

Lineare Oligophosphaalkane, XXVII [1]

Fragmentierung und Zyklisierung disekundärer Methylenbisphosphane mit sperrigen aromatischen Resten in Fe₃- und Ru₃-Clustern

Linear Oligophosphaalkanes, XXVII [1]

Fragmentation and Cyclization of Disecondary Methylenbisphosphanes with Bulky Aromatic Substituents in Fe₃ and Ru₃ Clusters

Frank Bitterer, Stefan Kucken, Klaus P. Langhans, Othmar Stelzer*

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-GH Wuppertal, Gaußstraße 20, D-42097 Wuppertal

W. S. Sheldrick

Lehrstuhl für Analytische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstraße 150, D-44780 Bochum

Herrn Prof. Dr. R. Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 1223–1238 (1994); eingegangen am 8. März 1994

Disecondary Methylenbisphosphanes, Bulky Aromatic Substituents, Phosphinidene Fragmentation, Cyclization, 2,3-Dihydrobenzo[b]phospholes

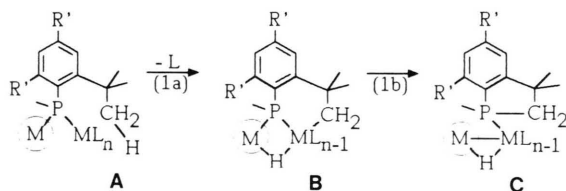
On reaction of disecondary methylenbisphosphanes H(R)P–CH₂–P(R)H and H(*t*Bu)P–CH₂–P(R)H (R = Ph, 2,4,6-R'₃C₆H₂, R' = Me, Et, *i*Pr, *t*Bu) with excess Fe₂(CO)₉, Ru₃(CO)₁₂ and Os₃(CO)₁₂ the hydrido clusters M₃(CO)₉(μ₂-H)[μ₂-P(R,*t*Bu)–CH₂–P(R,*t*Bu)H] (M = Fe, Ru, Os) (**3a–3j**) are formed in addition to bimetallic phosphido complexes (**5a–5g**) and clusters (**4a–4f**) with [μ₂-P(R,*t*Bu)]₂CH₂ bridges. At higher temperatures cleavage of the P–C–P skeleton in **3a**, **3b**, **3d** and **3h** is accompanied by activation of the terminal C–H bonds of *ortho*-substituents R' (Et, *i*Pr, *t*Bu), phosphinidene clusters (**8a**, **8b**, **8d** and **8e**) containing 2,3-dihydrobenzo[b]phosphole ligands being formed. Cluster compounds Fe₃(CO)₉[μ₃-P(R,*t*Bu)][MeP(H)R] (**7a–7c**) with secondary phosphane ligands could be identified as intermediate products. The X-ray structural analysis of Fe₃(CO)₈(μ₂-H)₂L (L = 1,3,3-trimethyl-6,8-di-*tert*-butyl-2,3-dihydrobenzo[b]phosphole) (**8e**) shows a trigonal pyramidal Fe₃P skeleton with the 2,3-dihydrobenzo[b]phosphole ligand in axial position. Metal-assisted fragmentation of the methylenbisphosphanes H(R)P–CH₂–P(R)H (**1f**, **1g**) with less bulky aromatic substituents (R = Ph, 2,4,6-Me₃C₆H₂) affords bis-μ₃-phosphinidene clusters Fe₃(CO)₉(μ₃-PR)(μ₃-PR') **11e** (R = R' = 2,4,6-Me₃C₆H₂) or **11f** (R' = Ph, R = Me) and the phosphalkene cluster Fe₃(CO)₉(μ₃-PPh)(μ₃,η²-P(Ph)=CH₂) (**13b**), respectively. If **1g** is treated with Fe₂(CO)₉ in an 1:2 molar ratio at elevated temperatures cleavage of the P–C–P skeleton leads to **14**, a bimetallic complex with different phosphido bridges [μ₂-P(R)H and μ₂-P(R)Me].

Funktionelle Methylenbisphosphane R₂P–CH₂–P(X)R, R₂P–CH₂–PX₂ und R(X)P–CH₂–P(X)R (X = H, Cl, Br, Me₃Si) zeichnen sich durch eine vielfältige Koordinationschemie aus [2, 3]. Neben der Bildung von P–C–P-verbrückten Komplexen und Clustern durch oxidative Addition der P–X-Bindung (X = H, Cl, Br) an M(0) [2] ist es insbesondere die metallassistierte Phosphinidenfrag-

mentierung des P–C–P-Skeletts, die zu neuartigen Clusterverbindungen mit RP-Bausteinen führt [3a, 4]. Die Spaltung des P–C–P-Gerüsts ist, wie wir am Beispiel der PH-funktionellen Derivate R₂P–CH₂–P(R)H und H(R)P–CH₂–P(R)H zeigen konnten, von Peripheriereaktionen an den Substituenten R begleitet. Dabei bilden sich unter C–H-Aktivierung und Entalkylierung der P-Atome neuartige Clusterverbände mit μ₄-P- [4c] oder μ₄-PH-Brücken [4b] und metallierten Seitenketten [4c]. Die interne Metallierung von Phosphanen in Übergangsmetallkomplexen und Clu-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. Stelzer.

stern unter Bildung vier-, fünf- und sechsgliedriger $\bar{M}-C_n-P$ -Ringe ($n = 2-4$) wird durch raumerfüllende Substituenten an den P-Atomen induziert [5, 6]. Der damit verbundene Abbau der sterischen Spannung und des Entropieinhalts [7] begünstigt die Metallierung von Phosphanliganden mit den äußerst sperrigen aromatischen Resten 2,4,6- $R'_3C_6H_2$ ($R' = Et, iPr, tBu$) in besonderem Maße.



$M = Fe, Ru$; $L = CO, H, RP$

\bar{M} = Metall-Ligand-Fragment

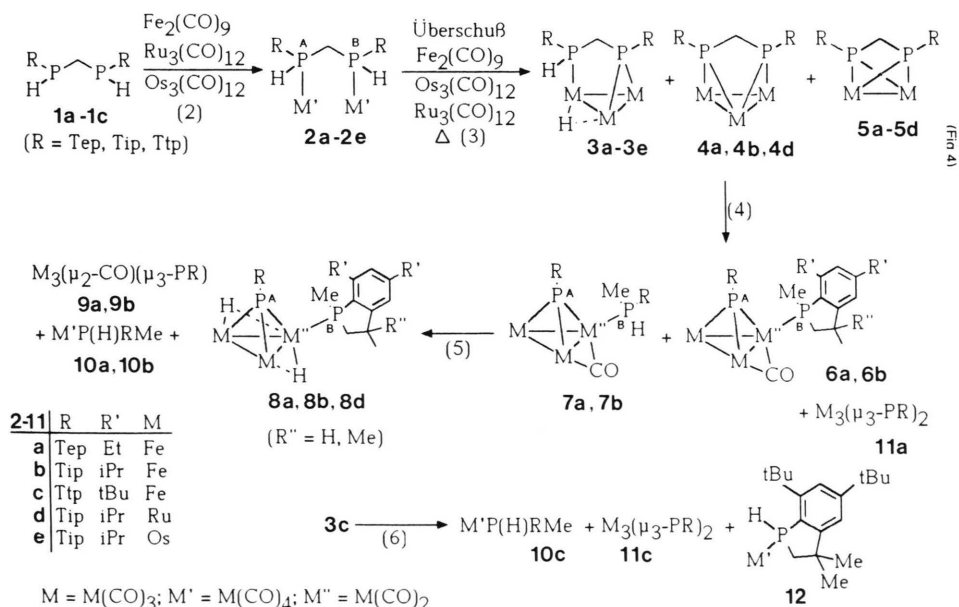
In Zweikernkomplexen oder Clusterverbindungen (A) erfolgt die Aktivierung peripherer CH-Bindungen der Substituenten von Phosphanliganden bereits unter milden Bedingungen, wie am Beispiel der Umsetzung von Ph_3P [8a, 8b] und PMe_3 [8c] mit $Ru_3(CO)_{12}$ und $Os_3(CO)_{12}$ gezeigt werden konnte. Aufgrund ihrer Fähigkeit zur Bildung reaktiver Cluster sollten disekundäre Methylenbisphosphane mit sperrigen aromatischen Resten daher eine besondere Neigung zu internen Metal-

lierungsreaktionen aufweisen (Gl. (1a)). Die Eliminierung des Metalls aus dem sechsgliedrigen $\bar{M}-P-C_4$ -Ringsystem in B sollte schließlich zu 2,3-Dihydrobenzo[b]phospholliganden (C) führen (Gl. (1b)). Analoge Reaktionen sind für den Aufbau von N-Heterozyklen durch Hydroformylierung von Azobenzolen an Kobaltcarbonylkatalysatoren verantwortlich [9].

Umsetzung der symmetrisch substituierten disekundären Phosphane 1a–1c mit $Fe_2(CO)_9$, $Ru_3(CO)_{12}$ und $Os_3(CO)_{12}$

Werden die Methylenbisphosphane 1a und 1b mit überschüssigem $Fe_2(CO)_9$ (molares Verhältnis 1:6) in *n*-Octan auf 60 °C erhitzt, so bilden sich die Clusterverbindungen 3a und 4a bzw. 3b und 4b jeweils im Verhältnis von ca. 5:1 neben geringen Mengen der Phosphidokomplexe 5a, 5b (Gl. (3)). Als Zwischenprodukte treten dabei die Zweikernkomplexe 2a, 2b auf, die ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden (Gl. (2)).

Während 3a und 3b im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum die Vierlinienmuster von AB-Spinsystemen zeigen, weisen die intensiv grün gefärbten Cluster 4a, 4b nur ein Singulett auf ($\delta P = 132,7, 131,7$ ppm) (Tab. I). Die Anwesenheit des hydridischen Wasserstoffs in 3a und 3b wird durch



Schema 1.

Tab. I. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **1a–14**. Chemische Verschiebung δP relativ zu 85% H_3PO_4 .

