

Neue Pentaphosphaferroocene

New Pentaphosphaferrocenes

Fabian Dielmann, Roger Merkle, Sebastian Heinl und Manfred Scheer

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, 93040 Regensburg, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. M. Scheer. Fax: (0941) 943 4439.
E-mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de

Z. Naturforsch. 2009, 64b, 3–10; received November 4, 2008

Herrn Professor Otto J. Scherer zum 75. Geburtstag gewidmet

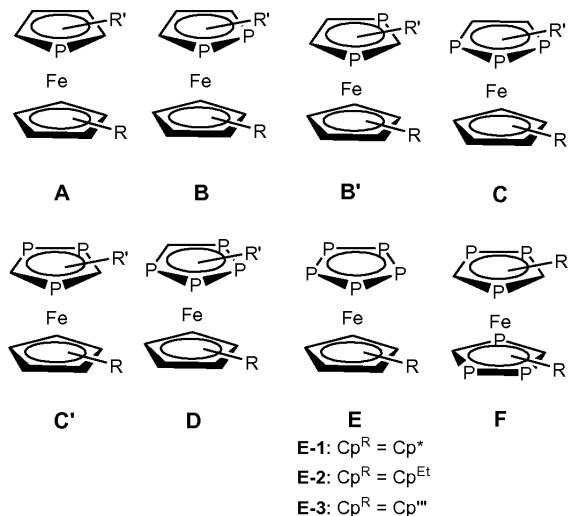
By cothermolysis of $[\text{Cp}^R\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ [$\text{Cp}^R = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5$ (**1**) and $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{SMe}$ (**2**)] with P_4 phosphorus two novel pentaphosphaferrocenes of the formula $[\text{Cp}^R\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ [$\text{Cp}^R = \text{Cp}^S$ (**3**), Cp^{bn} (**4**)] have been synthesised and comprehensively characterised. These two products represent the first derivatives of this class of compounds with a functionalised as well as a sterically bulky adjacent cyclopentadienyl ligand. The pentabenzylcyclopentadienyl derivative **4** as well as both of the starting materials $[\text{Cp}^R\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ **1** and **2** have been additionally characterised by X-ray diffraction structure determinations. The pentaphosphaferrocene **4** represents in the crystal lattice highly aggregated units via intra- and intermolecular π -stacking interactions of the phenyl rings of the Cp^{bn} ligand.

Key words: Ferrocene, Pentabenzylcyclopentadiene Ligand, Phosphorus, Iron,
Pentaphosphaferrocene

Einleitung

Phosphaferrocene repräsentieren eine wichtige Substanzklasse, die sowohl für die Grundlagenforschung als auch zunehmend für anwendungsbezogene Zwecke wie z. B. die Nutzung in der homogenen Katalyse von großem Interesse ist [1]. Während das Monophosphaferrocen **A** 1976 von F. Mathey *et al.* [2] synthetisiert wurde, konnte bereits 1987 das Pentaphosphaferrocen **E** durch den Arbeitskreis von O.J. Scherer [3] dargestellt werden. Wesentlich später wurden die Di- und Triphosphaferrocene **B** [4], **B'** und **C'** [5] erhalten. Erst kürzlich gelang die Synthese erster 1,2,3-Triphosphaferrocene **C** [6] sowie des 1,2,3,4-Tetraphosphaferrocens **D** [7]. Das bislang phosphorreicheste Ferrocen repräsentiert das sogenannte Hexaphosphaferrocen **F**, welches im Arbeitskreis von J.F. Nixon synthetisiert werden konnte [8].

Von allen bekannten Phosphaferrocenen ist das Pentaphosphaferrocen **E**, insbesondere das den Cp^* -Liganden tragende Derivat $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ **E-1** das prominenteste. Einerseits markiert es einen Meilenstein in der Entwicklung der Chemie der substituentenfreien E_n -Ligandkomplexe der Elemente der 15. Gruppe [9]. Andererseits wurde es hinsichtlich seines Re-



aktionsverhaltens gegenüber Organometallverbindungen sehr breit vom Arbeitskreis O.J. Scherer untersucht [9e,f]. Auch wir haben diese Verbindung im Hinblick auf ihre Koordinationschemie intensiv genutzt, wobei 1D- bzw. 2D-Polymeren sowie nanoskalige Moleküle gebildet wurden [10]. Der großen Bedeutung von **E-1** steht die Tatsache gegenüber,

