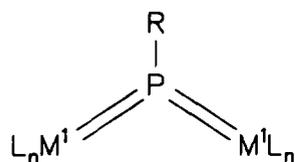
$(\text{CO})_2\text{P}(\text{Mes})\text{H}]\text{Cl}$ (7) entsteht (Gleichung (6)). Dies entspricht einer Reduktion; die beiden Elektronen liefert vermutlich das Dimere $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, da in der Reaktionslösung $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ nachgewiesen werden kann. Der größere sterische Anspruch der Mesitylgruppe im Vergleich zu den "normalen" o.g. Resten R in **6d–g** könnte die Bildung von **7** zusätzlich begünstigen. Einen ähnlichen, aber hydrolytisch bedingten Austausch haben wir in Gleichung (1) kennengelernt und auch beim Umsalzen des Tetraferriarsoniumsalzes $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_4\text{As}]\text{Cl}$, wobei $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_3\text{As-OH}]\text{BPh}_4$ entsteht, bereits beobachtet [12]. Wie **1** läßt sich auch **7** in THF mit DBU gemäß Gleichung (7) deprotonieren, wobei das dunkelbraune Diferriophosphan $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{P}(\text{Mes})$ (**8**) entsteht, welches NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Es ist bei Raumtemperatur einige Zeit haltbar; seine Realkylierung mit z.B. MeI verläuft jedoch nicht glatt, da das freie Elektronen-Paar durch die großen Reste $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ und Mes zu stark abgeschirmt ist. Analoge Reaktionen mit stärkeren Alkylierungsmitteln wie $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ bzw. Oxidationsmitteln sind noch nicht abgeschlossen [13]. **8** gehört prinzipiell zu den von Huttner et al. erschlossenen Phosphiniden-Komplexen [14,15], bei denen aber der RP-Brücken-Ligand zwischen zwei 16-VE-Komplexfragmenten wie CpMn

$(\text{CO})_2$ als 3c4e-Bindungssystem fungiert, während er hier als 2-Elektronen-Donor (3c2e-System) gegenüber den beiden 17-VE-Komplexfragmenten $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ auftritt (vgl. Schema 2).



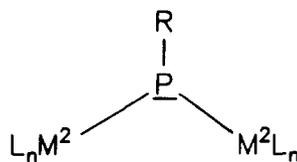
2.2. Spektren

Die spektroskopischen Daten der Komplexe **1–5** sind in Tabelle 1 zusammengetragen. Zum Vergleich ist Verbindung **1** [6] mit aufgeführt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des Deprotonierungsproduktes **2**, das aus **1** hervorgeht, liegt stark tieffeldverschoben bei 108.6 ppm (-10°C). Die IR-Spektren von **3a–c** weisen im Carbonylbereich jeweils vier Banden auf, deren Lage zwischen 1980 und 2050 cm^{-1} typisch für terminale CO-Gruppen ist. **3c** weist zusätzlich noch eine (CO)-Bande der Ethoxycarbonylfunktion bei 1719 cm^{-1} auf. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale liegen als Singulets mit zunehmenden $-I$ -Effekt der Substituenten R von 33.3 auf 66.8 ppm steigend im Erwartungsbereich. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen die typischen Signale für die Phenylprotonen zwischen 7.2 und 7.7 ppm sowie die Dubletts für die Cyclopentadienylprotonen zwischen 5.06 und 5.28 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^3J(\text{PH})$ von 1.3–1.4 Hz. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3a–c** werden die Signale für die Cyclopentadienylgruppe bei 89–90 ppm gefunden. Die bei -80°C gemessenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der aus **3a,b** durch Deprotonierung in α -Position erhaltenen Diferrio- μ_2 -phosphaalkene **5a,b** zeigen Singulets bei 170.6 bzw. 172.7 ppm und damit eine extreme Tieffeldverschiebung an. Dies kann mit den neuen Bindungsverhältnissen am Phosphor, die nicht mehr einem Phosphonium-Ion, sondern einem μ_2 -Phosphaalken entsprechen, begründet werden.



$\text{L}_n\text{M}^1 = 16 \text{ VE-Komplexfragment}$

z.B. $\text{CpMn}(\text{CO})_2$



$\text{L}_n\text{M}^2 = 17 \text{ VE-Komplexfragment}$

z.B. $\text{CpFe}(\text{CO})_2$

Schema 2.