	P(A) ^a	P(B) ^a	$^2J(\text{PP})$	$^1J(\text{PH})$ N(PH)		P(A) ^a	P(B) ^a	$^2J(\text{PP})$	$^1J(\text{PH})$ N(PH)
1a^b	–97,6 ^g			223,6	3e^f	–99,2	–17,7	116,9	351,0
	–96,6			223,8	3i^f	–17,8	168,3	115,0	371,6 ^g
1b^b	–101,9			226,3	3j^c	–16,7	129,6	110,6	382,4
	–100,5			233,3	4a^c	131,7			
1c^b	–77,7			229,4	4b^c	132,7			
	–81,6			231,0	4c^c	140,5			
1d^b	–27,2	–92,0	49,5 ^h		4d^d	73,3			
	–27,4	–90,2	40,3		4eⁱ	198,5	105,0	$\leq 1,0$	
1e^b	–33,0	–78,7	86,8 ^h		4f^c	195,4	94,2	$\leq 2,0$	
	–33,0	–80,7	68,5		5a^c	33,7			
1f^c	–54,9				5b^c	29,8			
	–56,1				5c^d	36,5			
1g^c	–92,4			228,1	5d^d	22,9			
	–94,2			227,9	5e^c	121,5	36,1	228,7	
2a^d	–9,7			386,5	5f^c	118,1	39,4	217,0	
	–7,5			381,5	5g^d	39,5			
2b^d	–8,6			370,2	6a^c	382,9	46,5	$\leq 2,0$	
	–6,4			385,4	6b^c	392,9	40,3	$\leq 2,0$	
2c^e	11,3					386,1	43,5	$\leq 2,0$	
	3,7				7a^d	397,7	–18,7	21,0	362,1
2d^d	–38,0			322,0	7b^c	396,6	–18,1	0,0	380,5
	–36,6				7c^c	463,0	–20,1	$\leq 2,0$	385,5
2e^f	–86,7				8aⁱ	328,2	47,2	31,6	
2f^d	44,7	–5,2	$\leq 2^h$		8b^k	324,3	38,1	30,7 ^h	
	48,7	–4,8	27,9			326,2	39,9	30,1	
2g^e	43,4	5,7	3,8	364,1 ^h	8d^d	221,6	9,6	115,9	
	49,9	6,9	25,7	378,2	8e^c	464,9	35,8	31,3	
2h^e	12,7	–71,6	47,6	367,5 ^h	9a^d	408,7			
	11,1	–72,1	49,7	220,0	9b^c	409,6			
2i^k	31,0			377,0	10a^d	–14,6			369,0
	30,1				10b^c	–17,5			372,0
2j^c	–6,0			380,0	10c^l	–12,8			386,1
	–7,9			388,0	11a^d	303,6			
3a^d	–17,2	126,2	112,2	386,8	11b^d	305,7			
3b^c	–19,9	125,5	113,4	395,8	11c^d	295,6			
3c^c	–15,5	128,9	121,7		11dⁱ	406,5			
3d^d	–51,9	73,3	114,2	373,0	11e^c	304,6			
3e^f	–99,2	–17,7	116,9	351,0	11f^d	319,0	306,1	118,0	
3f^d	49,3	143,0	97,5		12^d	16,4			360,0 ⁱ
3g^d	–15,3	209,7	90,8		13a^c	194,4	440,0	39,7	
3h^d	–13,2	206,9	93,1		13b^c	134,0	446,0	58,0	
					14^e	36,1	87,8	132,6	349,2

^a Indizierung der P-Atome siehe Schema 1–3; ^b Et_2O ; ^c $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$; ^d *n*-Octan; ^e Petrolether 40/60; ^f Dodecan; ^g $^3J(\text{P(B)}-\text{H}) = 46,3 \text{ Hz}$; ^h Diastereomere; ⁱ Literaturwerte: $\delta\text{P} = 14,8 \text{ ppm}$, $^1J(\text{PH}) = 360 \text{ Hz}$; Toluol [13]; ^j Toluol; ^k CDCl_3 ; ^l THF.

die Beobachtung eines Signals bei –22,8 bzw. –22,5 ppm mit Multipllettfineinstruktur [$^2J(\text{PH})$, $^3J(\text{HH})$] im ^1H -NMR-Spektrum belegt (Tab. II).

Wird die Umsetzung von **1a** und **1b** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (molares Verhältnis 1:6) bei erhöhter Temperatur (*ca.* 130 °C) durchgeführt, so bilden sich unter Fragmentierung des P–C–P-Gerüsts die Phosphinidencluster **7a** und **7b** mit sekundären Phosphanliganden (Gl. (4)). Als Nebenpro-

dukte lassen sich **6a** und **6b** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachweisen. Im Falle der Umsetzung von **1a** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ tritt als zusätzliches Nebenprodukt **11a** auf. Die Bildung des zu **11a** analogen $[\mu_3\text{-P}(\text{Tip})]_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (**11b**) [10] wird bei der Reaktion von **1b** nicht beobachtet.

7a und **7b** zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Linienmuster eines AX-Spinsystems (Tab. I). Das Vorliegen der sekundären Phosphanliganden

Tab. II. Ausgewählte ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **3a**, **3b**, **3c**, **3h–3j**, **7b**, **8a**, **8b**, **8d** und **8e**. Chemische Verschiebung δH relativ zu TMS; Kopplungskonstanten $^2J(\text{PH})$ (in Hz) in Klammern^a.

	$\delta(\text{M-H})$	$\delta(\text{P-H})$	$\delta(\text{M-H})$
3a^c	–22,8 ddd (26,1; 17,5; 2,2 ^b)	5,6 dt (378,8; 7,9)	8a^c –23,0 t (28,6)
3b^c	–22,5 ddd (28,0; 15,8; 2,8 ^b)	5,8 dt (391,0; 8,0)	8b^c –22,8 t ^c (28,9) –22,9 t ^c (28,6)
3c^e	–18,0 ddd (14,0; 9,9; 1,9 ^b)	5,6 dt (382,4; 7,8)	8d^c –18,3 t (14,0) –18,5 t (13,7)
3h^c	–23,7 t (27,5)		8e^a –23,6 dd (28,9; 26,5)
3i^e	–20,3 dd (51,0; 7,5)		
3j^d	–22,9 ddd (26,4; 17,5; 2,8 ^b)	5,6 dt (382,4; 7,8)	
7b		6,2 dm (376,4)	

^a d = Dublett, t = Triplet, m = Multipl.; ^b $^3J(\text{HH})$; ^c CDCl_3 ; ^d CD_2Cl_2 ; ^e Isomere.

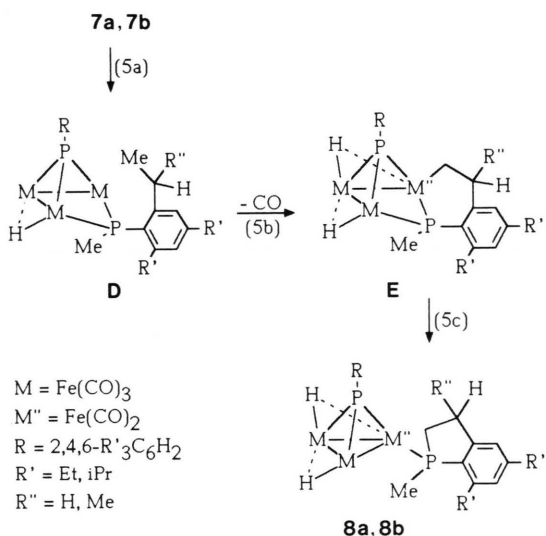
in **7a** und **7b** wird durch eine Dublettaufspaltung der Signale bei –18,7 bzw. –18,1 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum belegt (^{31}P – ^1H -Kopplung). Im ^1H -NMR-Spektrum von **7b** wird für die PH-Gruppierung ein Dublett [$^1J(\text{P-H}) = 380,5 \text{ Hz}$] mit Multiplittfeinstruktur beobachtet (Tab. II). Die Bildung von Verbindungen des Typs $(\mu_3\text{-PR})\text{Fe}_3(\text{CO})_9[\text{RP}(\text{H})\text{Me}]$ konnte bei analogen Umsetzungen aliphatisch substituierter diskundärer Methylenbisphosphane mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ nicht nachgewiesen werden [4a].

Die bei der Umsetzung von **1a** und **1b** neben **7a** und **7b** anfallenden Cluster **6a** und **6b** mit 2,3-Dihydrobenzo[b]phospholliganden werden aus den Intermediärprodukten **4a**, **4b** gebildet. Über Reaktionen dieses Typs haben wir bereits an anderer Stelle berichtet [3b]. Die Bildung von **11a** lässt sich mit der Abspaltung einer CH_2 -Gruppe, z. B. in Form von C_2H_4 aus dem intermediär durch Phosphinidenfragmentierung von **4a** gebildeten Phosphaalkencluster des Typs $(\mu_3\text{-PR})[\mu_3, \eta^2\text{-RP}=\text{CH}_2]\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ [3b] ($\text{R} = 2,4,6\text{-Et}_3\text{C}_6\text{H}_2$), erklären.

Bei längerer Reaktionsdauer und unter verschärften Bedingungen kommt es bei der Umsetzung von **1a**, **1b** mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zur Zyklisierung des sekundären Phosphanliganden in der Peripherie der Cluster **7a**, **7b**. Man erhält die Hydridophosphinidencluster **8a** bzw. **8b** mit 2,3-Dihydrobenzo[b]phospholliganden in ca. 30–40% Ausbeute (Gl. (5)). Diese Zyklisierungsreaktion

wird wohl durch die oxidative Addition der P–H-Bindung in **7a**, **7b** an den Fe_3 -Clusterverband (Gl. (5a)) unter Bildung von Zwischenprodukten des Typs **D** [4a] eingeleitet. Anschließende Aktivierung der terminalen C–H-Bindung der *o*-ständigen Reste des sperrigen aromatischen Substituenten (Gl. (5b)) und nachfolgende Eliminierung des Eisenatoms aus dem sechsgliedrigen Fe-P-C_4 -Chelatring in **E** führt unter Knüpfung einer P–C-Bindung (Gl. (5c)) zu **8a** bzw. **8b**.

Im Massenspektrum zeigen die Cluster **8a** und **8b** die Molekülpeaks und Signale von Fragmentationen, die durch sukzessive Abspaltung von bis zu acht CO-Liganden und zwei Wasserstoffatomen aus den Molekülonen gebildet werden.



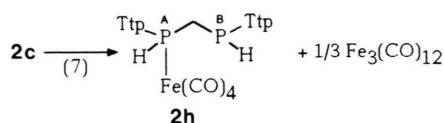
8b besitzt im 2,3-Dihydrobenzo[b]phospholliganden zwei Asymmetriezentren [P, C(H,R'')] und fällt daher in Form von zwei Diastereomeren an, die sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch zwei nahe beieinanderliegende Signale zu erkennen geben. Für die eisengebundenen H-Atome der beiden Isomeren von **8b** werden im ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale bei –22,8 und –22,9 ppm mit Tripletfeinstruktur beobachtet [$^2J(\text{PH}) = 28,9$ bzw. $28,6 \text{ Hz}$] (Tab. II). **8a**, das im Gegensatz zu **8b** nur ein Asymmetriezentrum (P^*) aufweist, zeigt für die hydridischen H-Atome nur ein Signal mit Tripletfeinstruktur ($\delta\text{H} = -23,0 \text{ ppm}$, $^2J(\text{PH}) = 28,6 \text{ Hz}$). Diese Beobachtungen deuten auf einen im Vergleich zur Zeitskala des NMR-Experiments raschen Positionswechsel der metallgebundenen H-Atome in **8a** und in den beiden

Isomeren von **8b** in der Basis der $\text{Fe}_3(\mu_3\text{-PR})$ -Pyramide hin, der zur zeitlichen Mittelung der Kopplungskonstanten $^2J(\text{PH})$ zu den beiden unterschiedlichen P-Atomen führt.

Die Signale bei 32,6 und 21,3 bzw. 145,3 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **8a** werden aufgrund der Größe der ^{13}C - ^{31}P -Aufspaltung [$^1J(\text{PC}) = 33,7$, $^2J(\text{PC}) = 24,1$ bzw. $27,1$ Hz] den C-Atomen C2–C4 des PC_4 -Ringsystems zugeordnet. Das Dublett bei 23,3 ppm [$^1J(\text{PC}) = 47,2$ Hz] entspricht der P-ständigen Methylgruppe.