dass es bislang nicht durch Röntgenbeugung am Einkristall charakterisiert werden konnte. Die in feinen Nadeln kristallisierende Verbindung machte jegliche diesbezügliche Anstrengungen bislang zunicht. Sie konnte jedoch durch Elektronenbeugung in der Gasphase strukturell charakterisiert werden [11]. Durch Einkristallstrukturanalysen wurden bisher der Cp^{Et} -Vertreter ($\text{Cp}^{\text{Et}} = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$) **E-2** [12] bzw. das Cp'' -Derivat **E-3** ($\text{Cp}''' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3$) [13] charakterisiert. Dem großen Interesse an diesen Verbindungen Rechnung tragend, beschreiben wir im Folgenden die Synthese und Charakterisierung zweier weiterer Vertreter der Substanzklasse **E**, wovon das Pentabenzylcyclopentadienyl-Derivat durch Röntgenbeugung am Einkristall zusätzlich strukturell charakterisiert werden konnte. Dabei standen für uns sowohl das Einführen einer zusätzlichen funktionellen Gruppe im Molekül als auch eine hohe Löslichkeit der Derivate im Mittelpunkt des Interesses. Deshalb haben wir das Mercaptoethyl- ($\text{Cp}^{\text{S}} = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{SMe}$) und das Pentabenzylcyclopentadienyl-Derivat ($\text{Cp}^{\text{bn}} = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5$) von **E** dargestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Darstellung der Pentaphosphaferrocene muss zunächst das mit dem entsprechenden Cp^{R} -Liganden substituierte Cyclopentadienyleisencarbonyl-Dimer $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ synthetisiert werden, welches anschließend mit $\text{P}_4\text{-Phosphor}$ zum Produkt **E** reagiert.

Der Komplex $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) wird über Co-thermolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit $\text{Cp}^{\text{bn}}\text{H}$ in Toluol erhalten [14], wogegen $[\text{Cp}^{\text{S}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**2**) über die lösungsmittelfreie Co-thermolyse darstellbar ist. Für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle konnten durch langsames Abkühlen einer gesättigten Toluollösung (für **1**) bzw. Hexanlösung (für **2**) erhalten werden. Dabei kristallisiert **1** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ in roten nadelförmigen Kristallen (Abb. 1) und **2** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form brauner Plättchen (Abb. 2).

Die Molekülstrukturen zeigen, dass die Dimere **1** und **2** als *trans*-Isomere ohne nennenswerte intermolekulare Wechselwirkungen vorliegen (vgl. Diskussion zur Kristallstruktur von **4**). In der Mitte zwischen den beiden Fe-Atomen befindet sich ein kristallographisches Inversionszentrum, wodurch die Cyclopentadienringe *trans*-ständig mit parallel zueinander stehenden Ringebenen an die Eisenatome koordinieren. Außerdem werden die Eisenatome leicht un-

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) und $[\text{Cp}^{\text{S}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**2**).

	1	2	1	2	
Fe–Fe'	2.5718(1)	2.5726(9)	C1–Fe–C2	93.0(2)	93.31(1)
Fe–C1	1.956(4)	1.941(2)	C1'–Fe–C2	96.1(2)	96.19(1)
Fe–C1'	1.923(4)	1.919(2)	C1–Fe–C1'	96.96(1)	96.39(9)
Fe–C2	1.757(5)	1.754(2)	C2–Fe–Cp ^R	122.8(1)	121.9(1)
Fe–C3	2.165(5)	2.151(2)	C1–Fe–Cp ^R	120.3(1)	121.1(1)
Fe–C4	2.155(5)	2.160(2)	C1'–Fe–Cp ^R	121.0(1)	121.3(1)
Fe–C5	2.137(4)	2.146(2)	Fe–C1–Fe'	83.04(1)	83.61(9)
Fe–C6	2.108(5)	2.130(2)	Fe–C1–O1	135.8(4)	137.36(1)
Fe–C7	2.122(5)	2.121(2)	Fe'–C1–O1	141.1(4)	139.0(1)
Fe–Cp ^R	1.755(1)	1.764(1)	Fe–C2–O2	173.9(4)	174.6(2)
C1–O1	1.166(4)	1.171(3)			
C2–O2	1.151(6)	1.150(3)			

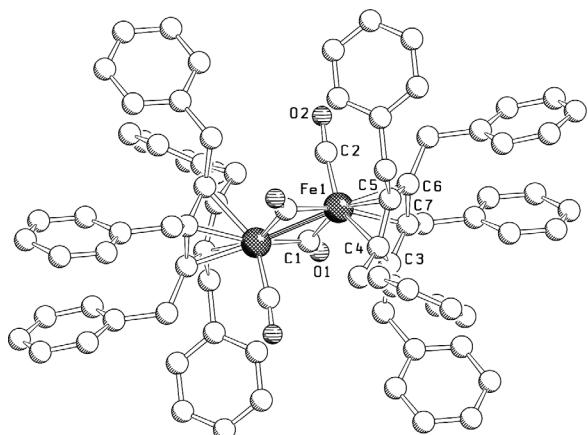


Abb. 1. Molekülstruktur von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) im Kristall (ohne H-Atome).

