

Neben der gezielten Synthese eines Sandwichkomplexes mit einem 1,2,3-Triphospholylliganden ergibt die Umsetzung des Eisen-P<sub>4</sub>-Butterfly-moleküls mit Diphenylacetylen für Cp<sup>5</sup> ( $iPr_5C_5$ ) noch zusätzlich einen Eisen-Dreikernkomplex, dessen P<sub>11</sub>-Gerüst sich von der P<sub>10</sub>-Teilstruktur des Hittorf'schen Phosphors durch Hinzufügen eines P-Atoms (P-Dreiring) ableiten lässt. Mehr dazu erfahren Sie auf den folgenden Seiten.

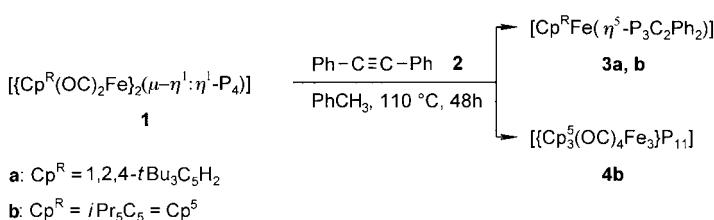
## [{Cp<sup>R</sup>(OC)<sub>2</sub>Fe}<sub>2</sub>(μ-η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>-P<sub>4</sub>)] als Edukt für die Synthese von Eisen-Sandwichverbindungen mit einem 1,2,3-Triphospholyl- sowie eines Eisen-Dreikernkomplexes mit einem P<sub>11</sub>-Liganden\*\*

Otto J. Scherer,\* Thomas Hilt und  
Gotthelf Wolmershäuser

Professor Gerd Becker zum 60. Geburtstag gewidmet

Unter den Phosphorheterocyclen mit  $\pi$ -Bindungen sind die Polyphospholid-Ionen  $[(CH)_n P_{5-n}]^-$  ( $n=0-4$ ) als  $6\pi$ -Systeme ein wichtiges Bindeglied zwischen Anorganischer und Organischer Chemie.<sup>[1]</sup> Im Unterschied zu den gut untersuchten 1,2,4-Triphospholid-Ionen,<sup>[1]</sup> deren erster Vertreter von Becker et al. aus *t*BuCP und LiP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hergestellt wurde,<sup>[2]</sup> konnten sowohl der Grundkörper der 1,2,3-Triphospholide  $[(CH)_2 P_3]^-$  als auch das Tetraphospholid-Ion  $[(CH)P_4]^-$ , die sich unter anderem als Gemisch bei der Thermolyse von P<sub>4</sub> und Natrium in Diglyme bilden, <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.<sup>[3]</sup> Für  $[(CPh)_2 P_3]^-$  mit einem C<sub>2</sub>- und P<sub>3</sub>-Baustein im Fünfring wurde eine aufwändige Mehrstufen-synthese beschrieben.<sup>[4]</sup> Während die Ligandeneigenschaften der 1,2,4-Triphospholid-Ionen ausführlich studiert wurden,<sup>[1]</sup> kennt man unseres Wissens bislang nur einen <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch charakterisierten Komplex mit dem 1,2,3-Triphospholyl-liganden  $[(CPh)_2 P_3]^-$ .<sup>[4]</sup>

Bei der Umsetzung der Butterfly-Moleküle **1a**<sup>[5a]</sup> und **1b**,<sup>[5b]</sup> die ein P<sub>4</sub>-Bicyclobutan-Gerüst aufweisen, mit Tolan **2** bilden sich die Sandwichkomplexe **3a**, **b** mit einem 1,2,3-Triphospholyl-liganden in mäßigen Ausbeuten. Bei **1b** entsteht zusätzlich in ca. 10% Ausbeute die Eisen-Dreikernverbindung **4b** ( $Cp^5 = iPr_5C_5$ ) mit einem P<sub>11</sub>-Liganden.



In den Sandwichkomplexen **3a**, **b** lässt sich der  $[(CPh)_2 P_3]^-$ -Fünfringligand formal aus einem P<sub>3</sub>-Baustein des Butterfly-Moleküls **1** sowie dem Alkin **2** aufbauen. Gleichzeitig stellt **1** das zur Vervollständigung der Sandwichstruktur von **3** notwendige Cp<sup>R</sup>Fe-Fragment zur Verfügung ( $Cp^R = 1,2,4-tBu_3C_5H_2$ ,  $iPr_5C_5$ ).

**3a**, **b** bilden einen anthrazitfarbenen bis graugrünen Feststoff, der sich in *n*-Pentan gut sowie in Toluol sehr gut löst und

[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dr. T. Hilt, Dr. G. Wolmershäuser<sup>†</sup>  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)  
Fax: (+49) 631-205-2187  
E-mail: oscherer@rhrk.uni-kl.de

[+] Kristallstrukturanalysen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ unterstützt.  $Cp^R = 1,2,4-tBu_3C_5H_2$ ,  $iPr_5C_5$ .

kurzzeitig an Luft gehandhabt werden kann. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum<sup>[6]</sup> findet man für **3a**, **b** jeweils ein AX<sub>2</sub>-Spinsystem mit identischen Kopplungskonstanten und geringfügig unterschiedlichen chemischen Verschiebungen.