In einer Konkurrenzreaktion zur Zyklisierung des sekundären Phosphans, die zu **8a** und **8b** führt, reagieren **7a**, **7b** in geringem Umfang mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter Ligandenaustausch zu **9a** bzw. **9b** und den Einkernkomplexen **10a**, **10b** (Gl. (5)). Die ^{31}P -NMR-Signale von **10a** und **10b** bei $-14,6$ bzw. $-17,6$ ppm mit Dublettfineinstruktur [$^1J(\text{PH}) = 369,0$ bzw. $372,0$ Hz] liegen in dem für $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexe sekundärer Phosphane $\text{R}(\text{Me})\text{PH}$ (R = aromatischer Substituent) typischen Bereich. **10b** wurde auf unabhängige Weise durch Umsetzung von $\text{P}(\text{H})\text{Me}(\text{Tip})$ [10] mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dargestellt. **10b** zeigt wie **10c** (siehe unten) im CO-Valenzschwingungsbereich des IR-Spektrums drei Banden (**10b**: 2047, 1971, 1935 cm^{-1} ; **10c**: 2051, 1977, 1943 cm^{-1} , *n*-Hexan). Dies deutet auf eine axiale Position der sperrigen Phosphanliganden $\text{P}(\text{H})\text{RMe}$ [R = Tip (**10b**), Ttp (**10c**)] im trigonal bipyramidalen Koordinationspolyeder hin [11, 12].

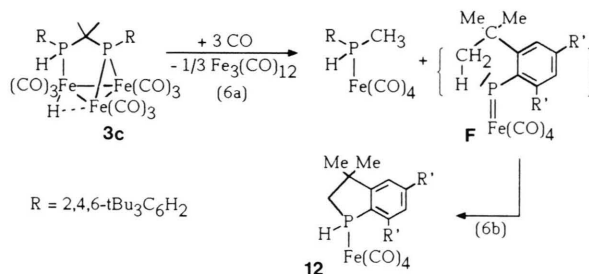
Das sekundäre Methylenbisphosphan **1c** mit den sperrigen 2,4,6-*t* $\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Substituenten (Ttp) reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter milden Bedingungen in analoger Weise wie **1a** und **1b**. Der dabei gebildete bimetallische Komplex **2c**, der in Form von zwei Diastereomeren anfällt ($\delta\text{P} = 11,3$, $3,7$ ppm), ist jedoch nur in Anwesenheit von überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ stabil. Bei Aufarbeitung des Reaktionsgemisches der 1:2-Umsetzung von **1c** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ erhält man ausschließlich den monometallischen Komplex **2h** (Gl. (7)).



Bei Erhitzen von **1c** mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (molares Verhältnis 1:6) auf 90°C bildet sich die zu **3a** bzw. **3b** analoge Clusterverbindung **3c** neben geringen Mengen des Bisphosphidokomplexes **5c** (Gl. (2), (3)). **3c** konnte aus dem Reaktionsgemisch nicht in reiner Form isoliert werden. Es wurde $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch durch Vergleich seiner NMR-Daten mit denen von **3a** bzw. **3b** identifiziert (Tab. I). Die Ausbeute an **5c** läßt sich durch Reduktion des Überschusses an $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bis auf 22% steigern.

Wird **1c** mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (molares Verhältnis 1:6) unter verschärften Bedingungen (130°C) umgesetzt, so kommt es zur Fragmentierung des P–C–P-Gerüsts in **3c** (Gl. (6)). Das Signal bei $\delta\text{P} = 295,6$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches läßt sich dem Cluster **11c** zuordnen (vgl.: $[\mu_3\text{-P}(\text{Mes})]_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$; $\delta\text{P} = 304,6$ ppm;

$[\mu_3\text{-P}(\text{A})\text{Ph}][\mu_3\text{-P}(\text{B})\text{Me}]\text{Fe}_3(\text{CO})_9$; $\delta\text{P}(\text{A}) = 306,1$, $\delta\text{P}(\text{B}) = 319,0$ ppm). Neben **11c** wird der Komplex **10c** ($\delta\text{P} = -12,8$ ppm, $^1J(\text{PH}) = 386,1$ Hz) und die literaturbekannte Verbindung **12** ($\delta\text{P} = 14,0$ ppm, $^1J(\text{PH}) = 360$ Hz) [13] gebildet. **10c** wurde auf unabhängige Weise durch Umsetzung von Ttp(Me)PH mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dargestellt.



Die Bildung von **12** läßt sich mit der Fragmentierung des P–C–P-Gerüsts in **3c** entsprechend Gl. (6a), (6b) plausibel machen. Einschlebung des elektrophilen P-Atoms im intermediären terminalen Phosphinidenkomplex **F** [14] in die C–H-Bindung der *o*-ständigen *t* Bu -Gruppen des 2,4,6-*t* $\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Substituenten führt unter Knüpfung einer P–C-Bindung zu **12** (Gl. (6b)).

Trirutheniumdodecacarbonyl, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, reagiert mit **1b** in analoger Weise wie $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Als Endprodukt der bei *ca.* 130°C durchgeführten Umsetzung erhält man die Clusterverbindung **8d** mit 2,3-Dihydrobenzo[*b*]phospholliganden in *ca.* 50% Ausbeute (Gl. (2)–(5)). Als Zwischenpro-

dukt bildet sich primär **2d** neben dem monometallischen Komplex

$\text{Tip}(\text{H})\text{P}(\text{A})-\text{CH}_2-\text{P}(\text{B})(\text{H})\text{Tip}[\text{Ru}(\text{CO})_4]$
($\delta\text{P}(\text{A}) = -93,8$, $\delta\text{P}(\text{B}) = -41,5$ ppm, $^2J(\text{PP}) = 104,0$ Hz]. Erhitzen von **1b** mit überschüssigem $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ auf ca. 100 °C führt zum Hydridocuster **3d** neben geringen Mengen (5–10%) **4d** und **5d**. **3d–5d** wurden durch Vergleich ihrer $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten mit denen von **3a–5a** bzw. **3b–5b** unter Berücksichtigung einer Hochfeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale beim Gang von den Fe- zu den analogen Ru-Komplexen bzw. Clustern [15] identifiziert.

8d weist wie **8b** für die hydridischen Wasserstoffatome zwei Triplets bei $-18,3$ ppm ($^2J(\text{PH}) = 14,0$ Hz) und $-18,5$ ppm ($^2J(\text{PH}) = 13,7$ Hz) auf. **8d** liegt nach ^{31}P -NMR-spektroskopischen Befunden jedoch nur in Form eines Isomeren vor. Das Auftreten von zwei Ru–H–Ru-Resonanzsignalen im ^1H -NMR-Spektrum deutet darauf hin, daß die beiden H-Atome, die infolge der Nachbarschaft zum asymmetrischen P-Atom diastereotop sind oder den Ru_3 -Verband unsymmetrisch verbrücken, nicht an Platzwechselvorgängen teilnehmen. Die zu **8d** analoge Clusterverbindung $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PPh})(\mu_2\text{H})_2(\text{PPhH}_2)$ [16] zeigt für die beiden Ru-ständigen H-Atome dagegen nur ein Signal ($\delta\text{H} = -19,0$ ppm) mit Dublett von Dublett-Feinstruktur [$^2J(\text{PH}) = 14,0$; $15,0$ Hz].

Im Massenspektrum von **8d** wird der Molekülpeak und davon durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen und bis zu acht CO-Liganden abgeleitete Fragmentationenpeaks beobachtet.

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ reagiert mit **1b** in Dodecan erst ab 210 °C unter Bildung des gelben Hydridoclusters **3e** (Gl. (2), (3)). Er zeigt wie **3a–3d** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Vierlinienmuster eines AX-Spinsystems (Tab. I). Das Dublett von Dubletts von Dubletts [$^2J(\text{PH}) = 14,0$, $9,9$, $^3J(\text{HH}) = 1,9$ Hz] bei $-18,0$ ppm im ^1H -NMR-Spektrum von **3e** wird dem Os-ständigen H-Atom zugeordnet.

Oxidative Additionsreaktionen und Phosphinidenfragmentierung unsymmetrisch substituierter diskundärer Methylenbisphosphane

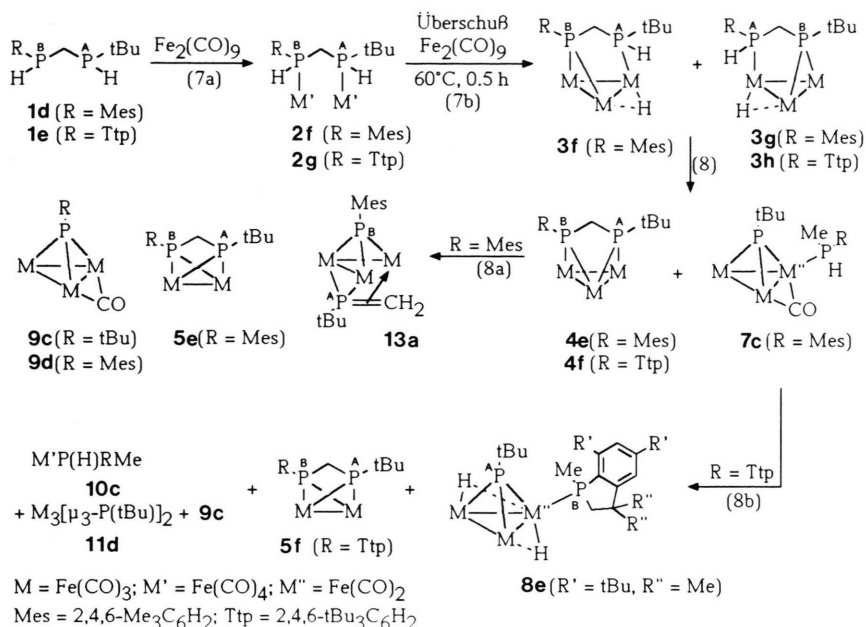
Werden bei den Umsetzungen entsprechend Schema 1 anstelle der symmetrisch substituierten Methylenbisphosphane unsymmetrisch substituierte Derivate $\text{R}(\text{H})\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{H})\text{R}'$ eingesetzt,

so sollte die Produktanalyse Informationen über den Einfluß sterischer und elektronischer Faktoren der Substituenten R, R' auf die Regioselektivität der oxidativen Addition der P–H-Bindungen an Fe(0) und die Phosphinidenfragmentierung der P–C–P-Gerüste liefern.

Unter milden Bedingungen reagieren die unsymmetrisch substituierten diskundären Methylenbisphosphane **1d** und **1e** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in analoger Weise wie **1a–1c**. Über die isomeren monometallischen Derivate $\text{R}(\text{H})\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{H})t\text{Bu}-\text{Fe}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_4-\text{R}(\text{H})\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{H})t\text{Bu}$ bilden sich die bimetalischen Komplexe **2f**, **2g** (Gl. (7a)), die bei 60 °C mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter oxidativer Addition der P–H-Bindungen an Fe(0) zu den Hydridoclustern **3f–3h** weiterreagieren (Gl. (7b)).

