Zur Reaktion von $(\text{CO})_4\text{FeP(R)Cl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$

Reactions of $(\text{CO})_4\text{FeP(R)Cl}_2$ with $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$

Jutta Borm, Konrad Knoll, Laszlo Zsolnai und Gottfried Huttner*

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie der Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Z. Naturforsch. **41b**, 532–540 (1986); eingegangen am 13. November 1985

RP-Bridged Clusters, Carbonylchromium-Carbonyliron Clusters

$(\text{CO})_4\text{FeP(R)Cl}_2$ reacts with $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ to give the μ_3 -RP capped trigonal heterometallic closed cluster $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{CO})_4(\mu_3\text{-PR})$ (**1**) as a major product. A $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -derivative of a metal substituted phosphane $[(\mu_2(\text{'BuP}(\text{Cl})\text{Fe}_2(\text{CO})_7)(\text{'BuPH}))\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (**2**) is obtained as a minor component.

The analogous reaction with $(\text{CO})_4\text{FeP(Ph)Cl}_2$ only gives the known cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})_2$ (**3**), while $(\text{CO})_4\text{FeP(c-hexyl)Cl}_2$ results in **4**, a pentacarbonylchromiumderivative of the diiron species $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\mu\text{-(PR)}_3$. Species of this type, containing an $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ entity doubly bridged by μ_2 -PR entities, which are themselves linked by another PR-group, are obtained in a systematic high yield process by reacting $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-RPH})_2$ with *n*-BuLi/TMEDA, $\text{R}_2\text{P}(\text{Cl})_2$. For compound identification, analytical and spectroscopic data as well as four X-ray analyses are presented.

Einleitung

In der Reaktion $(\text{CO})_5\text{CrP(}^t\text{Bu)Cl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ hatten wir einen bequemen Zugang zu dem Phosphiniden-Komplex $(^t\text{Bu})\text{P}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ gefunden [1].

Beim Versuch diese Reaktion auf $(\text{CO})_4\text{FeP(R)Cl}_2$ als Edukt zu übertragen, haben wir dreikernige, heterometallische Komplexe erhalten, über deren Bildung und Bau wir hier berichten.

Ergebnisse und Diskussion

$(\text{CO})_4\text{FeP(}^t\text{Bu)Cl}_2$ reagiert mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ in THF bei 20 °C in einer wenig selektiven Reaktion zu einem Gemisch von Verbindungen, aus dem chromatographisch der Cluster **1** als Hauptprodukt (25%) isoliert werden kann; Produkt **2** entsteht mit kleinerer Ausbeute (7%).

Die Bildung des Clusters **1** hat ihre Parallele in der Entstehung von Komplexen des Typs B bei der Re-

aktion von $(\text{CO})_5\text{MP(R)Cl}_2$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [2]. **1** stellt als Cluster vom Typ C ein Zwischenglied in der Reihe A bis D dar, die durch formalen Ersatz von $\text{Fe}(\text{CO})_n$ durch isoelektronische $\text{Cr}(\text{CO})_{n+1}$ -Gruppen entsteht.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Huttner.

Das Endglied D dieser Reihe wurde bisher nur in Form eines Diphosphen-Derivates isoliert [4a]; ein isoelektronischer Cluster mit S anstelle von RP ist bekannt [4b].

Da $\text{Cr}(\text{CO})_n$ -Gruppen nur wenig zur Clusterbildung neigen, ist **1**, in dem eine $\text{Cr}_2(\text{CO})_9$ -Einheit

Bestandteil des Clusters ist, auch aus diesem Grund interessant. Daß **1** eine μ_3 -PR-Gruppe enthält, läßt sich schon aus der Tieffeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Resonanzsignals (507 ppm) ableiten. Der Bau von **1** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt (Abb. 1, Tab. I [5]).

Abb. 1. Ansicht der Struktur von **1**.