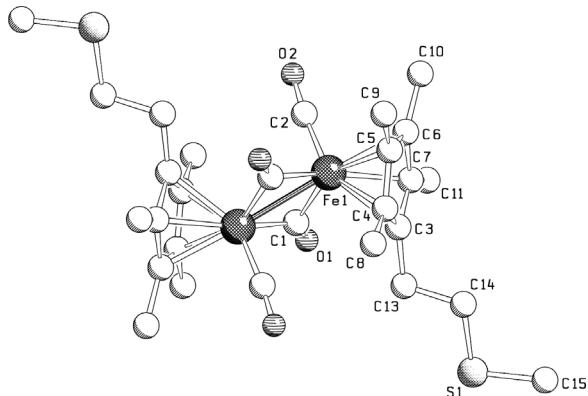


Abb. 2. Molekülstruktur von $[\text{Cp}^{\text{S}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**2**) im Kristall (ohne H-Atome).

symmetrisch von zwei Carbonylliganden verbrückt, sowie jeweils von einem terminalen Carbonylliganden koordiniert. In Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe **1** und **2** wie-

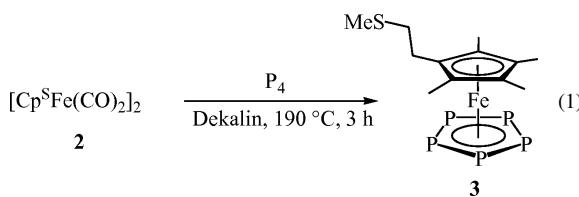
Tabelle 2. Metall-Metall- und Metall-Ligand-Abstände [\AA] in *trans*-[Cp^RFe(CO)₂]₂ Komplexen (Cp' = η^5 -C₅H₄tBu).

Cp ^R	Cp [17]	Cp' [18]	Cp* [15]	Cp ^{bn}	Cp ^S
Fe–Fe	2.534(2)	2.550(1)	2.560(1)	2.5718(1)	2.5726(9)
Fe–Cp ^R	1.754(6)	1.758(1)	1.764(1)	1.755(1)	1.764(1)
Fe–CO _{term}	1.748(6)	1.762(2)	1.753(3)	1.757(5)	1.754(2)
Fe–CO _{brück}	1.910(5)	1.928(2)	1.936(2)	1.956(4)	1.941(2)
	1.918(5)	1.934(2)	1.922(2)	1.923(4)	1.919(2)

dergegeben. Interessanterweise erkennt man in der Kristallstruktur von **1**, dass trotz der Größe des Cp^{bn}-Liganden durch die Flexibilität der Benzylgruppen der sterische Einfluss auf die Metallzentren dem des Cp*-Analogs [15] oder auch dem der Verbindung **2** entspricht. Dies spiegelt sich in nahezu identischen Bindungslängen und Bindungswinkeln wider. So stimmen die Metall-Ligand-Abstände annähernd überein (Tabelle 2). Lediglich die Fe–Fe-Abstände von 2.5718(1) \AA (**1**) und 2.5726(9) \AA (**2**) sind etwas länger als diejenigen in [Cp^{*}Fe(CO)₂]₂ [15] (2.560(1) \AA) oder in Fe₃(CO)₉ [16] (2.558(1) \AA), repräsentieren jedoch immer noch Einfachbindungsabstände.

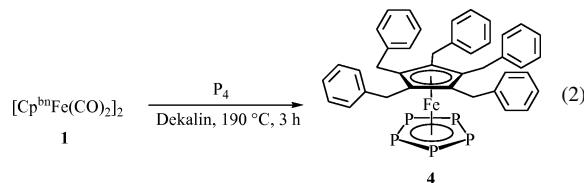
[Cp^SFe(η^5 -P₅)]₂, ein Pentaphosphaferrocen mit Thioether-Funktionalität

[Cp^SFe(η^5 -P₅)] (**3**) lässt sich über die Cothermolyse von [Cp^SFe(CO)₂]₂ (**2**) mit weißem Phosphor in Dekalin und anschließende chromatographische Aufarbeitung in Ausbeuten von ca. 28 % gewinnen (Gl. 1). **3** ist gut in CH₂Cl₂ und Toluol und schlecht in Hexan löslich. Aus gesättigten CH₂Cl₂-Lösungen kristallisiert es durch Zugabe von Hexan in Form von grünen, sehr verwachsenen nadelförmigen Kristallen. Im EI-Massenspektrum sind neben dem Molekülion als Basispeak auch die Fragmente [P₅FeC₅Me₄CH₂CH₂S]⁺, [P₅FeC₅Me₄CH₂CH₂]⁺ und [P₅FeC₅Me₄CH₂]⁺ nachweisbar. Im ¹H-NMR Spektrum von **3** beobachtet man Singulets für alle Methylgruppen, sowie zwei Triplets für die CH₂-Gruppen bei 1.88 und 2.12 ppm. Der cyclo-P₅-Ligand ist im ³¹P-NMR als ein scharfes Singulett bei 153.4 ppm zu detektieren und entspricht damit dem des Cp*-Analogs (153.0 ppm) [3].