Während die Umsetzung von **1d** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ die beiden isomeren Cluster **3f** und **3g** im Verhältnis von 1:1 liefert, gelangt man ausgehend von **1e** nur zu einem Isomeren. Durch den sperrigen Organorest wird die oxidative Addition der PH-Bindung an der P(Ttp)H-Einheit in **1e** offensichtlich vollständig unterdrückt. Es bildet sich nur das Isomere **3h** mit $\mu_2\text{-P}(t\text{Bu})$ -Brücke. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von **3f–3h** konnten durch Vergleich ihrer δP -Werte und der $^2J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten untereinander und mit denen der symmetrisch substituierten Derivate $[\text{R}(\text{H})\text{P}-\text{CH}_2-\text{PR}](\mu_2\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ [R = *t*Bu [4a], Mes (**3j**), Tep (**3a**), Tip (**3b**)] sicher zugeordnet und damit die Struktur der Verbindungen festgelegt werden. **3h** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum ein Triplett bei $-23,7$ ppm ($^2J(\text{PH}) = 27,5$ Hz), das sich dem eisen gebundenen Wasserstoff zuordnen läßt (Tab. II).

Bei erhöhter Temperatur reagieren die isomeren Hydridocluster **3f** und **3g** in unübersichtlicher Weise unter Fragmentierung der P–C–P-Gerüste und H_2 -Eliminierung weiter (Gl. (8), (8a)). Über **4e** und **7c** (Mengenverhältnis ca. 3:1) bilden sich neben dem Hauptprodukt **13a** die Verbindungen **9c**, **9d** und **5e** (Verhältnis 4:2:1:1), die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert wurden. **4e**, **13a** und **5e** wurden von uns kürzlich durch Enthalogenierung von $t\text{Bu}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Cl})\text{Mes}$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dargestellt [3c]; **9c** und **9d** sind literaturbekannt [17a]. Für die Clusterverbindung **7c** wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur das Vier-



Schema 2.

linienmuster eines AX-Spinsystems [$\delta\text{P(A)}$ ($\text{P(H)Me(R)})$ = $-20,1$, $\delta\text{P(X)}$ ($\text{P(tBu)})$ = $463,0$ ppm] beobachtet. Das Dublett bei δP = $-20,1$ ppm zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine zusätzliche Aufspaltung [$^1J(\text{PH})$ = $385,5$ Hz]. **7c** leitet sich von **3g** durch 1,3-Verschiebung des eisenständigen Wasserstoffs an die CH_2 -Brücke und Fragmentierung des P–C–P-Skeletts an der P(tBu) –C-Bindung ab. Überraschenderweise wurde jedoch im ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches das auf analoge Weise mit **3f** verknüpfte Isomere von **7c** (mit μ_3 - P(Mes) -Brücke und $(\text{tBu})\text{PMe(H)}$ -Ligand) nicht beobachtet. Die Bildung von **4e** läßt sich durch Abspaltung von H_2 aus **3f** bzw. **3g** plausibel machen. Fragmentierung und Clusterabbau von **4e** führt zu **13a** und **5e** (Gl. (8a)). Über Reaktionen dieses Typs haben wir bereits an anderer Stelle berichtet [3b, 3c, 4a]. Die Fragmentierung des P–C–P-Gerüsts in **4e** erfolgt regioselektiv an der P(Mes) –C-Bindung unter Bildung von **13a** (Gl. (8a)). Die zu **13a** isomere Clusterverbindung mit μ_3 - P(tBu) - und $(\text{Mes})\text{P}=\text{CH}_2$ -Brücken wird nicht beobachtet.

Die Umsetzung des sperrig substituierten Methylenbisphosphans **1e** mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in *n*-Octan bei 126°C liefert als Hauptprodukt den μ_3 -Phosphinidencluster **8e** mit 2,3-Dihydrobenzo[b]phospholliganden neben der Clu-

sterverbindung **4f** (Verhältnis *ca.* 3:1, Gl. (7a), (7b), (8), (8b)). Als Nebenprodukte lassen sich die bekannten Verbindungen **9c** [10], **11d** [17a] und **5f** [3c] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachweisen. Das Auftreten des Komplexes **10c** deutet auf die intermediäre Bildung des zu **7a–7c** analogen Clusters **7d** ($\text{R} = \text{Ttp}$) hin, aus dem der sekundäre Phosphanligand MeP(H)Ttp durch das in der Reaktionsmischung vorhandene CO verdrängt wurde. **10c** konnte auf unabhängige Weise durch Umsetzung von P(H)Me(Ttp) [10] mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dargestellt werden.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt **8e** das Linienmuster eines AX-Spinsystems [$\delta\text{P(A)}$ ($\text{P(tBu)})$ = $464,9$, $\delta\text{P(X)}$ ($\text{P(Me)})$ = $35,8$ ppm; $^2J(\text{PP})$ = $31,3$ Hz]. Im ^1H -NMR-Spektrum wird für die hydridischen H-Atome ähnlich wie bei **8a** nur ein Signal (δH = $-23,6$ ppm) beobachtet. Durch die Kopplung zu den beiden inäquivalenten P-Atomen wird es in ein Dublett von Dubletts aufgespalten ($^2J(\text{PH})$ = $28,9$, $26,5$ Hz). Die beiden H-Atome der CH_2 -Gruppierung im PC_4 -Ring sind infolge der asymmetrischen Substitution an P(B) diastereotop. Sie repräsentieren den AB-Teil eines ABX-Spinsystems [$\text{A} = \text{H}_a$, $\text{B} = \text{H}_b$, $\text{X} = \text{P(B)}$]. Die Analyse des Achtlinienmusters (Abb. 1) ergibt die Werte für die geminalen und vicinalen Kopplungskonstanten [$^2J(\text{H}_a\text{H}_b)$ = $13,9$, $^2J(\text{PH}_a)$ =

5,0; $^2J(\text{PH}_b) = -13,7 \text{ Hz}$]. Für das aromatische Ringsystem des 2,3-Dihydrobenzo[b]phospholringsystems werden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sechs Signale erhalten, die sich aufgrund ihrer chemischen Verschiebung δC und der Größe der Kopplungskonstanten $^nJ(\text{PC})$ ($n = 1-4$) den C-Atomen C4, C6, C8 und C5, C7, C9 zuordnen lassen (Tab. III).

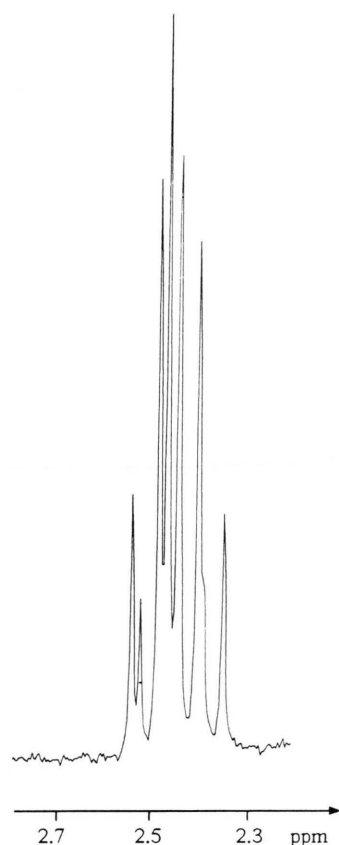


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum der CH_2 -Gruppe des 2,3-Dihydrobenzo[b]phospholliganden von **8e**.

Im Massenspektrum weist **8e** neben dem Molekülpeak weitere Signale auf, die sich vom Molekölion durch sukzessive Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen und bis zu acht CO-Liganden ableiten.

Molekülstruktur von **8e**

Zur Absicherung des aus den spektroskopischen Daten abgeleiteten Aufbaus wurde von **8e** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 2). **8e** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$.

Das trigonal pyramidale $\text{Fe}_3\text{P}(\text{tBu})$ -Grundgerüst mit nur wenig verschiedenen Fe–P-Abständen [$\text{Fe}(1,2,3)\text{--P}(1) = 2,166(4), 2,161(5), 2,169(5) \text{ \AA}$] bindet den 1,3,3-Trimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]phospholliganden mit nahezu planarem PC_4 -Fünfring an $\text{Fe}(1)$ in axialer Position [$\text{P}(1)\text{--Fe}(1)\text{--P}(2) = 155,4(2)^\circ$, $\text{Fe}(2,3)\text{--Fe}(1)\text{--P}(2) = 113,6(1), 106,1(1)^\circ$]. Die beiden CO-Gruppen [$\text{C}(11)\text{--O}(11)$ und $\text{C}(12)\text{--O}(12)$] an $\text{Fe}(1)$ sind equatorial angeordnet [$\text{P}(1)\text{--Fe}(1)\text{--C}(11) = 99,2(6)^\circ$, $\text{P}(1)\text{--Fe}(1)\text{--C}(12) = 94,8(6)^\circ$]. Die Abstände $\text{Fe}(1)\text{--Fe}(2,3)$ [$2,748(3), 2,743(3) \text{ \AA}$] sind signifikant größer als $\text{Fe}(2)\text{--Fe}(3)$ [$2,713(3) \text{ \AA}$]. Dies deutet darauf hin, daß die beiden hydridischen Wasserstoffatome, die röntgenographisch nicht lokalisiert werden konnten, die Bindungen $\text{Fe}(1)\text{--Fe}(2)$ und $\text{Fe}(1)\text{--Fe}(3)$ überbrücken. Beim Übergang von Systemen mit $\text{M--M--}\sigma$ -Bindungen zu Verbänden mit $\mu_2\text{-H}$ -verbrückten M--M -Bindungen wird stets eine Aufweitung des M--M -Abstands beobachtet [18].

Der Abstand $\text{Fe}(1)\text{--P}(2)$ [$2,309(5) \text{ \AA}$] in **8e** ist infolge der Abstoßung zwischen der an C(4) gebundenen *t*Bu-Gruppe und den CO-Liganden an $\text{Fe}(1)$ des Fe_3PR -Clusterverbandes deutlich größer als die Fe–P-Bindungslängen in $\text{Fe}(0)$ -Phosphan-komplexen, z. B.

$[\text{tBu}(\text{ClP--CH}_2\text{--P}(\text{Cl})\text{tBu})][\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$: $\text{Fe--P} = 2,222(1) \text{ \AA}$ [19a], $(\text{Ph}_2\text{PH})\text{Fe}(\text{CO})_4$: $\text{Fe--P} = 2,237(2) \text{ \AA}$ [19b]. Dementsprechend ist der Winkel $\text{Fe}(1)\text{--P}(2)\text{--C}(3)$ stark aufgeweitet [$129,1(5)^\circ$].

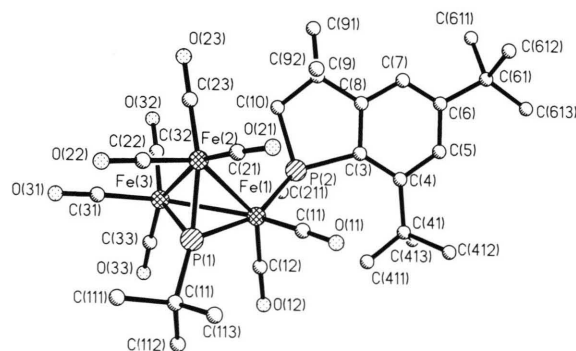
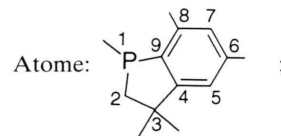


Abb. 2. Molekülstruktur von **8e**. $\text{Fe}(1)\text{--Fe}(2) = 2,748(3)$, $\text{Fe}(1)\text{--Fe}(3) = 2,743(3)$, $\text{Fe}(2)\text{--Fe}(3) = 2,713(3)$, $\text{Fe}(1)\text{--P}(1) = 2,166(4)$, $\text{Fe}(2)\text{--P}(1) = 2,161(5)$, $\text{Fe}(1)\text{--P}(2) = 2,309(5) \text{ \AA}$; $\text{P}(1)\text{--Fe}(1)\text{--P}(2) = 155,5(2)$, $\text{P}(1)\text{--Fe}(1)\text{--C}(11) = 99,2(6)^\circ$.