Abstand (pm)		Winkel (°)	
Cr(1)–Cr(2)	293,0(2)	Cr(2)–Cr(1)–Fe	59,7(0)
Cr(1)–Fe	278,1(2)	Cr(1)–Cr(2)–Fe	57,5(0)
Cr(2)–Fe	284,6(2)	Cr(2)–Fe–Cr(1)	62,7(0)
Cr(1)–P	225,1(2)	Cr(2)–C(8)–O(8)	161,2(5)
Cr(2)–P	231,5(2)	Fe–C(8)–O(8)	120,9(4)
Fe–P	212,9(2)	Cr(2)–C(9)–O(9)	153,7(6)
P–C(13)	184,8(5)	Cr(1)–C(9)–O(9)	124,2(5)
Cr(2)–C(8)	192,2(5)	Cr(1)–P–Cr(2)	79,8(1)
Cr(2)–C(9)	196,2(7)	Cr(1)–P–Fe	78,7(1)
Fe–C(8)	254,0(6)	Cr(2)–P–Fe	79,5(1)
Cr(1)–C(9)	246,5(6)	Cr(1)–C–O	165,3(6)–178,9(5)
Cr(1)–C _{CO}	182,2(6)–191,7(5)	Cr(2)–C–O	178,3(4)–179,1(5)
Cr(2)–C _{CO}	188,2(6)–189,3(6)	Fe–C–O	175,8(5)–178,9(5)
Fe–C _{CO}	175,9(6)–180,6(5)		

Tab. I. Die wichtigsten Abstände und Winkel von **1**.

Erwartungsgemäß bildet die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe zwei unsymmetrische Carbonylbrücken zu den anderen beiden Metallen der Basisfläche des idealisiert tetraedrischen Clustergerüsts aus [2, 6]. Ob **1** den für Cluster des Typs $(\text{L}'_n\text{M}')_2(\mu_3(\text{RP})(\text{ML}_n))$ ($\text{ML}_n = 16$ -Elektronenfragment, $\text{M}'\text{L}'_n = 14$ -Elektronenfragment) charakteristischen Clusteröffnungsreaktionen zugänglich ist [7], wurde noch nicht überprüft, da die Reaktionsbedingungen für die Darstellung von **1** noch nicht optimiert wurden.

Unter den oben beschriebenen Bedingungen entstehen neben **1** eine Reihe von Nebenprodukten, von denen bislang nur die Verbindung **2** als analysenreine Substanz erhalten werden konnte.

Die roten Kristalle von **2** zeigen im ν_{CO} -Bereich des IR-Spektrums ein Bandenmuster, das auf die gleichzeitige Anwesenheit von $\text{Fe}(\text{CO})_n$ - und $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen schließen läßt. Daß sowohl das ^{31}P -NMR-Spektrum als auch das ^1H -NMR-Spektrum

– im Bereich der ^tBu -Protonen – jeweils wenigstens drei Signale zeigen, läßt im Zusammenhang mit der massenspektrometrisch und analytisch ermittelten Summenformel auf eine Struktur schließen, die mehrere Stereoisomere für **2** möglich macht. Ein Strukturbeweis gelang nur mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2, Tab. II [5]).

2 ist demnach ein $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Derivat des metallsubstituerten Phosphans $\text{H}^t\text{BuP}(\text{M}'\text{L}'_n)$. Die Einheit $\text{M}'\text{L}'_n$ ist dabei das im freien Zustand nicht bekannte 17-Elektronenfragment $\mu_2\text{-(RPCl)-Fe}_2(\text{CO})_7$. Über den Entstehungsweg von **2** kann auf der Basis des vorliegenden Materials wenig ausgesagt werden. Die Struktur von **2** legt nahe, daß bei seiner Bildung die Eisen-Phosphor-Bindungsbeziehung des Edukts erhalten bleibt. Der Austausch von PCl - gegen PH -Funktionen wird bei der Umsetzung von Halogenphosphan-Komplexen unter reduzierenden Bedingungen öfter beobachtet. Er kann eine Folge von

Abb. 2. Ansicht der Struktur von **2**.