[Cp^{bn}Fe(η^5 -P₅)]₂, ein Pentaphosphaferrocen mit flexiblen organischen Substituenten

Die Cothermolyse von [Cp^{bn}Fe(CO)₂]₂ (**1**) mit P₄-Phosphor liefert nach chromatographischer Aufarbeitung den Sandwichkomplex [Cp^{bn}Fe(η^5 -P₅)] (**4**) in Ausbeuten von 53 % (Gl. 2). **4** bildet grüne Kristalle, die an der Luft gehandhabt werden können. Es ist gut in CH₂Cl₂ und Toluol löslich, fast unlöslich jedoch in aliphatischen Lösungsmitteln. Im FD-Massenspektrum beobachtet man ausschließlich den Molekülionenpeak. Die hohe Beweglichkeit und damit Flexibilität des Cp^{bn}-Liganden macht sich im ¹H-NMR Spektrum von **4** bemerkbar, in dem man für den Cp^{bn}-Liganden die Signale fünf magnetisch äquivalenter Benzylreste beobachtet. Das Singulett für den cyclo-P₅-Ring im ³¹P{¹H}-NMR Spektrum bei 162.2 ppm ist im Vergleich zu [Cp^{*}Fe(η^5 -P₅)] (153.0 ppm) [3], [Cp^{Et}Fe(η^5 -P₅)] (152.8 ppm) [12] und **3** (153.4 ppm) signifikant nach tiefem Feld verschoben, im Vergleich zu [Cp^{'''}Fe(η^5 -P₅)] (165.6 ppm) [13] jedoch leicht ins Hochfeld verschoben. Offensichtlich führen sterisch anspruchsvolle Cp^R Liganden zur Tieffeldverschiebung des cyclo-P₅-Liganden in den Pentaphosphaferrocenen.



[Cp^{bn}Fe(η^5 -P₅)] (**4**) ist neben den Verbindungen [Cp^{Et}Fe(η^5 -P₅)] [12] und [Cp^{'''}Fe(η^5 -P₅)] [13] das dritte Pentaphosphaferrocen, das röntgenographisch am Einkristall charakterisiert werden konnte. Die Molekülstruktur des ersten Vertreters dieser Substanzklasse, [Cp^{*}Fe(η^5 -P₅)] [11], konnte bislang nur mittels Elektronenbeugung in der Gasphase bestimmt werden. Für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle von **4** können durch langsames Abkühlen gesättigter Toluol- oder CH₂Cl₂-Lösungen erhalten werden. **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n in grünen, bis zu Millimeter großen, rautenförmigen Kristallen. Die Molekülstruktur von **4** ist in Abbildung 3 wiedergegeben.

Die Fünfringe in der Molekülstruktur von **4** sind in gestaffelter Konformation angeordnet (Abb. 3). Sie sind völlig planar und parallel zueinander ausgerichtet. Verglichen mit [Cp^{Et}Fe(η^5 -P₅)] ist der Fe-

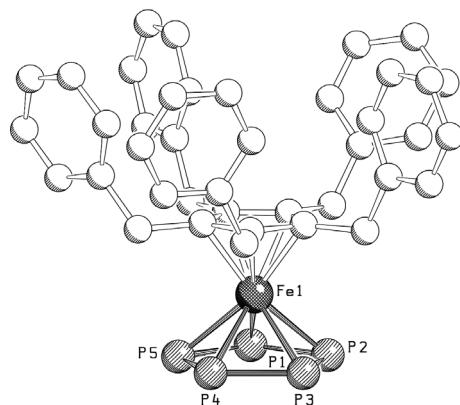


Abb. 3. Molekülstruktur von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**4**) im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: P1–P2 2.1120(8), P2–P3 2.1121(8), P3–P4 2.1083(8), P4–P5 2.1106(9), P5–P1 2.1092(9), $\text{Cp}^{\text{bn}}\text{(centroid)}\text{-Fe}$ 1.708, $\text{P}_5\text{(centroid)}\text{-Fe}$ 1.541; P2–P1–P5 108.09(3), P1–P2–P3 107.80(3), P2–P3–P4 108.13(3), P3–P4–P5 107.98(3), P1–P5–P4 107.99(3), $\text{Cp}^{\text{bn}}\text{(centroid)}\text{-Fe-P}_5\text{(centroid)}$ 179.6.

Tabelle 3. Vergleich ausgewählter Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] strukturell charakterisierter Pentaphosphaferrrocene der allgemeinen Formel $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$.

	Cp^* (Gasphase, 200 °C)	Cp^{Et}	Cp'''	Cp^{bn}
$\text{Fe-Cp}^{\text{R}}\text{(centroid)}$	1.750(14)	1.707	1.72	1.708
$\text{Fe-P}_5\text{(centroid)}$	1.551(7)	1.526	1.58	1.541
(P-P)mittel	2.117(4)	2.096(3)	2.079(8)	2.1104(8)
$\text{P}_5\text{(centroid)}\text{-Fe-Cp}^{\text{R}}\text{(centroid)}$	179.0	178	178	179.6