Bei den CO-verbrückten Verbindungen **4a–c** findet man im IR-Spektrum erwartungsgemäß nur noch drei Carbonylschwingungen, zwei im terminalen Bereich zwischen 1986 und 2030 cm^{-1} und eine im verbrückenden Bereich zwischen 1819 und 1825 cm^{-1} . In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4a–c** sind die δ -Werte der Cyclopentadienylprotonen im Vergleich zu den *offenen* Verbindungen **3a–c** um *ca.* 0.4 ppm tieffeldverschoben; die Kopplungskonstanten fallen unter 1 Hz (0.98 Hz bei **4b**). Auch die δ -Werte der Methyl- bzw. Methylenprotonen der direkt am Phosphor gebundenen Gruppen erfahren im Vergleich zu denen von **3a–c** eine Tieffeldverschiebung um *ca.* 0.6 ppm. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von **4a–c** weisen eine extreme Tieffeldverschiebung gegenüber den *offenen* Komplexen **3a–c** auf. Die Signale erscheinen in einem relativ engen Bereich bei 242–255 ppm. Die Ursache dafür liegt in dem extrem kleinen Winkel am Phosphor ($\text{Fe-P-Fe} = 73^\circ$) und in der Fe-Fe-Bindung ($\text{Fe-Fe} = 2.631 \text{ \AA}$) in Verbindungen des Typs **4** [9]. In den

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren findet man wie bei den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eine Tieffeldverschiebung der Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome; sie beträgt hier 1 ppm.

In Tabelle 2 sind die spektroskopischen Daten der Komplexe **6–8** zusammengestellt. Die P-Cl-funktionellen Verbindungen **6d–f** zeigen im IR-Spektrum wiederum vier terminale CO-Schwingungen zwischen 1999 und 2065 cm^{-1} . Bei **6e** liegen jeweils zwei Schwingungen so nahe beieinander, so daß sie nur als zwei breite Signale registriert werden. Das symmetrische Dichlorphosphonium-Salz **6g** besitzt vermutlich ideale C_{2v} -Symmetrie, so daß nur zwei CO-Schwingungen bei 2020 und 2056 cm^{-1} registriert werden. Verbindung **7** ist mit **1** vergleichbar, so daß ähnliche CO-Frequenzen gefunden werden. Nur die beiden niedrigsten Wellenzahlen bei 2000 und 2010 cm^{-1} in **1** verschmelzen zu einem breiten Signal bei 2005 cm^{-1} in **7**. Die P-H-Schwingung liegt ähnlich wie die von **1** bei 2338 cm^{-1} . Aufgrund der hohen Elek-

TABELLE 1. Spektroskopische Daten von 1–5

	IR (CO) ^a	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ^b	^1H ^c	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ^c
1	2050, 2034, 2010, 2000; 2337 (PH)	1.3 $^1J(\text{PH}) = 335$	7.2–7.5 (m, Ph), 6.06 (d, $^1J(\text{PH}) = 335$), 4.67 (d, $^3J(\text{PH}) = 1.4$, Cp)	212.4, 212.0 (d, $^2J(\text{PC}) = 20$, CO), 142.8 (d, $^1J(\text{PC}) = 26.5$, <i>ipso</i> -Ph), 131.8 (d, $^2J(\text{PC}) = 7.6$, <i>o</i> -Ph), 130.5 (d, $^4J(\text{PC}) = 2.6$, <i>p</i> -Ph), 129.8 (d, $^3J(\text{PC}) = 10.1$, <i>m</i> -Ph), 89.3 (d, $^3J(\text{PC}) = 2$, Cp)
2		108.6 (–10°C)		
3a	2046, 2030, 2000, 1987	33.3	7.2–7.7 (m, Ph), 5.19 (d, $^3J(\text{PH}) = 1.23$, Cp), 2.33 (d, $^2J(\text{PH}) = 8.6$, CH_3)	129.7–130.4 (m, Ph), 88.9 (Cp)
3b	2043, 2027, 1994, 1983	66.8	6.9–7.7 (m, Ph), 5.06 (d, $^3J(\text{PH}) = 1.4$, Cp), 4.09 ($^2J(\text{PH}) = 6.8$, CH_2)	213.8, 214.2 (CO), 139.8, 128.7–132.1 (m, Ph), 89.1 (Cp), 44.9 (d, $^2J(\text{PC}) = 6.8$, CH_2)
3c	2050, 2033, 2004, 1991, 1725	50.5	7.3–7.7 (m, Ph), 5.28 (d, $^3J(\text{PH}) = 1.4$, Cp), 4.27 (q, $^3J(\text{HH}) = 7.2$, CH_2CH_3), 3.75 (d, $^2J(\text{PH}) = 9.9$, PCH_2), 1.29 (t, $^3J(\text{HH}) = 7.2$, CH_2CH_3)	128.9–133.0 (m, Ph), 89.1 (Cp)
4a	2024, 1977, 1830	250.0	7.3–8.0 (m, Ph), 5.52 (Cp), 2.95 (d, $^2J(\text{PH}) = 12.2$, CH_3)	129.4–133.5 (m, Ph), 90.1 (Cp)
4b	2027, 2011, 1828	254.2	7.4–7.8 (m, <i>PPh</i>), 7.0–7.3 (m, PCH_2Ph), 5.59 (d, $^3J(\text{PH}) = 0.98$, Cp), 4.69 (d, $^2J(\text{PH}) = 10.0$, CH_2)	128.6–136.0 (m, Ph), 90.3 (Cp)
4c	2030, 2005, 1825, 1715	242.7	7.3–7.8 (m, Ph), 5.64 (Cp), 3.95 (q, $^3J(\text{HH}) = 7.0$, CH_2CH_3), 3.9 (d, $^2J(\text{PH}) = 13$, PCH_2), 0.99 (t, $^3J(\text{HH}) = 7.0$, CH_2CH_3)	128.1–135.0 (m, Ph), 90.2 (Cp)
5a		170.6 (–80°C)		
5b		172.7 (–80°C)		