Abstand (pm)		Winkel (°)	
P(1)–Cr	242,8(6)	Fe(1)–P(1)–Cr	118,6(3)
P(1)–Fe(1)	234,8(6)	C(1)–P(1)–H	78,4(8)
P(2)–Fe(1)	216,3(7)	Fe(1)–P(2)–Fe(2)	76,6(2)
P(2)–Fe(2)	223,3(8)	C(5)–P(2)–Cl	94,0(1)
Fe(1)–Fe(2)	272,5(5)	Fe(2)–Fe(1)–P(2)	52,9(2)
P(1)–C(1)	189(3)	Fe(1)–Fe(2)–P(1)	50,6(2)
P(1)–H	130	Fe(2)–Fe(1)–P(1)	179,5(2)
P(2)–C(5)	183(3)	P(2)–Fe(1)–P(1)	127,5(3)
P(2)–Cl	220(3)		
Cr–C _{CO}	183(3)–189(3)		
Fe(1)–C _{CO}	175(2)–177(2)		
Fe(2)–C _{CO}	176(2)–181(2)		

Tab. II. Die wichtigsten Abstände und Winkel von **2**.

Halogen-Metall-Austauschreaktionen mit nachfolgender Hydrolyse sein oder aber auch über radikalische Stufen verlaufen [8].

Die Verbindung **2** besitzt in den beiden Phosphoratomen und in dem Eisenatom, das an beide Phosphoratome gebunden ist, insgesamt drei verschiedene chirale Zentren, die im Prinzip zu acht stereoisomeren Formen führen können.

^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren zeigen, daß in Lösung wenigstens zwei verschiedene Diastereomere vorliegen. Die für **2** untersuchten Kristalle enthalten dagegen nur ein Isomer, dessen Struktur Abb. 2 zeigt.

Die für das Edukt $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{tBu})\text{Cl}_2$ beschriebene Reaktionsweise läßt sich nicht verallgemeinern: Unter sonst gleichen Bedingungen entsteht aus $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{Ph})\text{Cl}_2$ und $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ ein Verbin-

dungsgemisch, aus dem bislang nur der Cluster **3** analysenrein erhalten werden konnte.

3 ist eine lange bekannte Verbindung [9], deren Bildung nicht unerwartet ist: Sie entsteht als stabiles Endprodukt sehr häufig bei Reaktionen von Systemen, die Vorstufen für RP- und $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen enthalten [10].

Verwendet man $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{c-hexyl})\text{Cl}_2$ als Edukt, so entsteht auch hier ein Gemisch von Verbindungen. Isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte bislang nur der Komplex **4**.

Das IR-Spektrum von **4** zeigt im ν_{CO} -Bereich ein Muster, das auf die Baueinheiten $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5$ schließen läßt. Im Massenspektrum beobachtet man unter EI-Bedingungen das Molekülion mit der zugehörigen Decarbonylierungsserie $\text{M}^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-11$); charakteristisch ist weiter

eine Fragmentserie, die bei $\text{M}^+-\text{Cr}(\text{CO})_5$ beginnt. Einen deutlichen Hinweis auf den letztlich durch Röntgenstrukturanalyse gesicherten Bau von **4** gibt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: Man beobachtet ein Triplett (277,3 ppm) und ein Dublett (122,6 ppm) mit

$J_{\text{pp}} = 110$ Hz, die auf eine symmetrische Baugruppe (Spektrrentyp: A_2X) mit drei aneinander gebundenen Phosphorzentren hinweisen. Die spektroskopischen Daten sind mit der Struktur von **4** (Abb. 3, Tab. III [5]) in Einklang.

Abb. 3. Ansicht der Struktur von **4**.

Abstand (pm)		Winkel (°)	
P(1)–P(3)	221,6(5)	Fe(1)–P(1)–Fe(2)	71,2(1)
P(2)–P(3)	219,3(5)	Fe(1)–P(2)–Fe(2)	71,8(1)
P(3)–Cr	237,7(4)	P(1)–P(3)–P(2)	68,8(1)
P–C	182(1)–185(1)	Cr–P(3)–C(13)	118,6(4)
P(1)–Fe(1)	220,3(4)	Fe(1)–P(1)–P(3)	99,4(2)
P(1)–Fe(2)	221,6(3)	Fe(2)–P(1)–P(3)	97,9(1)
P(2)–Fe(1)	218,2(3)	Fe(1)–P(2)–P(3)	100,0(1)
P(2)–Fe(2)	220,6(4)	Fe(2)–P(2)–P(3)	99,7(2)
Fe(1)–Fe(2)	257,3(3)	P(1)–Fe(1)–P(2)	68,0(1)
Fe–C _{CO}	173(1)–178(2)	P(1)–Fe(2)–P(1)	69,0(1)
Cr–C _{CO}	182(2)–187(1)		

Tab. III. Die wichtigsten Abstände und Winkel von **4**.