$\text{Cp}^x\text{(centroid)}$ -Abstand identisch, während der *cyclo*-P₅-Ring in **4** um 0.015 \AA weiter vom Fe-Atom entfernt ist. Der Fe–P_{5(centroid)}-Abstand ist jedoch um 0.04 \AA kürzer als im Cp^{'''}-Derivat, was auf den erhöhten sterischen Anspruch des Cp^{'''}-Liganden zurückzuführen ist (Tabelle 3). Die mittlere P–P-Bindungslänge in **4** (2.1104(8) \AA) ist um 0.014(3) \AA länger als in $[\text{Cp}^{\text{Et}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (2.096(3) \AA) und um 0.031(8) \AA länger als in $[\text{Cp}'''\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (2.079(8) \AA). Erstaunlicherweise stimmt sie jedoch gut mit dem für $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ bei 200 °C in der Gasphase gefundenen Wert von 2.117(4) \AA überein, obwohl dieser relativ lange mittlere P–P-Abstand auf die Bewegungsfreiheit des *cyclo*-P₅-Rings in der Gasphase zurückgeführt wurde [11].

Die Analyse der Anordnung der Moleküle von **4** im Kristallgitter zeigt, dass intra- und intermolekulare π -Stapelwechselwirkungen zwischen den Phenylringen der Cp^{bn}-Liganden auftreten, was die Bildung polymerer Stränge zur Folge hat (Abb. 4). Darin stapeln

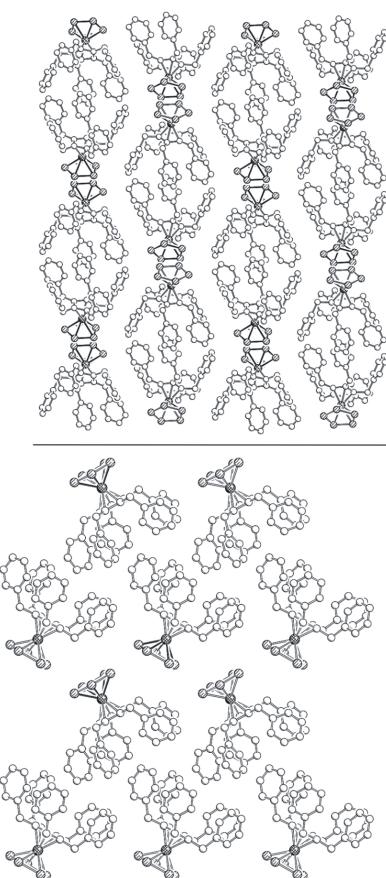


Abb. 4. Anordnung von **4** im Kristallgitter. Oben: Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse; unten: Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse.

sich die *cyclo*-P₅-Ringe mit intermolekularen P···P-Abständen von 3.56 \AA .

Pixel-Rechnungen an Benzoldimeren in der Gasphase weisen zwei Anordnungen **I** (−17.0 kJ/mol) und **II** (−12.3 kJ/mol) als Minima auf der Potentialenergiehyperfläche aus, die damit energetisch favorisiert sind (Abb. 5) [19]. Die benachbarte Anordnung **II** wird auch in der Festkörperstruktur von Benzol gefunden [20].

Interessanterweise werden diese Anordnungen auch im Cp^{bn}-Liganden von **4** von den Phenylringen **A/B** (Anordnung **I**) bzw. **B/C**, **C/D** und **A/E** (Anordnung **II**) mit leichten Abweichungen in den Winkeln der Ringe eingenommen (vgl. Abb. 6). Jeder Cp^{bn}-Ligand ist im Kristall außerdem von 12 Phenylringen benachbarter Moleküle umgeben. Dabei bilden sich auch zwei intermolekulare Anordnungen, die exakt dem Dimer **II** entsprechen (Abb. 4). Im Vergleich zu den

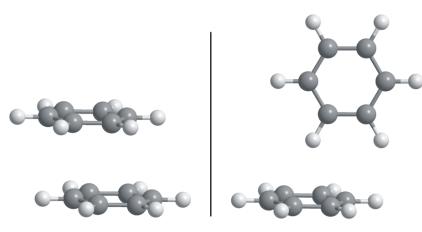


Abb. 5. Energetisch günstigste Anordnungen des Benzol-Dimers in der Gasphase [19].

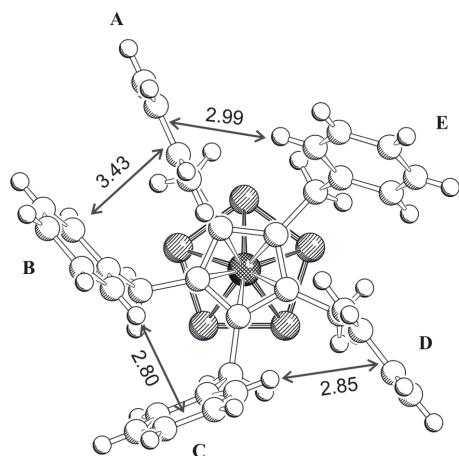


Abb. 6. Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen im Cp^{bn} -Liganden von 4 (Abstände in Å).