^a In CH_3CN (**1**) bzw. in CH_2Cl_2 (**3a–c**, **4a–c**) (cm^{-1}).

^b In CH_3CN (**1**), THF (**2**, **5a,b**), CH_2Cl_2 (**3a–c**), MeOH (**4a–c**) δ (ppm), J (Hz), bei **1** gekoppelt.

^c In CD_3CN (**1**), d_4 -MeOH (**3a–c**, **4a–c**) δ (ppm), J (Hz).

tronegativität der Cl-Atome sind die Werte der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von **6d–g** gegenüber denen von **3a–c** stark tieffeldverschoben und liegen zwischen 161 und 227 ppm. Beim Dichlorderivat **6g** verschiebt sich das Signal sogar auf 358.5 ppm. Die P–H-funktionelle Verbindung **7** weist dagegen eine Hochfeldverschiebung von -57 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^1J(\text{PH})$ von 330 Hz auf, sie gleicht der von **1**. Ebenso wie bei der Deprotonierung von **1** zu **2** beobachtet man auch bei der Deprotonierung von **7** zu **8** eine bemerkenswerte Tieffeldverschiebung des Signals im ^{31}P -NMR-Spektrum auf 26 ppm. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **8** gleichen denen von **7**. Nur die Signale der Mesitylkohlenstoffatome von **8** sind gegenüber denen von **7** etwas tieffeldverschoben. Mit Ausnahme von **6d** liegen die ^1H -NMR-Verschiebungen der Cyclopentadienyl-Protonen von **6e–g** stark tieffeldverschoben bei 5.1 bis 5.8 ppm. Die ^{13}C -NMR-Werte dieser Gruppe werden zwischen 85.5 und 87.1 ppm registriert, eine Ausnahme bildet das Dichlorderivat **6g**, dessen Signal aufgrund zweier elektronenziehender Substituenten deutlich tieffeldverschoben (90.1 ppm) ist. Die ^1H - bzw. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **7** liegen ähnlich wie die von **1** bei 4.9 bzw. 88.7 ppm für die Cp-Gruppe.

2.3. Röntgenstrukturanalyse von **3b'**

Am Beispiel des Tetraphenylborats $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{-PPhCH}_2\text{Ph}]\text{BPh}_4$ (**3b'**) wurde zur vollständigen Charakterisierung eines Aryl-alkyl-diferriophosphonium-Salzes eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (vgl. Abb. 1 und Tab. 3). Das Salz kristallisiert mit *ca.* 1.25 Solvensmolekülen Dichlormethan aus, d.h. die Positionen in der Elementarzelle sind nicht vollständig

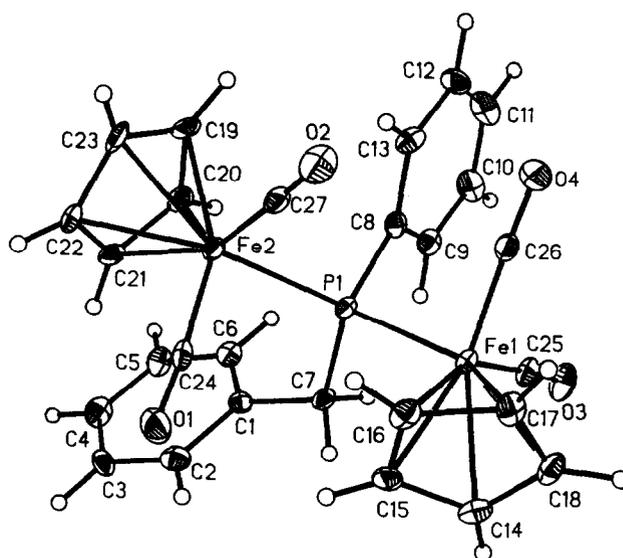


Abb. 1. Molekülstruktur von **3b'** (nur Kation).