Tab. IV. Die wichtigsten Abstände und Winkel von **6a**.

Abstand (pm)	Winkel (°)		
P(1)–P(3)	220,7(4)	Fe(1)–P(1)–Fe(2)	71,4(1)
P(2)–P(3)	219,6(3)	Fe(1)–P(2)–Fe(2)	71,4(1)
P(1)–Fe(1)	223,3(3)	P(1)–P(3)–P(2)	68,6(1)
P(1)–Fe(2)	223,5(3)	Fe(1)–P(1)–P(3)	94,4(1)
P(2)–Fe(1)	223,0(3)	Fe(2)–P(1)–P(3)	104,7(1)
P(2)–Fe(2)	223,6(3)	Fe(2)–P(2)–P(3)	105,0(1)
Fe(1)–Fe(2)	260,7(2)	P(1)–Fe(1)–P(2)	67,5(1)
Fe–C _{CO}	177–181	P(1)–Fe(2)–P(2)	67,4(1)
P(1)–C(7)	180,8(8)		
P(2)–C(14)	179,7(8)		
P(3)–C(21)	189(1)		

Die Röntgenstrukturanalyse von **6a** (Abb. 4, Tab. IV [5]) zeigt, daß im Vergleich mit dem für **4** erhaltenen Ergebnis die Addition einer $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Einheit an die mittelständige RP-Gruppe keine grundsätzlichen Strukturänderungen bewirkt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter N_2 als Schutzgas mit frisch destillierten und absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie benutzte Kieselgel (Korngröße 0,06–0,2 mm Fa. Merck) bzw. Kieselgur (Riedel de Haen) wurde bei 20 °C im Hochvakuum (10^{-2} mbar) entgast und mit N_2 beladen. Massenspektren: Finnigan MAT-112S, Direkt-einlaßsystem; IR-Spektren: Zeiss IMR 40, CaF_2 -Küvetten (b = breit, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter); ^1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80 FT, 80 MHz (Standard: intern durch Lösungsmittel; d_6 -Aceton 2,04 ppm, CDCl_3 7,24 ppm rel. TMS; S = Singulett, D = Dublett, Q = Quartett, M = Multiplett); ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker Multikernspektrometer WP 80 FT, 32,38 MHz (Standard extern: $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ mit $\delta(\text{P}(\text{OCH}_3)_3) = 139$ ppm rel. 85% H_3PO_4). Ausgangssubstanzen: $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ [13], $(\text{CO})_4\text{FeP(R)Cl}_2$ [3a].

Darstellung der Verbindungen **1** und **2**

700 mg (1,63 mmol) $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ [13] werden in 250 ml THF gelöst und mit 500 mg (1,53 mmol) $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{tBu})\text{Cl}_2$ [3a] versetzt. Die Lösung wird 18 h bei 20 °C gerührt, wobei ein Farbwechsel von orange nach rot eintritt. Man gibt 3 g Kieselgel zu, engt bis zur Rieselfähigkeit ein und chromatographiert bei –30 °C ($30 \times 2,5$ cm).

Mit *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 1:1 eluiert man eine rot-grüne Zone, aus der zunächst **1** bei –30 °C ausfällt. Nach erneuter Kristallisation aus Toluol/*n*-Pentan erhält man **2** in Form analysenreiner Kristalle.

Mit CH_2Cl_2 eluiert man eine tiefgrüne Zone, aus der **1** bei –30 °C ausgefällt wird. Erneute Kristallisation des grünen Kristallpulvers ergibt **1** in Form schwarz-grüner Kristalle.

1: Ausbeute: 220 mg (25% bez. auf $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{tBu})\text{Cl}_2$); Schmp.: 165 °C (Zers.).

Analyse von $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Cr}_2\text{FeO}_{12}\text{P}$ (584,06)

Gef. C 32,85 H 1,27,

Ber. C 32,90 H 1,55.