Cp^* -, Cp^{Et} - und Cp''' -analogen Pentaphosphaferrocnen macht sich die dadurch erhöhte Gitterenergie in den Kristallen von **4** durch eine Unlöslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen sowie einer wesentlich langsameren Löslichkeit in Toluol und CH_2Cl_2 bemerkbar. Dafür lassen sich Einkristalle mit Millimeter großen Kantenlängen züchten.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass zwei neue Pentaphosphaferrocene mit Mercaptoethyl-Funktion am Cp^{R} -Liganden (Verbindung **3**) bzw. mit dem sterisch anspruchsvollen Pentabenzylcyclopentadienyl-Liganden (Verbindung **4**) dargestellt und vollständig spektroskopisch charakterisiert werden konnten. Die Kristallstruktur von **4** zeigt intra- und intermolekulare π -Stapelwechselwirkungen zwischen den Phenylringen der Benzylsubstituenten. Dies führt einerseits zur Kristallisation von bis zu Millimeter großen Einkristallen, jedoch andererseits zu einer geringen Löslichkeit in unpolaren Solvenzien wie Kohlenwasserstoffen. Beide neuen Pentaphosphaferrocene werden optimale Startmaterialien für unsere Untersuchungen im Bereich der supramolekularen Chemie sein.

Experimenteller Teil

Alle nachfolgend beschriebenen Arbeitsschritte wurden mit Hilfe von Schlenk- und Glove box-Techniken unter Stickstoff- bzw. Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch entgast und von geeigneten Trocknungsmitteln abdestilliert. Das zur Säulenchromatographie verwendete Kieselgel Geduran Si 60 (Korngröße 0.063–0.200 mm) wurde im Ölumpenvakuum bei 180 °C über 25 h ausgeheizt und unter Argon aufbewahrt. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an Avance 300 (^1H : 300.131 MHz; ^{31}P : 121.494 MHz) bzw. Avance 400 Geräten ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 100.623 MHz) der Firma Bruker. Die chemischen Verschiebungen sind nach der δ -Skala angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (^1H - und ^{13}C -NMR) bzw. 85 %-ige Phosphorsäure (^{31}P -NMR) als externen Standard. Positive Vorzeichen relativ zum Standard kennzeichnen Tieffeldverschiebung. Die Kopplungskonstanten J werden ohne Berücksichtigung der absoluten Vorzeichen in Hertz (Hz) angegeben. Für die Aufnahme der Massenspektren standen die Massenspektrometer Finnigan MAT 95 (FD) und Finnigan MAT SSQ 710 A (EI) zur Verfügung. Die Infrarotspektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Digilab (FTS 800) aufgenommen.

Verbindung **1** [14] und Tetramethyl-(2-methylthioethyl)-cyclopentadien [21] wurden entsprechend der Literaturvorschriften dargestellt.

Synthese von $[\text{Cp}^{\text{S}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (2)

Im 50 mL Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler werden 7.28 g (37.1 mmol) Tetramethyl-(2-methylthioethyl)-cyclopentadien zusammen mit 6.61 g (33.7 mmol) Eisenpentacarbonyl für 24 h bei 130 °C gerührt. Der abgekühlte, schwarzbraune Kolbeninhalt wird mit Pentan versetzt und auf einer Fritte gesammelt. Man wäscht dreimal mit wenig Hexan nach und trocknet den braunen Feststoff im Vakuum. Ausbeute: 6.36 g (60%). – IR (KBr): ν (CO) = 1754, 1932 cm^{-1} . – ^1H -NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ = 1.5–1.7 (m, 12 H, CMe), 1.76 (s, 3 H, SMe), 2.28 (m, 2 H, 6-CH₂), 2.66 ppm (t, 2 H, 7-CH₂). – ^{13}C -NMR (100.623 MHz, C_6D_6): δ = 8.60 (CMe), 8.91 (CMe), 15.37 (SMe), 24.55 (6-CH₂), 33.94 (7-CH₂), 98.13 (CMe), 98.88 (CMe), 99.31 ppm (CCH₂CH₂SMe). – MS (FD): m/z (%) = 614.1 (100) [M^+], 307.1 (15) $[\text{Cp}^{\text{S}}\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$.

Synthese von $[\text{Cp}^{\text{S}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (3)

In einem 500 mL Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler werden 1.50 g (2.7 mmol) $[\text{Cp}^{\text{S}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (2) und 1.33 g (11 mmol) frisch sublimierter weißer Phosphor in 200 mL Dekalin für 3 h am Rückfluss erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel bei vermindertem Druck