besetzt [21]. Die beiden Eisen-Atome besitzen pseudotetraedrische Koordinationssphären, die über das Phosphoratom eckenverknüpft sind. Der Fe–P-Abstand ist mit 2.30 Å genauso groß wie der im Diphenyldiferriophosphoniumderivat [6]. Der Abstand der beiden Fe-Atome liegt bei 4.00 Å und damit außerhalb einer Fe–Fe-Bindung. Die tetraedrische Umgebung des Phosphoratoms ist stark verzerrt. Wegen des großen Platzbedarfs der metallorganischen Substituenten ist der Winkel Fe–P–Fe mit 119.7° relativ groß. Naturgemäß verringert sich der Winkel C(7)–P–C(8) auf 104.6°. Der Winkel am Methylkohlenstoffatom P–C(7)–C(1) ist aufgrund der sperrigen Reste

TABELLE 2. Spektroskopische Daten von **6–8**

	IR (CO) ^a	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	^1H ^b	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ^b
6d	1999, 2015, 2043, 2059	227 (CH ₂ Cl ₂)	6.8–7.2 (Ph), 4.70 (Cp)	210.0 (CO), 120.0–129.3 (Ph), 87.1 (Cp)
6e	2007, 2054	161 (DMSO) 174 (THF)	1.7 (Me), 5.7 (Cp)	86.5 (Cp)
6f	2005, 2048 2052, 2065	181 (DMSO) 212 (CH ₃ CN)	5.8 (Cp), 2.7 (CH), 1.4 (Me)	209.9 (d, $^3J(\text{CP}) = 27$, CO), 86.5 (Cp), 35.1 (d, $^1J(\text{CP}) = 37$, CH), 17.0 (d, $^2J(\text{CP}) = 42$, CH ₃)
6g	2020, 2056	359 (CD ₃ CN)	5.1 (Cp)	204.2 (CO), 90.1 (Cp)
7	2005, 2031, 2050; 2338 (PH)	-57.0 (CD ₃ CN) d, $^1J(\text{PH}) = 330$	7.0–7.2 (Mes), 4.9 (Cp), 2.3 (Me)	209.6 (d, $^3J(\text{CP}) = 20$, CO), 123.4–135.5 (Mes), 88.7 (Cp), 19.0 (Me)
8		25.5 (THF) 26.5 (DMSO- <i>d</i> ₆)	7.0–7.2 (Mes), 5.0 (Cp), 2.25 (Me)	128.1–141.2 (Mes), 88.5 (Cp), 20.7 (Me)

^a In CH₂Cl₂ (**6d,g**, **7**) bzw. in CH₃CN (**6e,f**).

^b In CD₃CN (**6d,g**, **7**) bzw. in DMSO-*d*₆ (**6e,f**, **8**).

TABELLE 3. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **3b'** (Standardabweichung in Klammern)

Bindung	Winkel		
Fe(1)–P(1)	2.306(4)	Fe(1)–C(25)–O(3)	176.9(10)
Fe(2)–P(1)	2.302(3)	Fe(1)–C(26)–O(4)	174.8(10)
Fe(1)–C(25)	1.790(11)	Fe(2)–C(24)–O(1)	175.7(10)
Fe(1)–C(26)	1.776(10)	Fe(2)–C(27)–O(2)	177.9(10)
Fe(2)–C(24)	1.764(11)	Fe(1)–P(1)–Fe(2)	119.7(1)
Fe(2)–C(27)	1.771(11)	C(25)–Fe(1)–C(26)	97.3(5)
O(1)–C(24)	1.149(13)	C(24)–Fe(2)–C(27)	96.2(5)
O(2)–C(27)	1.154(14)	C(7)–P(1)–C(8)	104.6(5)
O(3)–C(25)	1.130(13)	Fe(1)–P(1)–C(7)	103.4(3)
O(4)–C(26)	1.130(13)	Fe(1)–P(1)–C(8)	105.2(4)
P(1)–C(7)	1.885(10)	Fe(2)–P(1)–C(7)	113.2(3)
P(1)–C(8)	1.846(11)	Fe(2)–P(1)–C(8)	109.5(3)
C(7)–C(1)	1.509(15)	P(1)–C(7)–C(1)	120.2(7)
Fe(1)···Fe(2)	4.000(4)	C(24)–Fe(2)–P(1)	92.5(4)
		C(25)–Fe(1)–P(1)	89.0(4)
		C(26)–Fe(1)–P(1)	93.1(3)
		C(27)–Fe(2)–P(1)	91.2(4)

gegenüber dem Tetraederwinkel auf 120.2° stark aufgeweitet. Alle anderen Bindungsabstände und -winkel liegen im üblichen Bereich; eine Auswahl ist in Tabelle 3 zusammengestellt.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in vakuumgetrockneten Glasgeräten unter Argon durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden üblicherweise getrocknet, destilliert und Argon-gesättigt eingesetzt. Die Ausgangsverbindung **1** [6], die Phosphane $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ [16], PCl_2Mes [17], PCl_2iPr [18] und die metallorganischen Edukte $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ [19] und $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ [20] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Für die spektroskopischen Messungen standen folgende Geräte zur Verfügung: IR: Nicolet 520 FT-IR-Spektrometer; ^{31}P -NMR: Jeol GSX 270; ^1H - und ^{13}C -NMR: Jeol EX 400. MS: Varian MAT 711 A; Röntgenstrukturanalyse: Siemens P4.