IR (in *n*-Pentan): 2086 (m), 2041 (vs), 2028 (w), 2020 (vs), 2013 (s), 1993 (w), 1987 (w), 1975 (w), 1940 (mb); (KBr, zusätzlich): 1880 (w), 1830 (w). ^1H -NMR (CDCl_3): 2,16 (D, $^3J_{\text{PH}} = 19$ Hz, 9H). MS ($m/e(I_r)$): M^+ 584(12), $\text{M}^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-12$) 556(4)–248(24), $\text{M}^+ - 12\text{CO} - \text{Fe}$ 192(39), tBu 57(92), Fe^+ 56(68), Cr^+ 52(20), C_3H_5^+ 41(100), C_3H_3^+ 39(61).

2: Ausbeute: 80 mg (7% bez. auf $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{tBu})\text{Cl}_2$); Schmp.: 125 °C (Zers.).

Analyse von $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClCrFe}_2\text{O}_{12}\text{P}_2$ (712,45)

Gef. C 34,55 H 2,72 Cr 7,79 Fe 16,70,

Ber. C 33,68 H 2,66 Cr 7,29 Fe 15,72.

IR (in *n*-Pentan): 2092 (m), 2052 (m), 2037 (m), 2017 (sb), 1997 (w), 1988 (m), 1980 (m), 1938 (vs). ^1H -NMR (CDCl_3): 1,59 (D, $^3J_{\text{PH}} = 20$ Hz); 1,44 (D, $^3J_{\text{PH}} = 19$ Hz); 1,43 (D, $^3J_{\text{PH}} = 17$ Hz) (Intensitätsverhältnis: 1:1:2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/0$ °C): P_H : 38,3 (S), 41,7 (S); P_Cl : 153,1 (S). MS ($m/e(I_r)$): M^+ 712(1), $\text{M}^+ - \text{Cl}$ 677(4), $\text{M}^+ - \text{Cl} - n\text{CO}$ ($n = 1-12$) 594(1)–369(13), $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{Cr}(\text{CO})_5$ 485(1), $\text{Fe}_2(\text{CO})_n\text{P}_2\text{R}_2\text{H}^+$ ($n = 6-1$) 457(14)–289(31), $\text{Fe}_2\text{CrP}_2\text{R}^+$ 283(17), $\text{Fe}_2\text{CrP}_2^+$ 226(37), Fe_2P_2^+ 174(34), Fe_2P^+ 144(18), R^+ 57(38), Cr^+ 52(19), C_3H_7^+ 43(100), C_3H_5^+ 41(41).

Darstellung der Verbindung **3**

400 mg (1,16 mmol) $(\text{CO})_4\text{FeP(Ph)Cl}_2$ [3a] und 500 mg (1,16 mmol) $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ [13] werden in 250 ml THF 2 h gerührt und anschließend über Kieselgur (2 cm) von dem entstandenen Niederschlag abfiltriert. Man gibt 3 g Kieselgel zu, engt bis zur Rieselfähigkeit ein und chromatographiert bei –30 °C ($30 \times 2,5$ cm). Mit *n*-Pentan/Toluol 7:1 wird eine rote Zone eluiert, aus der nach Umkristallisation aus *n*-Pentan $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-PR})_2$ in Form roter Kristalle anfällt.

Ausbeute: 20 mg (12% bez. auf $(\text{CO})_4\text{FeP(Ph)Cl}_2$).

Darstellung der Verbindung 4

500 mg (1,42 mmol) $(\text{CO})_4\text{FeP(c-hexyl)Cl}_2$ [3a] und 620 mg (1,44 mmol) $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ [13] werden in 250 ml THF gelöst und 36 h bei 20 °C gerührt, wobei ein Farbwechsel von orange nach rot-orange auftritt. Man versetzt mit 5 g Kieselgel, engt bis zur Rieselfähigkeit ein und chromatographiert bei –30 °C. Mit *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 20:1 eluiert man eine orangefarbene Zone, aus der **4** nach Umkristallisieren aus *n*-Pentan in Form orangefarbener Kristalle anfällt.

Ausbeute: 110 mg (28% bez. auf $(\text{CO})_4\text{FeP(c-hexyl)Cl}_2$); Schmp.: 190 °C (Zers.).

Analyse von $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{CrFe}_2\text{O}_{11}\text{P}_3$ (814,19)

Gef. C 42,69 H 3,82,
Ber. C 42,78 H 4,09.