	1	2	4
Summenformel	C ₈₄ H ₇₀ Fe ₂ O ₄	C ₂₈ H ₃₈ Fe ₂ O ₄ S ₂	C ₄₀ H ₃₅ FeP ₅
M _r	1255.10	614.40	726.38
Kristallgröße [mm ³]	0.41 × 0.06 × 0.05	0.30 × 0.20 × 0.08	0.13 × 0.13 × 0.05
Temp. [K]	123(1)	200(2)	123(1)
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P <bar{i}< bar=""></bar{i}<>	P2 ₁ /n
a [Å]	24.2593(8)	9.2120(18)	17.4510(1)
b [Å]	16.9117(6)	10.266(2)	10.6093(1)
c [Å]	17.0424(4)	16.607(3)	18.5727(1)
α [°]	90	82.66(3)	90
β [°]	94.045(3)	83.92(3)	91.248(1)
γ [°]	90	65.86(3)	90
V [Å ³]	6974.5(4)	1418.9(5)	3437.79(4)
Z	4	2	4
D _{ber} [g cm ⁻³]	1.195	1.438	1.403
μ [mm ⁻¹]	3.717 (CuK _α)	0.626 (AgK _α)	5.936 (CuK _α)
F(000) [e]	2632	644	1504
hkl-Bereich	−27 ≤ h ≤ 22 −18 ≤ k ≤ 18 −19 ≤ l ≤ 14	−12 ≤ h ≤ 12 −13 ≤ k ≤ 13 −22 ≤ l ≤ 22	−17 ≤ h ≤ 19 −12 ≤ k ≤ 12 −21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	10106	15158	16557
Unabh. Reflexe	5050	7041	5254
R _{int}	0.0405	0.0452	0.0261
Verfeinerte Param.	406	335	415
R(F)/wR(F ²) ^a (alle Reflexe)	0.0907/0.1745	0.0551/0.0971	0.0362/0.0701
GoF (F ²) ^b	1.062	1.031	1.022
Δρ _{fin} (max/min) [e Å ⁻³]	0.65/−0.32	0.58/−0.40	0.25/−0.22

Tabelle 4. Kristallstrukturdaten für **1**, **2** und **4**.

$$\begin{aligned} \text{a } R(F) &= \|F_0| - |F_c\| / \sum |F_0|, \\ wR(F^2) &= [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^2)^2]^{1/2}; \\ \text{b } GoF &= [\sum w(F_0^2 - 2F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}. \end{aligned}$$

und trocknet den Rückstand im Vakuum. Der erhaltene braune Rückstand wird auf eine Säule (20 × 3 cm, Hexan, Kieselgel 60) aufgetragen. Mit Hexan/CH₂Cl₂ (1 : 1) eluiert man eine grüne Bande, aus der nach Entfernen des Lösungsmittels ein grüner Feststoff erhalten wird. Dieser wird in wenig warmes CH₂Cl₂ aufgenommen, mit der gleichen Menge Hexan überschichtet und bei −30 °C gelagert. Am nächsten Tag lassen sich grüne nadelförmige Kristalle von **3** isolieren. Ausbeute: 650 mg (28 %). – ¹H-NMR (300.13 MHz, C₆D₆): δ = 1.09 (s, 6 H, CMe), 1.20 (s, 6 H, CMe), 1.60 (s, 3 H, SMe), 1.88 (t, J = 7.4 Hz, 2 H, 6-CH₂), 2.12 ppm (t, J = 7.4 Hz, 2 H, 7-CH₂). – ¹³C-NMR (100.623 MHz, C₆D₆): δ = 9.15 (C-CH₃), 9.40 (C-CH₃), 14.01 (S-CH₃), 25.16 (6-CH₂), 32.21 (7-CH₂), 89.19 (C-CH₃), 90.00 (C-CH₃), 90.85 ppm (C-CH₂CH₂SMe). – ³¹P{¹H}-NMR (121.494 MHz, C₆D₆): δ = 153.4 ppm (s). – MS (EI): m/z (%) = 405.9 (100) [M]⁺, 344.0 (20) [P₅FeC₅Me₄CH₂]⁺, 390.9 (17) [P₅FeC₅Me₄CH₂CH₂S]⁺, 358.9 (12) [P₅FeC₅Me₄CH₂CH₂]⁺.

Synthese von [Cp^{bn}Fe(η⁵-P₅)] (**4**)

In einem 250 mL Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler gibt man bei Raumtemperatur 0.790 g (6.38 mmol) frisch sublimierten weißen Phosphor zu 2.00 g (1.59 mmol) [Cp^{bn}Fe(CO)₂]₂ (**1**) in 150 mL Dekalin. Das Reaktionsgemisch wird unter Röhren zum Rückfluss er-