3.1. Darstellung von $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PPhR}]X$ ($R = \text{Me}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}_2\text{COOEt}$; $X = \text{Cl}, \text{I}$) (**3a–c**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Suspension von ca. 4 mmol $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PPhH}]\text{Cl}$ (**1**) in 5 ml THF werden bei -78°C ca. 4 mmol KO^tBu gegeben. Dabei bildet sich aus **1** eine dunkelbraunrote Lösung von intermediärem **2**. Zu dieser Lösung gibt man 4 mmol des entsprechenden Alkylierungsmittels RX . Die Lösung läßt man nun auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch ca. 1–2 Stunden weiter, bis eine hellbraune Suspension entsteht. Von dieser wird THF destillativ i.V. entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml

Dichlormethan aufgenommen und über eine kurze Kieselgel-Säule filtriert. Die Produkte **3a–c** werden aus dem Filtrat mit Diethylether als gelbe Feststoffe gefällt, abfiltriert, mit Toluol und Petrolether gewaschen und i.V. getrocknet.

3.1.1. Bis[cyclopentadienyldicarbonylferrio]methylphenylphosphoniumiodid (**3a**)

Ansatz 1.89 g (3.79 mmol) **1**, 0.54 g (3.80 mmol) MeI und 0.43 g (3.83 mmol) KO^tBu . Ausbeute 1.59 g (69.4%). Schmp. 183°C . FD-MS (m/e) 477 $[\text{M} - \text{I}]^+$. Elemental analysis: $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{PI}$ (603.94) gef. (ber.) (%) C 50.0 (49.8), H 3.1 (3.0), I 22.0 (22.1).

3.1.2. Bis[cyclopentadienyldicarbonylferrio]benzylphenylphosphoniumchlorid (**3b**)

Ansatz 1.80 g (3.61 mmol) **1**, 0.46 g (3.63 mmol) PhCH_2Cl und 0.41 g (3.65 mmol) KO^tBu . Ausbeute 1.76 g (83.0%). Schmp. 193°C . FD-MS (m/e) 553 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$. Elemental analysis: $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{PCL}$ (588.59) gef. (ber.) (%) C 55.5 (55.1), H 3.5 (3.7), Cl 6.0 (6.5).

3.1.3. Bis[cyclopentadienyldicarbonylferrio](ethoxycarbonylmethyl)phenylphosphoniumchlorid (**3c**)

Ansatz 2.18 g (4.37 mmol) **1**, 0.54 g (4.41 mmol) $\text{EtOOCCH}_2\text{Cl}$ und 0.49 g (4.37 mmol) KO^tBu . Ausbeute 1.23 g (48.2%). Schmp. 134°C . FD-MS (m/e) 584 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$. Elemental analysis: $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{PCL}$ (584.55) gef. (ber.) (%) C 49.0 (49.3), H 3.5 (3.8), Cl 6.7 (6.0).

3.2. Darstellung von $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PPhCH}_2\text{Ph}]B\text{Ph}_4$ (**3b'**)

Zur Gewinnung von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse löst man 200 mg (0.34 mmol) **3b** in 2 ml Methanol und fügt 0.4 g NaBPh_4 hinzu. Dabei fällt das Tetraphenylborat **3b'** als gelber Niederschlag aus. Durch Versetzen mit Aceton erhält man wieder eine klare Lösung, in der sich durch langsames Verdunsten des Acetons gelbe Kristalle bilden. Diese werden aus Dichlormethan bei -30°C umkristallisiert, abfiltriert und dreimal mit kaltem Methanol gewaschen. **3b'** kristallisiert mit ca. 1.25 Molekülen Dichlormethan aus.

Ausbeute 292 mg (88.1%). Schmp. 153°C . Elemental analysis: $\text{C}_{51}\text{H}_{42}\text{BFe}_2\text{O}_4\text{P} \cdot 1.25 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (974.29) gef. (ber.) (%) C 64.02 (64.13), H 4.38 (4.58).