		δC	$^nJ(PC)$			δC	$^nJ(PC)$		
3a^b	CH ₃ (2)	14,6 d	4,6 (⁴ <i>J</i>)	7b	C(3)	123,1 d	8,4 (³ <i>J</i>)		
		16,6 s				123,4 d	8,5 (³ <i>J</i>)		
	CH ₃ (4)	16,0 s				125,3 d	12,6 (¹ <i>J</i>)		
	CH ₂ (2)	28,3 d	7,1 (³ <i>J</i>)			125,4 dd	45,7 (¹ <i>J</i>)		
		29,5 d	1,3 (³ <i>J</i>)				1,7 (³ <i>J</i>)		
	CH ₂ (4)	29,4 s				C(2)	149,9 d	5,6 (² <i>J</i>)	
	–CH ₂ –	33,1 m					152,5 d	13,0 (² <i>J</i>)	
	C(1) ^c	122,3 dd	40,9 (¹ <i>J</i>)				155,4 d	10,0 (² <i>J</i>)	
			14,9 (³ <i>J</i>)			C(4)	151,9 d	2,6 (⁴ <i>J</i>)	
		132,0 dd	31,8 (¹ <i>J</i>)				154,2 d	3,9 (⁴ <i>J</i>)	
			17,4 (³ <i>J</i>)			CO	212,0 s (br)		
	C(3)	126,0 d	7,2 (³ <i>J</i>)		8a^{b,d}	CH ₃	14,8 s		
		126,3 d	7,6 (³ <i>J</i>)					15,3 s	
	C(2)	146,3 d	6,7 (² <i>J</i>)				CH ₂ (3) ^e	21,3 d	24,1 (² <i>J</i>)
		146,7 d	8,2 (² <i>J</i>)				CH ₃ –P	23,3 d	47,2 (¹ <i>J</i>)
C(4)	146,4 d	2,1 (⁴ <i>J</i>)		CH ₂ (8) ^e		27,4 d	4,4 (³ <i>J</i>)		
	147,9 d	2,3 (⁴ <i>J</i>)		CH ₂ (4') ^f		28,7 s			
CO	210,9 s			CH ₂ (2') ^f		29,6 d	10,2 (³ <i>J</i>)		
3b^b	CH ₃ (2)	22,3 d	15,3 (⁴ <i>J</i>)			CH ₂ (6) ^e	31,8 s		
		23,4 d	3,6 (⁴ <i>J</i>)			CH ₂ (2) ^e	32,6 d	33,7 (¹ <i>J</i>)	
	CH ₃ (4)	27,1 s				C(5) ^e	122,8 d	8,0 (³ <i>J</i>)	
		28,3 s				C(7) ^e	126,2 d	9,0 (³ <i>J</i>)	
	–CH ₂ –	32,3 dd	21,7 (¹ <i>J</i>)			C(3') ^f	126,8 d	7,8 (³ <i>J</i>)	
			8,1 (¹ <i>J</i>)			C(1') ^f	129,1 d	10,2 (¹ <i>J</i>)	
	CH(4)	33,9 s				C(9) ^e	133,4 d	45,2 (¹ <i>J</i>)	
		34,1 s				C(6) ^e	145,2 d	2,1 (⁴ <i>J</i>)	
	CH(2)	32,7 d	4,2 (³ <i>J</i>)		C(4) ^e	145,3 d	27,1 (² <i>J</i>)		
		32,8 d	2,3 (³ <i>J</i>)		C(8) ^e	147,4 d	3,7 (² <i>J</i>)		
	C(3) ^c	121,6 d	7,8 (³ <i>J</i>)		C(4') ^f	148,0 d	2,0 (⁴ <i>J</i>)		
		122,2 d	7,4 (³ <i>J</i>)		C(2') ^f	149,3 d	8,4 (² <i>J</i>)		
	C(1)	122,4 dd	37,6 (¹ <i>J</i>)	8e^{b,d}	CO	207–212 m			
			11,8 (³ <i>J</i>)			CH ₃ –P	26,2 d	21,9 (¹ <i>J</i>)	
		131,6 dd	33,1 (¹ <i>J</i>)			C(CH ₃) ₃ (6)	30,9 s		
		17,3 (³ <i>J</i>)			C(CH ₃) _{2/3}	32,3–43,8			
C(4)	151,4 d	2,4 (⁴ <i>J</i>)			CH ₂ (2)				
	152,6 d	2,4 (⁴ <i>J</i>)			C(CH ₃) ₃ (P)	48,6 d	33,4 (¹ <i>J</i>)		
C(2)	151,7 d	7,1 (² <i>J</i>)			C(5) ^e	118,8 d	8,5 (³ <i>J</i>)		
	152,3 d	8,6 (² <i>J</i>)			C(7)	125,1 d	8,2 (³ <i>J</i>)		
CO	211,0 m				C(9)	129,9 d	28,1 (¹ <i>J</i>)		
3j^b	CH ₃ (4)	20,3 s				C(4)	153,2 d	8,0 (² <i>J</i>)	
		20,5 s				C(6)	153,8 d	2,3 (⁴ <i>J</i>)	
	CH ₃ (2)	24,9 t	14,0 (³ <i>J</i>)			C(8)	156,8 d	16,7 (² <i>J</i>)	
	–CH ₂ –	29,5 dd	26,6 (¹ <i>J</i>)		14^b	CO	209–212 m		
			26,4 (¹ <i>J</i>)				CH ₃	7,2 dd	14,8 (¹ <i>J</i>)
	C(1) ^c	123,4 dd	41,3 (¹ <i>J</i>)						7,7 (³ <i>J</i>)
			14,8 (³ <i>J</i>)			CH ₃ (4)	20,7 d	0,9 (⁵ <i>J</i>)	
	C(3)	129,7 d	7,5 (³ <i>J</i>)				20,8 d	1,0 (⁵ <i>J</i>)	
		130,1 d	8,0 (³ <i>J</i>)			CH ₃ (2)	25,1 d	7,3 (³ <i>J</i>)	
	C(1)	132,4 dd	31,0 (¹ <i>J</i>)				25,7 d	7,9 (³ <i>J</i>)	
			17,6 (³ <i>J</i>)			C(1) ^c	126,2 dd	38,8 (¹ <i>J</i>)	
	C(2)	139,7 m						10,8 (³ <i>J</i>)	
	C(4)	140,0 s				C(3)	130,1 d	8,2 (³ <i>J</i>)	
	C(2)	141,0 d	8,0 (² <i>J</i>)				130,2 d	8,5 (³ <i>J</i>)	
		141,5 s				C(1)	134,5 dd	36,0 (¹ <i>J</i>)	
CO	211,2 m						7,1 (³ <i>J</i>)		
7b^b	CH ₃ –P	12,3 d	32,0 (¹ <i>J</i>)			C(2)	139,9 d	5,0 (² <i>J</i>)	
	CH ₃ (4)	23,6 s				C(4)	140,1 s		
	CH ₃ (2)	24,5 s				140,3 d	2,6 (⁴ <i>J</i>)		
		24,7 s				142,3 d	7,4 (² <i>J</i>)		
	CH(2)	31,7 d	11,6 (³ <i>J</i>)		C(2)	140,3 d	24,4 (² <i>J</i>)		
		34,3 d	18,4 (³ <i>J</i>)		CO _{eq} ^g	212,0 dd	19,9 (² <i>J</i>)		
	CH(4)	32,0 d	6,3 (⁵ <i>J</i>)			212,5 dd	22,5 (² <i>J</i>)		
		33,1 d	9,5 (⁵ <i>J</i>)				19,6 (² <i>J</i>)		
	C(3)	122,0 d	7,2 (³ <i>J</i>)		CO _{ax} ^g	214,4 t	10,0 (² <i>J</i>)		

Tab. III. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **3a**, **3b**, **3j**, **7b**, **8a**, **8e** und **14**. Chemische Verschiebung δC relativ zu Tetramethylsilan^a.

^a s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett; ^b Lösungsmittel: CDCl₃ (**3a**, **3b**, **7b**, **8a**, **8e**), CD₂Cl₂ (**3j**, **14**); ^c Indizierung der C-Atome im aromatischen Ring: i(1), o(2), m(3), p(4); ^d Zuordnung unsicher; ^e Indizierung der C-



^f Position der C-Atome im aromatischen Ring der μ_3 -PR-Gruppierung: i(1'), o(2'), m(3'), p(4'); ^g Indizierung siehe Abb. 3.

Reaktionen der diskundären Phosphane

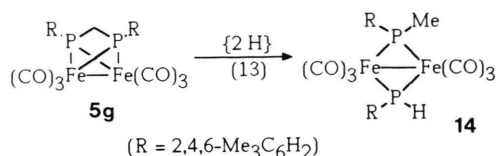
R(H)P–CH₂–P(H)R (**R** = Ph, 2,4,6-Me₃C₆H₂)
mit Fe₂(CO)₉

Die Methylenbisphosphane

R(H)P–CH₂–P(H)R mit aromatischen Substituenten geringeren Raumbedarfs (**R** = Ph, 2,4,6-Me₃C₆H₂; **1f** [2b], **1g** [2c]) reagieren mit überschüssigem Fe₂(CO)₉ in analoger Weise wie die Alkylderivate (**R** = Me, *i*Pr, CH₂–Ph, *t*Bu) [4]. Über die bimetallichen Komplexe **2i** und **2j** bilden sich durch Addition der P–H-Bindung an Fe(0) die Hydridcluster **3i** und **3j** (Gl. (9), (10)). Bei erhöhter Temperatur kommt es zum Bruch des P–C–P-Gerüsts unter Bildung von **11e** [17b] und **13b** bzw. **11f** (Gl. (12)). Die Bildung von Produkten der internen Metallierung des RP–CH₂–PR-Verbandes oder seiner Fragmente RP bzw. P(R)Me (**R** = Ph, Mes) wird auch unter verschärften Bedingungen nicht beobachtet. Die Metallierung ditertiärer Methylenbisphosphane des Typs Ph₂P–CH_{2–n}(**R**)_n–PPh₂ (**R** = H, Me, *n* = 1, 2) gelingt dagegen auf einfache Weise z. B. durch Erhitzen von Fe₂(CO)₇[μ-Ph₂P–CH(Me)PPh₂]. Dabei bildet sich unter oxidativer Addition einer *ortho*-C–H-Bindung der Ph-Reste an Fe(0) (und Eliminierung von Benzol) der bimetalliche Komplex Fe₂(CO)₆[μ,η³-(Ph)P–CH(Me)–PPh(C₆H₄)] mit fünfgliedrigem P–C–C–Fe–Fe-Ringsystem [20].