hitzt und der Reaktionsfortschritt mittels IR-Spektrometrie verfolgt. Bereits nach 5 min treten zwei neue Banden bei 2004 und 1956 cm⁻¹ auf, welche durch Vergleich mit den Carbonylbanden von [{Cp^{bn}}Fe(CO)₂]₂(μ,η^{1:1}-P₄) [13] dem intermediär gebildeten Butterflykomplex [{Cp^{bn}}Fe(CO)₂]₂(μ,η^{1:1}-P₄) zugeordnet werden können. Nach drei Stunden können die Carbonylbanden von **1** im IR-Spektrum der Reaktionslösung nicht mehr detektiert werden, und man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Der erhaltene braune Rückstand wird in ca. 10 mL Dichlormethan aufgenommen, mit ca. 2 g Kieselgel versetzt und am Ölumpenvakuum zur Rieselfähigkeit getrocknet. Das so erhaltene Pulver wird auf eine Säule (20 × 3 cm, Hexan, Kieselgel 60) aufgetragen. Mit Hexan/Toluol (2 : 1) eluiert man eine intensiv grüne Fraktion, von der nach Entfernen des Lösungsmittels ein grüner, kristalliner Feststoff von [Cp^{bn}Fe(η⁵-P₅)] (**3**) zurückbleibt. Ausbeute: 1.22 g (53 %). – ¹H-NMR (300.13 MHz, C₆D₆): δ = 3.68 (s, 10 H, CH₂), 6.15 (d, J = 7.3 Hz, 10 H, H^{ortho}), 6.61 (dd, J = 7.3 Hz, 10 H, H^{meta}), 6.71 ppm (t, J = 7.3 Hz, 5 H, H^{para}). – ¹³C-NMR (100.623 MHz, C₆D₆): δ = 34.47 (CH₂), 95.64 (Cp), 126.25(Ph), 128.26 (Ph), 138.49 ppm (Ph). – ³¹P{¹H}-NMR (121.494 MHz, C₆D₆): δ = 162.2 ppm (s). – MS (FD): m/z (%) = 726.3 (100) [M]⁺. – C₄₀H₃₅FeP₅ (726.42): ber. C 66.14, H 4.86; gef. C 65.66, H 5.08.

Röntgenstrukturanalysen

Die Messungen zu den Kristallstrukturanalysen von **1** bzw. **4** wurden auf einem Oxford Diffraction Gemini R Ultra CCD-Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54180 \text{ \AA}$) und für **2** an einem Stoe IPDS Diffraktometer mit $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXL-97 [22a] gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an F^2 mit SHELXL-97 [22b] verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen berech-

net und isotrop verfeinert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

CCDC 707643 (**1**), 707644 (**2**) und 707645 (**4**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die umfassende finanzielle Unterstützung gedankt. F. Dielmann dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

-
- [1] F. Mathey, in *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain* (Hrsg.: F. Mathey), Pergamon, Oxford, **2001**, S. 767–769; *Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1 und 2 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**; K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, New York, **1998**; F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1616–1643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578–1604.
 - [2] F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4155–4158.
 - [3] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 59.
 - [4] N. Maigrot, N. Avarvari, D. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 623–625; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 590–592.
 - [5] a) C. Müller, R. Bartsch, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 141–148; b) R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, C37–C39; c) R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1146–1148; d) C. Müller, R. Bartsch, A. Fischer, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, C16–C18.
 - [6] a) O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1484–1485; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1425–1427; b) S. Deng, C. Schwarzenmaier, C. Eichhorn, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, M. Zabel, M. Scheer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2008**, 4064–4068.
 - [7] M. Scheer, S. Deng, O. J. Scherer, M. Sierka, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3821–3825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3755–3758.
 - [8] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1146–1148.
 - [9] a) M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *29*, 41–55; b) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122; c) M. Di Vaira, P. Stoppioni, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 259–279; d) K. H. Whitmire, *Adv. Organomet.* **1998**, *42*, 1–145; e) O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751–762; f) O. J. Scherer, *Chem. unserer Zeit* **2000**, *34*, 374–381; g) M. P. Ehses, A. Romerosa, M. Peruzzini, *Top. Curr. Chem.* **2001**, *220*, 107–140; h) M. Peruzzini, R. R. Abdreimova, Y. Budnikova, A. Romerosa, O. J. Scherer, H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4319–4331; i) M. Peruzzini, L. Gonsalvi, A. Romerosa, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1038–1047.
 - [10] Übersicht: M. Scheer, *Dalton Trans.* **2008**, 4372–4386; ausgewählte Einzelpublikationen: a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1808–1811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1737–1740; b) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783; c) M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4023–4026; d) S. Welsch, L. J. Gregoriades, M. Sierka, M. Zabel, A. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9483–9487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9323–9326.
 - [11] R. Blom, T. Brück, O. J. Scherer, *Acta Chimica Scandinavica* **1989**, *43*, 458–462.
 - [12] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 935–938.
 - [13] O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4110–4112.
 - [14] W.-M. Tsai, M. D. Rausch, *Organometallics* **1996**, *15*, 2591–2594.
 - [15] R. G. Teller, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2770–2773.
 - [16] F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4155–4159.
 - [17] R. F. Bryan, P. T. Greene, *J. Chem. Soc.(A)* **1970**, 3064–3068.
 - [18] M. Scheer, K. Schuster, U. Becker, A. Krug, H. Hartung, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *460*, 105–110.
 - [19] J. D. Dunitz, A. Gavezzotti, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1796–1819; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1766–1787.

- [20] G. E. Bacon, N. A. Curry, S. A. Wilson, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1964**, 279, 98–110.
- [21] D. P. Krutko, M. V. Borzov, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, 45, 984–992.
- [22] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen (Göttingen), Deutschland **1997**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen (Göttingen), Deutschland **1997**.