IR (in *n*-Pentan): 2069 (m), 2053 (vs), 2021 (vs), 1995 (vs), 1983 (w), 1963 (s), 1956 (s), 1944 (vs), 1942 (vs). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,62–2,55 (M, 33H). MS ($m/e(I_r)$): M^+ 814(47), $\text{M}^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-11$) 786(1)–506(8), $\text{Fe}_2\text{P}_3\text{R}_3^+$ 454(7), FeP_3R_3^+ 399(12), $\text{Fe}_2(\text{CO})_8^+$ 336(53), $\text{Fe}_2(\text{CO})_5^+$ 252(57), C_6H_9^+ 80(72), C_3H_5^+ 41(71), C_3H_3^+ 39(30), Cr^+ 52(100).

Darstellung der Verbindungen 6

Zu 100 mg (0,18 mmol) **5**, $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-P(p-C}_6\text{H}_4\text{OMe)(H)})_2$ [12] in 100 ml THF werden 0,2 ml (0,72 mmol) TMEDA gegeben. Zugabe von 0,36 mmol einer Lösung von *n*-BuLi in Hexan bei –78 °C bewirkt einen Farbwechsel der zunächst gelben Lösung nach rot. Nach 10 min wird das Dichlorphosphan (tBuPcl_2 40 mg (0,25 mmol); PhPcl_2 45 mg (0,25 mmol)) in THF-Lösung hinzugefügt. Nach ca. 1 min tritt eine Farbaufhellung nach gelb ein. Man läßt die Reaktionsmischung auf 20 °C kommen, versetzt mit 3 g Kieselgel, engt bis zur Rieselfähigkeit ein und chromatographiert bei –30 °C (30×2 cm). **6** läßt sich mit *n*-Pentan/Toluol 1:2 als gelbe Zone eluieren. Kristallisation aus *n*-Pentan/Toluol bei –30 °C ergibt gelbe Nadeln.

6a: Ausbeute: 100 mg (95% bez. auf **5**); Schmp.: 162 °C.

Analyse von $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{Fe}_2\text{P}_3$ (644,06)

Gef. C 44,86 H 3,30 Fe 17,25 P 14,00,
Ber. C 44,76 H 3,60 Fe 17,34 P 14,43.

IR (in *n*-Pentan): 2054 (s), 2015 (vs), 1991 (s), 1972 (m), 1961 (w). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,19 (D, breit,

9H, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 16$ Hz); 3,82 (S, 6H); 6,89 (M, 4H); 7,47 (M, 4H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol/25 °C) 268,1 (T, $J_{\text{PP}} = 163$ Hz); 43,0 (D, $J_{\text{PP}} = 163$ Hz). MS ($m/e(I_r)$): M^+ 644(12), $\text{M}^+ - n\text{CO}$ ($n = 2-6$) 588–476(35), $\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9$ 448(5), $\text{M}^+ - 6\text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9$ 421(100).

6b: Ausbeute: 100 mg (84% bez. auf **5**); Schmp.: 178 °C (Zers.).

Analyse von $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{Fe}_2\text{P}_3$ (664,05)

Gef. C 46,88 H 2,73 Fe 16,77 P 14,08,
Ber. C 47,03 H 2,88 Fe 16,82 P 13,99.

IR (in *n*-Pentan): 2056 (s), 2019 (vs), 1996 (s), 1973 (m), 1964 (w). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3,85 (S, 6H); 6,95 (M, 4H); 7,11–7,35 (M, 5H); 7,51 (M, 4H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol/0 °C): 224,3 (T, $J_{\text{PP}} = 140$ Hz); 59,3 (D, $J_{\text{PP}} = 140$ Hz). MS ($m/e(I_r)$): M^+ 664(6), $\text{M}^+ - n\text{CO}$ ($n = 2-6$) 608(23)–496(100).

Röntgenstrukturanalysen

Meßbedingungen: Syntex P3-Diffraktometer, Mo– K_α , $\lambda = 71,069$ pm, Graphitmonochromator, ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $1,8 < \dot{\omega} < 29,3^\circ \text{ min}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur.