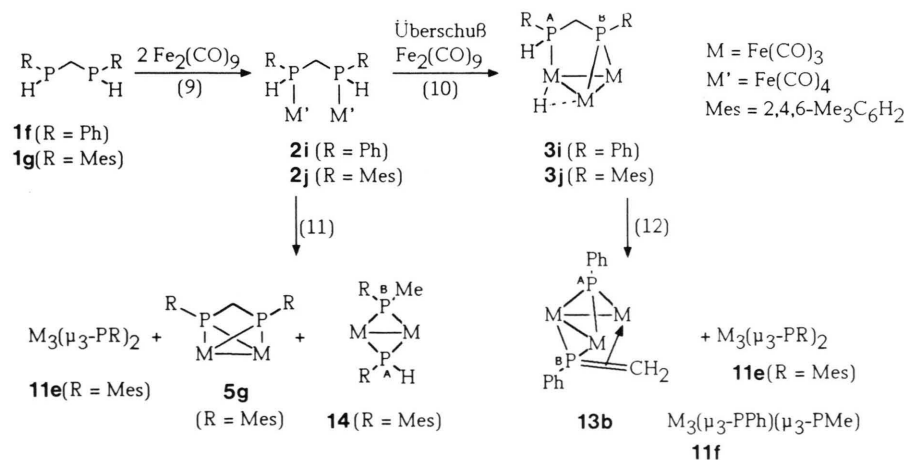
Wird **1g** mit Fe₂(CO)₉ im molaren Verhältnis von 1:2 unter verschärften Bedingungen umgesetzt, so erhält man neben **5g** und **11e** den unsymmetrisch substituierten Phosphidokomplex

14 (Gl. 11)). Seine Bildung läßt sich durch Spaltung des P–C–P-Skeletts in **5g** unter dem Einfluß des bei der Reaktion gebildeten Wasserstoffs plausibel machen (Gl. (13)).



Der Phosphidokomplex **14** mit gefaltetem Fe₂P₂-Vierring [21] besitzt zwei unsymmetrisch substituierte P-Atome und kann daher in Form von vier Isomeren mit *exo*- und *endo*-Position der Substituenten H, Me, Mes an P(A) bzw. P(B) vorliegen. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt jedoch nur das Linienmuster eines AB-Spinsystems [$\delta\text{P(B)}$ (Me, Mes) = 87,8, $\delta\text{P(A)}$ (Mes, H) = 36,1 ppm, $^2J(\text{PP}) = 132,6$ Hz]. Die Zuordnung der ³¹P{¹H}-NMR-Signale wird durch die zusätzliche Aufspaltung [$^1J(\text{PH}) = 349,2$ Hz] der Resonanz bei 36,1 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum belegt. Die Sperrigkeit der Mesitylsubstituenten hat offensichtlich zur Folge, daß nur ein Isomer von **14** gebildet wird. Dabei handelt es sich wohl um dasjenige mit bisequatorialer (*exo*) Position der Mesitylreste (Abb. 3).

Interessanterweise zeigt **14** für die CO-Liganden im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum drei Signalgruppen mit Triplett- bzw. Dublett-von-Dublett-Feinstruktur [$^2J(\text{PC})$] (Abb. 3). Das Triplett bei $\delta\text{C} = 214,4$ ppm mit der relativ kleinen Kopplungskonstanten $^2J(\text{PC})$ wird den axialen CO-Liganden (CO_{ax}) zugeordnet, die sich in *cis*-Position zu den



Schema 3.

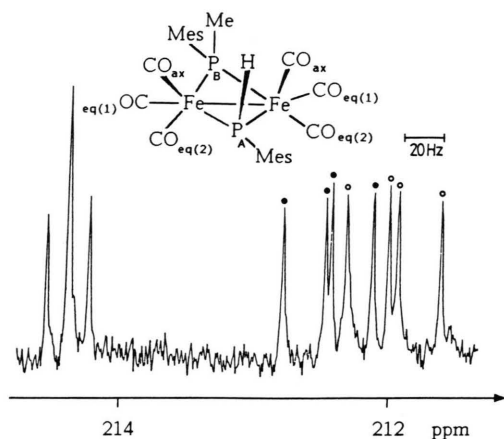


Abb. 3. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **14** (CO-Teil); Lösungsmittel C_6D_6 , 20 °C.

beiden P-Atomen [P(A), P(B)] befinden. Die Dubletts von Dubletts bei 212,0 bzw. 212,5 ppm entsprechen den beiden inäquivalenten equatorialen CO-Liganden $[\text{CO}_{\text{eq}(1)}, \text{CO}_{\text{eq}(2)}]$. Die Kopplungskonstanten $^2J(\text{PC})$ unterschiedlicher Größe beschreiben die Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen ^{31}C -Kernen der CO-Liganden und den *cis*- bzw. *trans*-ständigen P-Atomen P(A) bzw. P(B). In Molekülen mit quadratisch pyramidal (oder verzerrt quadratisch pyramidal) Koordination wie in **14** ist für die basalen CO-Liganden $^2J(\text{PC})(\text{cis})$ größer als $^2J(\text{PC})(\text{trans})$ [22a]. In oktaedrischen Molekülen ist dagegen $^2J(\text{PC})(\text{cis})$ kleiner als $^2J(\text{PC})(\text{trans})$ [22b].

5c mit der sperrig substituierten symmetrischen Phosphidobrücke $[\mu_2\text{-P}(\text{Ttp})]_2\text{CH}_2$ zeigt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Triplets bei 217,0 ($^2J(\text{PC}) = 10,3$ Hz) und 211,0 ppm [$N(\text{PC}) = 1,7$ Hz] im Intensitätsverhältnis 1:2, die den axialen bzw. equatorialen CO-Liganden zugeordnet werden [19a]. Im Falle des zu **14** analogen Phosphidokomplexes $[\mu_2\text{-P}(\text{Me})i\text{Pr}][\mu_2\text{-P}(\text{H})i\text{Pr}][\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ [4b, 23] wird im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dagegen nur ein Triplett ($\delta\text{C} = 212,8$ ppm, $^2J(\text{PC}) = 5,2$ Hz) beobachtet. Dies deutet auf einen raschen Austausch der CO-Liganden zwischen equatorialer und axialer Position hin.

Experimenteller Teil

Die sekundären Methylenbisphosphane **1a–1e**, **1g** wurden durch Reduktion der entsprechenden

Chlor- bzw. Bromderivate mit LiAlH_4 dargestellt [2c, 3c, 24]. **1f** wurde durch partielle Alkylierung von PhPH_2 mit CH_2Cl_2 erhalten [2b]. Arbeitsmethoden und Geräte siehe Ref. [1].

Darstellung von **2b**, **2i**, **2j**, **2h**

Die Lösungen der sekundären Methylenbisphosphane **1b**, **1c**, **1f** und **1g** in 50 ml THF bzw. *n*-Octan wurden mit den in Tab. IV angegebenen Mengen an $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ versetzt und gerührt (Reaktionsbedingungen siehe Tab. IV). Der nach Abziehen aller flüchtigen Anteile i. Vak. (20 °C, 0,1 mbar) verbleibende Rückstand wurde im Falle von **2b** und **2j** aus 25 ml CH_3OH umkristallisiert. Im Falle von **2h** wurde der Rückstand mit 10 ml Petrolether 40/60 angerieben und anschließend mit EtOH extrahiert. Nach Waschen in Petrolether und Trocknen im Hochvakuum (20 °C, 0,01 mbar) fiel **2h** in Form gelber Kristalle an. Das Rohprodukt der Umsetzung von **1f** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**2i**) wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Lobar-Fertigsäule der Fa. Merck, Si 60, 300×35 mm, Laufmittel Petrolether 40/60: CH_2Cl_2 70:30).

IR-Spektren (cm^{-1} , Lösungsmittel *n*-Hexan, ms = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, br = breit). **2b**: 2057 s, 2052 s, 1985 s, 1960 sh, 1954 s, 1943 s; **2i**: 2059 s, 1985 s, 1954 br; **2j**: 2055 s, 2052 s, 1986 s, 1954 br; **2h**: 2049 s, 1975 s, 1944 br.

Darstellung von **3a**, **3b**, **3e**, **3h–3j** und **4a**, **4b**

Die Lösung der Phosphane **1a**, **1b**, **1e–1g** in ca. 30–50 ml *n*-Octan wurden mit den in Tab. IV angegebenen Mengen an $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bzw. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ versetzt und kurzzeitig auf 60–120 °C bzw. im Fall der Bildung von **3e** auf 210 °C erwärmt. Dabei bildeten sich die intensiv blauviolett gefärbten Fe-Cluster **3a** (neben **4a**), **3b** (neben **4b**), **3h–3j** sowie der gelb gefärbte Os-Cluster **3e**. Die Clusterverbindung **3i** fiel nach Abtrennen des überschüssigen $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und Abkühlen der Reaktionsmischung in Form tiefvioletter Kristalle an. Die übrigen Verbindungen wurden aus dem nach Abziehen aller flüchtigen Anteile im Vakuum verbleibenden Rückstand durch präparative Schichtchromatographie isoliert (PSC-Platten der Fa. Merck, Si 60, Laufmittel Petrolether 40/60). Die Fraktionen von **3a** (violett, $R_F = 0,13$) und **4a** (grün, $R_F = 0,21$) bzw. **3b** (violett, $R_F = 0,13$) und **4b** (grün, $R_F = 0,24$) wurden mit CH_2Cl_2 eluiert. Aus den Eluaten konnten **3a/4a** und **3b/4b** isoliert werden. Zur weiteren Reinigung wurde aus *n*-Pentan bei –25 °C umkristallisiert.

Tab. IV. Ansätze, Reaktionsbedingungen und analytische Daten.