3.3. Darstellung von $[(\mu\text{-CO})\{\text{CpFeCO}\}_2\text{PPhR}]X$ ($R = \text{Me}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}_2\text{COOEt}$; $X = \text{Cl}, \text{I}$) (**4a–c**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Man bestrahlt eine Lösung von 1–2 mmol $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PPhR}]X$ (**3a–c**)

TABELLE 4. Kristall- und Meß-Daten von **3b'**^a

Empirische Formel	C ₅₃ H ₄₆ BCl ₄ Fe ₂ O ₄ P
Farbe; Form	braune Prismen
Kristallgröße (mm)	0.26 · 0.26 · 0.22
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 14.315(11) Å <i>b</i> = 19.484(14) Å <i>c</i> = 17.622(14) Å <i>β</i> = 98.53(2)°
Volumen	4861(10) Å ³
Z	4
MG	1042.2
Dichte (ber.)	1.424 g cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.895 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	2144
<i>Daten-Sammlung</i>	
Diffraktometer	Siemens P4
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073 Å)
Temperatur	213 K
Monochromator	Hochorientierter Graphitkristall
2 θ Bereich	3.0 bis 50.0°
Scan Typ	ω
Scan Geschwindigkeit	variabel; 2.50 bis 60.00°/min in ω
Scan Bereich (ω)	1.00°
Standard Reflexe	3 nach je 100 gemessenen Reflexen
Index Bereich	0 ≤ <i>h</i> ≤ 16, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Anzahl gemessener	
Reflexe	7687
Unabhängige Reflexe	7358 (<i>R</i> (int) = 5.05 %)
Beobachtete Reflexe	4665 (<i>F</i> > 4.0 σ (<i>F</i>))
Absorptions-Korrektur	Halb-empirisch
Max./min. Transmission	0.761/0.723
<i>Lösung und Verfeinerung</i>	
System	Siemens SHELXTL PLUS (PC Version)
Lösung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Blockmatrix, Kleinste Quadrate-Verfeinerung
Wasserstoff-Atome	Reiter-Modell, fixiertes <i>U_i</i>
Anzahl verfeinerter	
Parameter	586
<i>R</i> Index (beobachtete	
Daten)	<i>R</i> = 6.42%, <i>R_w</i> = 11.31%
<i>R</i> Index (alle Daten)	<i>R</i> = 10.17%, <i>R_w</i> = 11.90%

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58085, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

in 20 ml Methanol ca. 15–25 Minuten unter laufender IR-Kontrolle mit einer 150 W Hg-Hochdrucklampe der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau. Ein eventuell auftretender Niederschlag wird über eine kurze Kieselgel-Säule filtriert. Nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels erhält man die Produkte **4a–c** als tiefrote Pulver, die i.V. getrocknet werden.

3.3.1. μ_2 -Carbonyl-bis[cyclopentadienylcarbonylferrio]methylphenylphosphoniumiodid (**4a**)

Ansatz 1.20 g (1.99 mmol) **3a**, Ausbeute 0.97 g (84.6%). Schmp. 135°C. FD-MS (*m/e*) 449 [M – I]⁺.

TABELLE 5. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren *U_{äq}* (Å² · 10³) von **3b'**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{äq}</i>
Fe(1)	4022(1)	2164(1)	3269(1)	22(1)
Fe(2)	1298(1)	2054(1)	3497(1)	24(1)
P(1)	2719(2)	1518(1)	3442(2)	21(1)
O(1)	2001(6)	2836(5)	4871(5)	53(3)
O(2)	1682(6)	3103(4)	2396(5)	52(3)
O(3)	5086(5)	901(4)	3143(5)	46(3)
O(4)	3389(6)	2424(4)	1652(4)	44(3)
C(1)	2452(7)	673(5)	4780(5)	25(3)
C(2)	2288(8)	962(2)	5465(6)	36(4)
C(3)	1668(8)	663(7)	5906(6)	39(4)
C(4)	1212(8)	61(7)	5659(7)	37(4)
C(5)	1382(8)	-235(6)	4994(7)	37(4)
C(6)	1985(7)	57(5)	4547(6)	30(4)
C(7)	3150(7)	993(5)	4323(6)	26(3)
C(8)	2577(7)	891(5)	2648(6)	28(4)
C(9)	2986(7)	235(6)	2678(7)	33(4)
C(10)	2967(9)	-174(6)	2041(7)	45(5)
C(11)	2544(9)	48(6)	1339(7)	45(5)
C(12)	2114(8)	685(7)	1275(7)	43(4)
C(13)	2134(7)	1102(6)	1923(6)	35(4)
C(14)	4995(8)	2410(6)	4271(6)	37(4)
C(15)	4091(8)	2652(6)	4355(6)	33(4)
C(16)	3801(7)	3122(5)	3760(6)	32(4)
C(17)	4549(8)	3176(5)	3311(6)	33(4)
C(18)	5273(7)	2731(6)	3619(7)	37(4)
C(19)	228(7)	1542(7)	2761(7)	40(4)
C(20)	584(7)	1105(6)	3373(6)	34(4)
C(21)	417(7)	1426(7)	4062(6)	36(4)
C(22)	-46(15)	2066(7)	3865(7)	37(4)
C(23)	-169(7)	2132(7)	3068(7)	42(4)
C(24)	1758(7)	2519(6)	4328(6)	30(4)
C(25)	4658(7)	1385(6)	3174(6)	31(4)
C(26)	3615(7)	2294(5)	2277(6)	29(4)
C(27)	1547(7)	2684(6)	2830(6)	32(4)
C(28)	-1900(7)	2616(6)	6170(5)	27(4)
C(29)	-1327(8)	2030(7)	6194(6)	40(4)
C(30)	-400(9)	2062(9)	6029(7)	55(5)
C(31)	-62(10)	2696(10)	5827(7)	66(7)
C(32)	-594(9)	3262(9)	5799(7)	55(6)
C(33)	-1488(8)	3225(7)	5978(6)	38(4)
C(34)	-3676(7)	3180(5)	6056(6)	25(3)
C(35)	-4421(7)	3380(6)	6423(7)	34(4)
C(36)	-5116(8)	3837(6)	6087(7)	42(4)
C(37)	-5042(9)	4131(6)	5383(7)	44(5)
C(38)	-4305(9)	3944(6)	5008(6)	39(4)
C(39)	-3631(7)	3474(5)	5339(6)	27(4)
C(40)	-3519(7)	1859(5)	6182(6)	22(3)
C(41)	-4265(7)	1659(6)	6557(7)	36(4)
C(42)	-4843(8)	1095(6)	6324(7)	41(4)
C(43)	-4700(8)	713(6)	5702(7)	35(4)
C(44)	-3963(8)	897(5)	5313(6)	33(4)