Die Kristallstrukturanalyse<sup>[7]</sup> von **3a** bestätigt dessen Sandwichstruktur (Abbildung 1). Zum Vergleich der Abstände und Winkel des 1,2,3-Triphospholyl-liganden von **3a** können

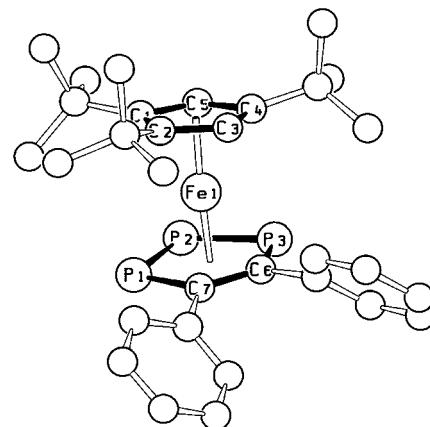


Abbildung 1. Struktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]. P1-P2 2.1287(14), P2-P3 2.1193(15), P1-C7 1.766(4), P3-C6 1.783(3), C6-C7 1.413(5), Fe1-(P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>)<sub>Zentr.</sub> 1.655, Fe1-Cp<sub>Zentr.</sub> 1.712; P1-P2-P3 99.04(5), P2-P1-C7 99.48 (12), P2-P3-C6 99.74(13), P3-C6-C7 120.1(3), P1-C7-C6 121.4(3).

nur die berechneten Werte des 1,2,3-Triphospholid-Ions,  $[(CH)_2 P_3]^-$  **5**,<sup>[8]</sup> sowie die des Komplexes  $[\text{CpFe}(\eta^5-\text{P}_3\text{C}_2t\text{Bu}_2)]$  **6**<sup>[9a,b]</sup> mit einem 1,2,4-Triphospholyl-liganden herangezogen werden. Sowohl deren P-P-, P-C- und C-C-Abstände als auch die P-P-P-Winkel unterscheiden sich nur geringfügig (P-P 2.12 (**3a**, Mittelwert), 2.137 (**5**), 2.061 (**6**),<sup>[9a]</sup> 2.144  $\text{\AA}$  (**6**);<sup>[9b]</sup> P-C 1.77 (**3a**, Mittelwert), 1.76 (**5**, Mittelwert), 1.76  $\text{\AA}$  (**6**, Mittelwert); C-C 1.413 (**3a**), 1.388  $\text{\AA}$  (**5**); P-P-P 99.04 (**3a**), 99.25° (**5**).<sup>[8]</sup> In **3a** weichen die Fünfringebenen um 7.6° von der Parallelität ab ( $Cp_{Zentr.}^R\text{-Fe-}(P_3C_2)_{Zentr.} = 173.5^\circ$ ).

Bei Komplexen mit  $P_n$ -Liganden kennt man bislang für  $n \geq 7$  ausschließlich Beispiele mit geradzahligem  $n$  (8, 10, 12 und 14).<sup>[10]</sup> P<sub>11</sub> konnte jetzt erstmals koordinativ im Eisen-Dreikernkomplex **4b** stabilisiert werden. **4b**<sup>[6]</sup> bildet rotbraune Kristalle, die in Pentan schlecht und in Toluol sowie Dichlormethan gut löslich sind; sie können kurzzeitig an Luft gehandhabt werden.

Die Kristallstrukturanalyse<sup>[7]</sup> zeigt (Abbildung 2), dass das P<sub>11</sub>-Gerüst von **4b** aus einem P<sub>8</sub>P<sub>2</sub>-Teilbaustein des Hittorf-schen Phosphors<sup>[11]</sup> besteht, wobei die Kante P9-P10 zusätzlich durch das Atom P11 überbrückt ist.

Die bislang auch strukturell charakterisierten Moleküle Na<sub>3</sub>P<sub>11</sub> **7a**,<sup>[12a]</sup> (Me<sub>3</sub>EtN)<sub>3</sub>P<sub>11</sub> **7b**,<sup>[12b]</sup> (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>P<sub>11</sub> **7c**<sup>[12c]</sup> und (iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>P<sub>11</sub> **7d**<sup>[12d,e]</sup> weisen für das P<sub>11</sub>-Gerüst ausschließlich den „Ufosan“-Typ (Polycyclus aus sechs anellierten P<sub>5</sub>-Ringen) auf. Interessanterweise wird in theoretischen Studien über P<sub>11</sub><sup>+</sup><sup>[13a,b]</sup> sowie P<sub>11</sub><sup>[13a,c]</sup> das bei **4b** erstmals kristallstrukturanalytisch gesicherte P<sub>11</sub>-Gerüst als weitere mögliche Strukturalternative diskutiert. Die P-P-Bindungslängen von **4b** liegen mit 2.181(3) (P3-P8) bis 2.268(3)  $\text{\AA}$  (P5-P6) in einem Bereich, der auch bei **7d** (2.176 bis 2.264  $\text{\AA}$ ) mit Ufosan-