	Phosphan g [mmol]	Metallcar- bonyl g [mmol]	Rk. bed. °C [h]	Ausb. g [%]	Summenformel (Molmasse) <i>m/e</i> ^a	Ber. Gef.	C	H	P
2b	1,15 (2,37)	1,72 (4,74)	20	0,81	C ₃₉ H ₅₀ Fe ₂ O ₈ P ₂		57,06	6,14	
1b		Fe ₂ (CO) ₉	(24)	(42)	(820,3) 792 ^b		58,00	6,64	
2h	1,14 (2,0)	1,45 (4,0)	80	0,58	C ₄₁ H ₆₂ FeO ₄ P ₂		66,82	8,49	
1c		Fe ₂ (CO) ₉	(6)	(40)	(736,7) 736		65,99	8,31	
2i	0,93 (4,0)	2,91 (8,0)	20	0,84	C ₂₁ H ₁₄ Fe ₂ O ₈ P ₂		44,38	2,48	
1f		Fe ₂ (CO) ₉	(12)	(37)	(568,0) 540 ^b		44,60	2,63	
2j	0,76 (3,0)	2,18 (6,0)	20	0,78	C ₂₇ H ₂₆ Fe ₂ O ₈ P ₂		49,69	4,02	
1d		Fe ₂ (CO) ₉	(1)	(40)	(652,0) 624 ^b		49,02	4,17	
3a	0,80 (2,0)	4,36 (12,0)	60	0,67	C ₃₄ H ₃₈ Fe ₃ O ₉ P ₂		49,76	4,67	
1a		Fe ₂ (CO) ₉	(0,45)	(41)	(820,0) 792 ^b		49,19	4,84	
4a				0,1	C ₃₄ H ₃₆ Fe ₃ O ₉ P ₂		49,91	4,44	
				(6)	(818,2)		49,20	4,81	
3b	0,97 (2,0)	4,36 (12,0)	60	0,68	C ₄₀ H ₅₀ Fe ₃ O ₉ P ₂		53,13	5,57	
1b		Fe ₂ (CO) ₉	(0,45)	(38)	(904,3) 904		52,83	5,61	
4b				0,20	C ₄₀ H ₄₈ Fe ₃ O ₉ P ₂		53,25	5,36	
				(11)	(902,3) 874 ^b		53,23	5,67	
3e	0,36 (0,75)	0,45 (0,5)	210	0,27	C ₄₀ H ₅₀ O ₉ Os ₃ P ₂		36,75	3,86	
1b		Os ₃ (CO) ₁₂	(0,5)	(28)	(1307,4) 1308 ^c		37,88	4,64	
3h	1,14 (3,0)	6,55 (18,0)	60	1,0	C ₃₂ H ₄₂ Fe ₃ O ₉ P ₂		48,03	5,29	
1e		Fe ₂ (CO) ₉	(0,3)	(42)	(800,2) 744 ^d		48,41	5,39	
3i	0,65 (2,8)	6,11 (16,8)	50	0,98	C ₂₂ H ₁₄ Fe ₃ O ₉ P ₂		40,54	2,16	9,50
1f		Fe ₂ (CO) ₉	(0,1)	(53)	(651,8) 650		40,32	2,24	8,87
3j	0,95 (3,0)	6,55 (18,0)	80	0,9	C ₂₈ H ₂₆ Fe ₃ O ₉ P ₂		45,66	3,56	
1g		Fe ₂ (CO) ₉	(2)	(41)	(736,0) 708 ^b		45,70	3,67	

^a Massenspektrometrisch bestimmt; ^b M⁺–CO; ^c experimentelle und berechnete Os-Isotopenmuster von Molpeak und osmiumhaltigen Fragmentationenpeaks stimmen gut überein; ^d M⁺–2 CO.

	Phosphan g [mmol]	Metallcar- bonyl g [mmol]	Rk. bed. °C [h]	Ausb. g [%]	Summenformel (Molmasse) <i>m/e</i> ^a	Ber. Gef.	C	H
8a	1,20 (3,0)	4,36 (12,0)	126	0,64	C ₃₃ H ₃₈ Fe ₃ O ₈ P ₂		50,04	4,84
1a		Fe ₂ (CO) ₉	(2,5)	(27)	(792,2) 792		49,55	5,15
6a				0,10	C ₃₄ H ₃₆ Fe ₃ O ₉ P ₂			
				(4)	(818,1) 818			
9a				0,06	C ₂₂ H ₁₇ Fe ₃ O ₁₀ P		41,26	2,68
				(3)	(639,9)		41,56	2,67
11a				0,19	C ₃₃ H ₃₄ Fe ₃ O ₉ P ₂		49,29	4,26
				(8)	(804,1)		48,86	4,69
8b	1,45 (3,0)	6,55 (18,0)	126	1,13	C ₃₉ H ₅₀ Fe ₃ O ₈ P ₂		53,45	5,75
1b		Fe ₂ (CO) ₉	(4)	(43)	(876,3) 876		53,02	5,83
6b				0,24	C ₄₀ H ₄₈ Fe ₃ O ₉ P ₂		53,25	5,36
				(9)	(902,3) 902		52,65	5,74
9b				0,51	C ₂₅ H ₂₃ Fe ₃ O ₁₀ P		43,99	3,40
				(25)	(682,0) 682		43,75	3,74
8d	0,75 (1,5)	0,66 (1,0)	126	0,39	C ₃₉ H ₅₀ O ₈ P ₂ Ru ₃		46,29	4,97
1b		Ru ₃ (CO) ₁₂	(24)	(26)	(1012,0) 1012		46,18	5,84
8e	1,14 (3,0)	4,37 (12,0)	126	0,90	C ₃₁ H ₄₂ Fe ₃ O ₈ P ₂		48,22	5,48
1e		Fe ₂ (CO) ₉	(1)	(39)	(772,2) 772		48,34	5,49

Tab. V. Ansätze, Reaktionsbedingungen und analytische Daten.

^a Massenspektrometrisch bestimmt.

IR-Spektren (cm^{-1} , *n*-Hexan). **3b**: 2068 s, 2028 s, 2007 s, 1998 s, 1981 m, 1975 w, 1965 m, 1940 w; **3i**: 2070 s, 2056 w, 2019 s, 1997 s, 1975 s; **3j**: 2086 s, 2028 s, 2006 s, 2001 s, 1982 m, 1976 w, 1968 m, 1960 w.

Darstellung der 2,3-Dihydrobenzo[b]phosphol-cluster 8a, 8b, 8d und 8e sowie 6a, 6b, 9a, 9b und 11a

Die in Tab. V angegebenen Mengen der Phosphane **1a**, **1b** und **1e** wurden zusammen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bzw. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in 30–40 ml *n*-Octan auf 126 °C erhitzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Anteile i. Vak. (50 °C, 1 mbar) abgezogen und die verbleibenden Rückstände in 10–15 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach Abfiltrieren von unlöslichen Bestandteilen wurden die Filtrate durch präparative Schichtchromatographie aufgearbeitet (PSC-Platten der Fa. Merck, Si 60, 20×20 cm, Schichtdicke 2 mm, Laufmittel Petrolether 40/60 bzw. Petrolether 40/60: CH_2Cl_2 95:5); Farben und R_F -Werte: **8a** (hellbraun, 0,11), **6a** (braun, 0,4), **9a** (dunkelbraun, 0,41), **11a** (orange-rot, 0,3), **8b** (hellbraun, 0,25), **6b** (braun, 0,1), **9b** (dunkelbraun, 0,53), **8d** (gelb, 0,19), **8e** (dunkelrot, 0,19). Aus den CH_2Cl_2 -Eluaten der einzelnen Fraktionen ließen sich die Verbindungen nach Abziehen des Lösungsmittels in reiner Form isolieren. Analytische Daten und Ausbeuten siehe Tab. V.

IR-Spektren (cm^{-1} , *n*-Hexan). **6b**: 2058 s, 2055 s, 2015 s, 2009 s, 2001 s, 1995 sh, 1990 m, 1980 m, 1975 m, 1961 w, 1940 w, 1935 w; **8b**: 2056 s, 2015 sh, 2011 s, 1988 s, 1971 s, 1968 sh, 1952 w; **8e**: 2057 m, 2008 s, 1984 s, 1968 s, 1952 w.

Darstellung von 7b

Das diskundäre Methylenbisphosphan **1b** (0,48 g; 1,0 mmol) wurde mit 1,45 g (4,0 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 20 ml *n*-Octan 5 min auf 130 °C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. (60 °C, 2 mbar) wurde der Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und dünnschichtchromatographisch aufgearbeitet (PSC-Platten der Fa. Merck, Si 60, Schichtdicke 2 mm, Laufmittel Petrolether 40/60). die dunkelbraune Zone (R_F = 0,15) wurde mit CH_2Cl_2 eluiert. **7b** fiel nach Abziehen des Lösungsmittels aus dem Eluat als amorphes Pulver an, das zur weiteren Reinigung bei –76 °C aus *n*-Pentan umkristallisiert wurde. Ausbeute 0,23 g (25%).

$\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2$ (904,3)
Ber. C 53,12 H 5,57%,
Gef. C 52,72 H 5,80%.
Molmasse (M^+ , m/e): 904.

IR-Spektrum (cm^{-1} , *n*-Hexan): 2059 sh, 2055 m, 2011 s, 2002 s, 1990 sh, 1977 m, 1965 w, 1958 w, 1945 w, 1939 w.

Darstellung der Eisenkomplexe 10b, 10c

Eine Lösung von 0,75 g (3,0 mmol) $\text{TipP}(\text{Me})\text{H}$ bzw. 0,58 g (2,0 mmol) $(\text{Ttp})\text{P}(\text{Me})\text{H}$ in 20 ml Petrolether 40/60 bzw. 20 ml THF wurde mit 1,09 g (3,0 mmol) bzw. 0,72 g (2,0 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ versetzt und die Reaktionsmischung 0,5 h bei 60 °C bzw. 2 h bei 20 °C gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Anteile aus dem Reaktionsgemisch wurden die verbleibenden Rückstände in Petrolether 40/60 aufgenommen und durch „Flash“-Chromatographie [25] (25×1000 mm Polyethylenschlauch, gefüllt mit Kieselgel Si 60, Fa. Woelm, Laufmittel Petrolether 40/60) (**10b**) bzw. Umkristallisation aus Petrolether 40/60 (**10c**) gereinigt. Dabei fielen **10b** und **10c** als gelbe Kristalle an. Ausbeuten: 0,59 g (47%) **10b**, 0,48 g (52%) **10c**.

10b: $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{FeO}_4\text{P}$ (418,3)
Ber. C 57,43 H 6,51%,
Gef. C 58,00 H 6,62%.
Molmasse (M^+ , m/e): 418.

10c: $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{FeO}_4\text{P}$ (460,3)
Ber. C 60,01 H 7,22%,
Gef. C 60,02 H 7,14%.
Molmasse (M^+ , m/e): 460.

IR-Spektren (cm^{-1} , *n*-Hexan). **10b**: 2047 s, 1971 s, 1935 s; **10c**: 2051 s, 1977 s, 1943 br.

Darstellung von 11f und 13b

Zur Lösung von 1,0 g (4,3 mmol) **1f** in 100 ml *n*-Octan wurden 6,26 g (17,2 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gegeben und die Reaktionsmischung 24 h auf 90 °C erhitzt. Zur Isolierung von **11f** und **13b** wurde von ausgeschiedenem Eisen und überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ abzentrifugiert und das Zentrifugat i. Vak. (40 °C, 0,1 mbar) bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in 2 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und chromatographisch getrennt (Lobar-Fertigsäule der Fa. Merck, Si 60, 300×35 cm, Laufmittel Petrolether 40/60). Die chromatographische Trennung erwies sich als sehr verlustreich, offensichtlich erfolgte an der Oberfläche des Kieselgels teilweise Zersetzung von **11f** und **13b**. Aus dem Eluat mit dem R_F -Wert 0,30

Tab. VI. Experimentelle Daten zur Kristallstrukturanalyse von **8e**.

Formel	C ₃₁ H ₄₂ Fe ₃ O ₈ P ₂
<i>M_r</i>	772,2
Raumgruppe	P2 ₁ /n
<i>a</i> (Å)	14,296(6)
<i>b</i> (Å)	10,748(4)
<i>c</i> (Å)	23,962(8)
β (°)	92,08(3)
<i>V</i> (Å ³)	3679(1)
<i>Z</i>	4
<i>d</i> _{ber} (g/cm ³)	1,317
μ(Mo–K _α) (mm ^{−1})	1,292
Absorptionskorrektur	ψ-Scan
2θ-Meßbereich	3,0° ≤ 2θ ≤ 50°
Abtastung	$\bar{\omega}$
gemessene Reflexe	6534
unabhängige Reflexe	5894
mit <i>F</i> > 4,0σ(<i>F</i>)	3071
verfeinerte Parameter	352
<i>R</i>	9,16
<i>R_w</i>	10,40
<i>q</i> (e/Å ³)	1,03/−0,63

konnte **11f** in Form roter Kristalle erhalten werden. Einengen des Eluats mit dem *R_F*-Wert 0,29 lieferte **13b** als rotes mikrokristallines Pulver. Ausbeuten: 0,1 g (4%) **11f**, 0,08 g (3%) **13b**.