TABELLE 5 (continued)

C(45)	-3385(7)	1446(5)	5554(6)	26(3)
C(46)	-2724(6)	2622(5)	7377(6)	20(3)
C(47)	-2720(7)	3224(6)	7798(6)	28(4)
C(48)	-2478(7)	3250(6)	8596(6)	34(4)
C(49)	-2237(7)	2656(6)	9002(6)	32(4)
C(50)	-2216(7)	2055(6)	8614(6)	28(4)
C(51)	-2447(6)	2034(6)	7814(6)	26(3)
C(52)	3245(12)	5010(8)	3548(8)	72(6)
C(53)	-49(15)	4722(10)	3258(13)	124(11)
B(1)	-2944(8)	2570(6)	6438(6)	22(4)
Cl(1)	2439(3)	4691(2)	4113(3)	79(2)
Cl(2)	3035(4)	4742(2)	2606(2)	92(2)
Cl(3)	-221(6)	4296(4)	2462(4)	151(4)
Cl(4)	-6(4)	4212(4)	4081(3)	148(3)

Elemental analysis: $C_{20}H_{18}Fe_2IO_3P$ (575.93) gef. (ber.) (%) C 40.68 (41.71), H 2.99 (3.14).

3.3.2. μ_2 -Carbonyl-bis[cyclopentadienylcarbonylferrio]benzylphenylphosphoniumchlorid (4b)

Ansatz 650 mg (1.10 mmol) **3b**, Ausbeute 607 mg (98.5%). Schmp. 143°C (Zers.). FD-MS (*m/e*) 376 [M - Cl - CpFeCO]⁺. Elemental analysis: $C_{26}H_{22}ClFe_2O_3P$ (560.58) gef. (ber.) (%) C 54.04 (55.65), H 4.27 (3.96).

3.3.3. μ_2 -Carbonyl-bis[cyclopentadienylcarbonylferrio](ethoxycarbonylmethyl)phenylphosphoniumchlorid (4c)

Ansatz 420 mg (0.72 mmol) **3c**, Ausbeute 173 mg (43.2%). Schmp. 140°C (Zers.). FD-MS (*m/e*) 521 [M - Cl]⁺. Elemental analysis: $C_{23}H_{22}ClFe_2O_3P$ (556.55) gef. (ber.) (%) C 48.86 (49.64), H 3.72 (3.98).

3.4. Darstellung von $[\{CpFe(CO)_2\}_2PClR]Cl$ (*R* = Ph, CH₃, ⁱPr, Cl) (**6d-g**) und $[\{CpFe(CO)_2\}_2PMesH]Cl$ (**7**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 2.00 g (5.64 mmol) $[CpFe(CO)_2]_2$ in 70 ml Toluol pipettiert man 5.64 mmol des entsprechenden Dichlor- bzw. Trichlorphosphans und rührt über Nacht bei 60°C. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 10 ml Petrol- ether gewaschen und i.V. getrocknet, wobei man hellgelbe Pulver erhält.