Verbindung **1**: Raumgruppe: $\text{P}\bar{1}$; $a = 839,3(3)$, $b = 942,4(4)$, $c = 1424,0(7)$ pm; $\alpha = 90,32(4)$, $\beta = 90,08(4)$, $\gamma = 113,74(3)^\circ$; $V = 1031 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 2$; $d_{\text{ber}} = 1,88 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu\text{-Mo-K}_\alpha = 19,3 \text{ cm}^{-1}$; $T = 218$ K; $R_1 = 0,036$, $R_2 = 0,04$.

Verbindung **2**: Raumgruppe: $\text{P}2_12_12_1$; $a = 1313,0(5)$, $b = 1336,8(9)$, $c = 1559(1)$ pm; $V = 2737 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 4$; $d_{\text{ber}} = 1,73 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu\text{-Mo-K}_\alpha = 17,5 \text{ cm}^{-1}$; $T = 248$ K; $R_1 = 0,088$, $R_2 = 0,098$.

Verbindung **4**: Raumgruppe: $\text{P}\bar{1}$; $a = 1033,3(9)$, $b = 1043(1)$, $c = 1738(1)$ pm; $\alpha = 97,24(7)$, $\beta = 95,18(7)$, $\gamma = 116,09(7)^\circ$; $V = 1647 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 2$; $d_{\text{ber}} = 1,64 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu\text{-Mo-K}_\alpha = 14,22 \text{ cm}^{-1}$; $T = 223$ K; $R_1 = 0,061$, $R_2 = 0,067$.

Verbindung **6a**: Raumgruppe: $\text{P}\bar{1}$; $a = 848,5(5)$, $b = 1243(1)$, $c = 1441(1)$ pm; $\alpha = 105,71(6)$, $\beta = 107,57(5)$, $\gamma = 77,40(6)^\circ$; $V = 1379 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 2$; $d_{\text{ber}} = 1,55 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu\text{-Mo-K}_\alpha = 13 \text{ cm}^{-1}$; $T = 215$ K; $R_1 = 0,061$, $R_2 = 0,066$.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, für die Unterstützung der Arbeit. Frau M. Glas danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.

- [1] G. Huttner, J. Borm und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **263**, C33 (1984).
- [2] G. Huttner, G. Mohr und P. Friedrich, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1254 (1978).
- [3] a) H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **282**, 23 (1985);
b) K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Jibril und M. Wasiucionek, *J. Organomet. Chem.* **294**, 91 (1985).
- [4] a) J. Borm, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **97**, 1069 (1985); *Angew. Chem. Int. Edit.* **24**, 1069 (1985).
b) M. Hoefler, K.-F. Tebbe, H. Veit und N. E. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6338 (1983).
- [5] Die Daten sind beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Nummer CSD 51672 hinterlegt.
- [6] F. A. Cotton und J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1233 (1974); R. Colton und M. J. McCormick, *Coord. Chem. Rev.* **31**, 1 (1980).
- [7] G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich und H.-G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **160**, 59 (1978); J. Schneider, M. Minelli und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **294**, 75 (1985); *zit. Lit.*; 3b) *zit. Lit.*
- [8] H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, U. Weber, L. Zsolnai, I. Jibril und O. Orama, *Z. Naturforsch.* **41b**, 191 (1986).
- [9] a) Gerhard Mohr, Dissertation TU München, 1978;
b) P. M. Treichel, W. K. Dean und W. M. Douglas, *Inorg. Chem.* **11**, 1609 (1972); S. L. Cook, J. Evans, L. R. Gray und M. Webster, *J. Organomet. Chem.* **236**, 367 (1982).
- [10] K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; J. P. Lampin und F. Mathey, *C. R. Acad. Sci. (Paris) Ser. C* **282**, 979 (1976); C. Charrier, J. Guilhem und F. Mathey, *J. Org. Chem.* **46**, 3 (1981); O. Stelzer, S. Hietkamp und H. Sommer, *Phosphorus Sulfur* **18**, 279 (1983).
- [11] R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton und O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **222**, 263 (1981).
- [12] Konrad Knoll, Dissertation, in Vorbereitung.
- [13] E. Lindner, H. Behrens und S. Birkle, *J. Organomet. Chem.* **15**, 165 (1968).