11f: C₁₆H₈Fe₃O₉P₂ (573,7)

Ber. C 33,50 H 1,41 P 10,80%,

Gef. C 34,08 H 1,74 P 10,63%.

Molmasse (*M*⁺, *m/e*): 574.

13b: C₂₂H₁₂Fe₃O₉P₂ (649,8)

Ber. C 40,66 H 1,86 P 9,53%,

Gef. C 41,20 H 2,01 P 9,28%.

Molmasse (*M*⁺, *m/e*): 650.

IR-Spektren (cm^{−1}, *n*-Hexan). **11f**: 2043 s, 2021 s, 2013 s, 2010 m, 1996 w, 1975 w; **13b**: 2047 s, 2022 s, 2008 s, 1955 w, 1992 w.

Darstellung von **11e** und **14**

1,42 g (4,5 mmol) **1g** und 9,82 g (27 mmol) bzw. 3,27 g (9 mmol) Fe₂(CO)₉ in 60 ml *n*-Octan wurden 10 d unter Rückfluß erhitzt. Das bei der Reaktion gebildete fein verteilte Eisenpulver wurde abzentrifugiert (**11e**) bzw. durch Filtration über eine 1-cm-Kieselgelschicht abgetrennt (**14**). Nach Einengen der klaren Lösungen fiel **11e** als gelbbraunes Öl, **14** als gelbes Pulver an. Durch präparative Schichtchromatographie (PSC-Platten der Fa. Merck, Si 60, Laufmittel Petrolether 40/60) wurden **11e** und **14** in reiner Form erhalten (braunrote bzw. gelbe Kristalle). Ausbeuten: 0,45 g (14%) **11e**, 0,42 g (16%) **14**.

Tab. VII. Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å²×10³) für **8e**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Fe(1)	4427(2)	6827(2)	1974(1)	32(1)
C(11)	3224(13)	6669(17)	2114(8)	52(7)
O(11)	2467(9)	6575(16)	2218(6)	84(6)
C(12)	4295(14)	8260(18)	1655(6)	54(7)
O(12)	4188(12)	9233(13)	1461(7)	58(7)
Fe(2)	5068(2)	5604(2)	2919(1)	39(1)
C(21)	4023(16)	4970(19)	3151(9)	69(8)
O(21)	3300(12)	4563(18)	3273(7)	111(8)
C(22)	5535(13)	5801(18)	3603(8)	58(7)
O(22)	5822(11)	5946(15)	4056(6)	89(7)
C(23)	5764(13)	4241(19)	2772(7)	53(7)
O(23)	6191(10)	3370(14)	2710(7)	87(6)
Fe(3)	6231(2)	7146(2)	2376(1)	37(1)
C(31)	6963(14)	7295(18)	2969(7)	54(7)
O(31)	7473(9)	7446(15)	3355(6)	76(6)
C(32)	6992(14)	6056(16)	2044(8)	49(7)
O(32)	7495(10)	5397(17)	1823(7)	91(7)
C(33)	6530(12)	8770(21)	2059(7)	53(7)
O(33)	6724(11)	9504(14)	1872(6)	78(6)
P(1)	4927(3)	7579(4)	2768(2)	33(1)
C(111)	4512(11)	8943(16)	3193(6)	42(6)
C(112)	5166(15)	8985(21)	3751(9)	74(6)
C(113)	4641(15)	10107(20)	2850(9)	69(6)
C(114)	3473(14)	8689(19)	3327(8)	66(6)
P(2)	4523(3)	5660(4)	1169(2)	36(1)
C(211)	5190(12)	6490(18)	629(7)	58(7)
C(3)	3577(11)	4812(15)	767(6)	36(5)
C(4)	2805(12)	5169(15)	413(6)	43(6)
C(41)	2452(12)	6510(16)	306(7)	44(6)
C(411)	2836(19)	7479(27)	680(11)	107(9)
C(412)	1343(22)	6576(31)	365(13)	131(11)
C(413)	2620(18)	6876(26)	−295(11)	100(8)
C(5)	2309(12)	4238(19)	125(7)	52(7)
C(6)	2533(12)	2988(18)	193(7)	49(6)
C(61)	1933(14)	1979(20)	−152(7)	66(8)
C(611)	2605(22)	1200(30)	−500(13)	129(11)
C(612)	1413(22)	1102(30)	211(13)	125(10)
C(613)	1137(25)	2529(36)	−563(15)	157(13)
C(7)	3241(12)	2605(16)	561(7)	47(6)
C(8)	3792(12)	3526(15)	842(7)	43(6)
C(9)	4559(12)	3105(15)	1245(8)	52(7)
C(91)	5083(13)	1954(18)	1025(10)	70(8)
C(92)	4106(12)	2832(20)	1817(8)	64(8)
C(10)	5229(11)	4219(15)	1278(7)	45(6)

11e: C₂₇H₂₂Fe₃O₉P₂ (720,0)

Ber. C 45,04 H 3,08%,

Gef. C 45,92 H 3,99%.

Molmasse (*M*⁺, *m/e*): 720.

14: C₂₅H₂₆Fe₂O₆P₂ (596,1)

Ber. C 50,37 H 4,40%,

Gef. C 50,36 H 4,87%.

Molmasse (*M*⁺, *m/e*): 596.

IR-Spektrum (cm^{−1}, *n*-Hexan). **14**: 2073 br, 2035 m, 2016 s, 2012 s, 1992 m, 1986 m, 1970 m.

Kristallstrukturanalyse von 8e

Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung von **8e** sind Tab. VI zu entnehmen. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden 25 Reflexe bei 293 K auf einem Siemens-P4-Diffraktometer (Mo-K α , Graphitmonochromator, $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) genau zentriert und aus den Winkelwerten die Elementarzellparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Im Winkelbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ wurden die Intensitätsdaten von 5894 unabhängigen Reflexen (h 0/15, k 0/12, l -28/28) im ω -Betrieb (Scanbreite $2,0^\circ$) gemessen. Am Datensatz wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur (ψ -Scans, 9 Reflexe, max./min. Trans. 0,586/0,559) angebracht. Nach der Datenreduktion verblieben 3071 Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,043$) mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$, die für die anschließende

Verfeinerung benutzt wurden. Die Struktur wurde durch direkte Methoden und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (SHELX, Siemens). Anisotrope Temperaturfaktoren wurden eingeführt. Die Qualität des gemessenen Kristalls war mäßig, was zur Folge hatte, daß der terminale R -Wert lediglich 0,092 betrug ($R_w = 0,104$). Die Gewichtung erfolgte nach $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Wasserstoffatome wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Lageparameter der Atome und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren sind Tab. VII zu entnehmen [26].

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] G. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **452**, 55 (1993).
- [2] a) S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **117**, 3400 (1984);
b) K. P. Langhans, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **120**, 1707 (1987);
c) F. Gol, G. Hasselkuß, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *Z. Naturforsch.* **43b**, 31 (1988).
- [3] a) D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **281**, 187 (1985);
b) F. Bitterer, D. J. Brauer, F. Dörrenbach, J. Fischer, O. Stelzer, *Z. Naturforsch.* **47b**, 1529 (1992);
c) S. Adelt, F. Bitterer, J. Fischer, J. Rothe, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **125**, 1999 (1992);
d) D. J. Brauer, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 551.
- [4] a) D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, G. Müller, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **288**, 35 (1985);
b) D. J. Brauer, G. Hasselkuß, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Z. Naturforsch.* **40b**, 961 (1985);
c) D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1677 (1985).
- [5] A. J. Cheney, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 860.
- [6] R. G. Goel, W. O. Ogini, *Organometallics* **1**, 654 (1982).
- [7] M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **89**, 75 (1977).
- [8] a) C. W. Bradford, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 529;
b) M. I. Bruce, G. Shaw, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2094;
c) A. J. Deeming, R. E. Kimber, M. Underhill, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2589; A. J. Deeming, M. Underhill, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2727.
- [9] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 313 (1968); A. Rosenthal und I. Wender, in I. Wender und P. Pino (Herausg.): *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, S. 405, Wiley Interscience, London (1968); M. I. Bruce, B. L. Goodall, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1651.
- [10] F. Bitterer, G. Heßler, O. Stelzer, unveröffentlichte Arbeiten.
- [11] F. A. Cotton, R. V. Parish, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1440; J. Pickardt, L. Rösch, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **107**, 241 (1976).
- [12] H. Haas, R. K. Sheline, *J. Chem. Phys.* **47**, 2996 (1967); D. J. Darensbourg, H. H. Nelson, III, C. L. Hyde, *Inorg. Chem.* **13**, 2135 (1974).
- [13] D. H. Champion, A. H. Cowley, *Polyhedron* **10**, 1985 (1971); A. H. Cowley, F. Gabbai, R. Schultze, D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 3142 (1992).
- [14] F. Mercier, B. Deschamps, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 9098 (1989).
- [15] A. J. Carty, S. A. MacLaughlin, D. Nucciarone, in J. G. Verkade und L. D. Quin (Herausg.): *Phosphorus 31 -NMR Spectroscopy in Stereochemical Analy-*

- sis, S. 559, VCH Publishers, Inc., Deerfield Beach, Florida (1987).
- [16] F. Iwasaki, M. J. Mays, P. R. Raithby, P. L. Taylor, P. J. Wheatley, *J. Organomet. Chem.* **213**, 185 (1981).
- [17] a) H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **282**, 23 (1985); K. Evertz, G. Huttner, *J. Chem. Ber.* **120**, 937 (1987);
b) R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, K. M. Flynn, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5699 (1987).
- [18] G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr, J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **191**, 161 (1980); K. Natarajan, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **220**, 365 (1981).
- [19] a) F. Bitterer, D. J. Brauer, F. Dörrenbach, F. Gol, P. C. Knüppel, O. Stelzer, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Z. Naturforsch.* **46b**, 1131 (1991);
b) B. T. Kilbourn, U. A. Raeburn, D. T. Thompson, *J. Chem. Soc.* **1969**, 1906.
- [20] N. M. Doherty, G. Hogarth, S. A. R. Knox, K. A. MacPherson, F. Melchior, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 540.
- [21] R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **222**, 263 (1981); W. Clegg, *Inorg. Chem.* **15**, 1609 (1976); W. K. Dean, B. Heyl, D. G. van Derveer, *Inorg. Chem.* **17**, 1909 (1978).
- [22] a) T. C. Flood, E. Rosenberg, A. Sarhangi, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4334 (1977); J. W. Faller, A. S. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5852 (1970);
b) L. J. Todd, J. R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **77**, 1 (1974); T. C. Flood, F. J. Disanti, K. D. Campbell, *Inorg. Chem.* **17**, 1643 (1978).
- [23] H. Sommer, Dissertation, Wuppertal (1984).
- [24] F. Bitterer, O. Stelzer, unveröffentlichte Arbeiten.
- [25] W. C. Still, M. Kahns, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43**, 2923 (1978).
- [26] Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58160, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.