3.4.1. Bis[cyclopentadienyldicarbonylferrio]chloro- phenylphosphoniumchlorid (**6d**)

Ansatz 1.00 g $PhPCl_2$, Ausbeute 2.3 g (76.7%). Schmp. 188°C (Zers.). FD-MS (*m/e*) 497 [M - Cl]⁺. Elemental analysis: $C_{20}H_{15}Fe_2O_4PCl_2$ (532.91) gef. (ber.) (%) C 44.28 (45.08), H 3.10 (2.84).

3.4.2. Bis[cyclopentadienyldicarbonylferrio]chloro- methylphosphoniumchlorid (**6e**)

Ansatz 0.66 g $MePCl_2$, Ausbeute 1.7 g (63.9%). Schmp. 145°C (Zers.). EI-MS (*m/e*) 435 [M - Cl]⁺. Elemental analysis: $C_{15}H_{13}Fe_2O_4PCl_2$ (470.84) gef. (ber.) (%) C 38.78 (38.26), H 2.53 (2.78).

3.4.3. Bis[cyclopentadienyldicarbonylferrio]chloro- iso-propylphosphoniumchlorid (**6f**)

Ansatz 0.82 g iPrPCl_2 , Ausbeute 2.1 g (74.5%). Schmp. 167°C (Zers.). FAB-MS (*m/e*) 463 [M - Cl]⁺. Elemental analysis: $C_{17}H_{17}Fe_2O_4PCl_2$ (498.89) gef. (ber.) C 40.28 (40.93), H 3.69 (3.43).

3.4.4. Bis[cyclopentadienyldicarbonylferrio]dichloro- phosphoniumchlorid (**6g**)

Ansatz 0.79 g PCl_3 , Ausbeute 2.6 g (93.2%). Schmp. 212°C. FAB-MS (*m/e*) 455 [M - Cl]⁺. Elemental analysis: $C_{14}H_{10}Fe_2O_4PCl_3$ (491.26) gef. (ber.) (%) C 33.74 (34.23), H 2.35 (2.05).

3.4.5. Bis[cyclopentadienyldicarbonylferrio]mesityl- phosphoniumchlorid (**7**)

Ansatz 1.25 g $MesPCl_2$, Ausbeute 1.8 g (59.0%). Schmp. 134°C. FD-MS (*m/e*) 505 [M - Cl]⁺. Elemental analysis: $C_{23}H_{22}Fe_2O_4PCl$ (540.55) gef. (ber.) (%) C 51.05 (51.11), H 4.39 (4.10).

3.5. Darstellung von Bis[cyclopentadienyldicarbonylferrio]mesitylphosphan $\{CpFe(CO)_2\}_2PMes$ (**8**)

Zu einer Suspension von 200 mg (0.37 mmol) $[\{CpFe(CO)_2\}_2PMesH]Cl$ (**7**) in 3 ml THF werden 42 mg (0.37 mmol) KO^tBu gegeben. Dabei bildet sich aus **7** eine dunkelbraune Lösung von **8**. Ausbeute quantitativ (³¹P-NMR-spektroskopisch), nicht isoliert.

Literatur

- B.E. Maryanoff und A.B. Reitz, *Chem. Rev.*, **89** (1977) 423.
- H. Pommer, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 437; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16** (1977) 423.
- R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 725; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21** (1982) 711.
- I.-P. Lorenz, C. Klasek und G. Effinger, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **77** (1993) 37.
- P. Mürschel, *Diplomarbeit*, Universität München, 1992.
- G. Effinger, W. Hiller und I.-P. Lorenz, *Z. Naturforsch.*, **42b** (1987) 1315.
- R.J. Haines, C.R. Nolte, *J. Organomet. Chem.*, **36** (1972) 163.
- R.G. Hayter, L.F. Williams, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 613.
- C. Klasek, G. Effinger, S. Schmid, I.-P. Lorenz, *Z. Naturforsch.*, **48b** (1993) 705.
- F. Einstein, R. Jones, *Inorg. Chem.*, **7** (1973) 1690.
- W.R. Cullen, D.J. Patmore, J.R. Sams, *Inorg. Chem.*, **4** (1973) 867.
- W. Pohl, I.-P. Lorenz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- I.-P. Lorenz, G. Effinger, W. Hiller, *Chem. Ber.*, **123** (1990) 251.

- 14 G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585.
- 15 G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406.
- 16 J. Hahn, T. Nataniel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 543 (1986) 7.
- 17 H. Goldwhite, J. Kaminski, G. Millhauser, J. Ortiz, M. Vargas, L. Vertal, M.F. Lappert, S.J. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 21.
- 18 M. Fild, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Inorg. Synthesis*, 14 (1973) 4.
- 19 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart, 1981, Bd. 3, S. 1872.
- 20 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart, 1981, Bd. 3, S. 1892.
- 21 Lösung der Struktur mit dem System Siemens SHELXTL PLUS (PC Version).