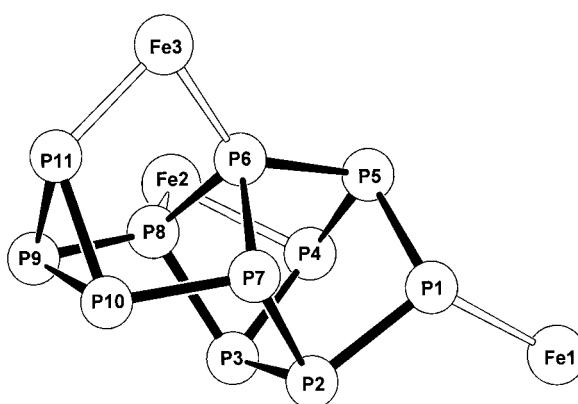


Abbildung 2. Gerüststruktur von **4b** im Kristall (die Cp<sup>5</sup>-Liganden wurden der besseren Übersicht wegen weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Fe1=Fe(CO)<sub>2</sub>Cp<sup>5</sup> (17 VE), Fe2, Fe3=Fe(CO)Cp<sup>5</sup> (15 VE)): P1-P2 2.224(3), P1-P5 2.198(3), P2-P3 2.233(3), P3-P4 2.224(3), P4-P5 2.232(3), P5-P6 2.268(3), P6-P7 2.192(3), P6-P8 2.226(3), P2-P7 2.199(3), P3-P8 2.181(3), P7-P10 2.218(3), P8-P9 2.213(3), P9-P10 2.230(3), P9-P11 2.227(3), P10-P11 2.246(3), P1-Fe1 2.322(2), P4-Fe2 2.335(2), P8-Fe2 2.247(3), P6-Fe3 2.228(2), P11-Fe3 2.290(3); P10-P9-P11 60.52(10), P9-P10-P11 59.68(10), P7-P10-P9 108.78(14), P5-P6-P8 93.03(11), P5-P6-P7 102.03(10), P7-P6-P8 96.78(11), P8-P9-P10 98.90(11), P2-P7-P6 100.21(13), P2-P7-P10 109.34(13), P6-P7-P10 96.67(10), P3-P8-P6 100.64(10), P3-P8-P9 111.76(12), P6-P8-P9 98.49(12), P8-P9-P11 101.27(11), P7-P10-P11 98.67(12).

Gerüst<sup>[12e]</sup> sowie in der P<sub>8</sub>P<sub>2</sub>-Teilstruktur (2.201 bis 2.299 Å) des Hittorfischen Phosphors<sup>[11]</sup> gefunden wird. Die Mittelwerte  $\bar{d}$ (P-P) unterscheiden sich nur unwesentlich (2.22 (**4b**), 2.21 (**7b** und **7d**)<sup>[12b,c]</sup> 2.219 Å (Hittorfischer Phosphor)<sup>[11]</sup>). Während die Fe-P- $\sigma$ -Bindungen (Fe1-P1, Fe2-P4 und Fe3-P11) Längen von 2.290(3) bis 2.335(2) Å aufweisen, sind die Zweielektronenbindungen zwischen dem Phosphor-Donorzentrum (freies Elektronenpaar) und den verbrückenden 15-Valenzelektronen(VE)-Eisenfragmenten (P8-Fe2 2.247(3), P6-Fe3 2.228(2) Å) deutlich kürzer (Abbildung 2), ein Trend, der auch bei  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Fe}_4(\text{CO})_6\text{P}_8]$  **8** auftritt.<sup>[14]</sup>

Im Massenspektrum von **4b**<sup>[6]</sup> findet man die Ionen  $[(\text{Cp}^R\text{Fe})_2\text{P}_n]^+$  ( $n = 3-5$ ), die einer Serie kationischer 30-, 29- und 28VE-Tripleckerkomplexe zugeordnet werden können. Formal ließe sich  $[(\text{Cp}^R\text{Fe})_2\text{P}_5]^+$  aus den Atomen P1 bis P5 und den decarbonylierten Fragmenten Cp<sup>R</sup>Fe der Eisenatome Fe1 und Fe2 aufbauen (Abbildung 2). Der kationische Sandwichkomplex  $[\text{Cp}^R\text{FeP}_5]^+$  sowie das um zwei P-Atome ärmere Molekül  $[\text{Cp}^R\text{FeP}_3]^+$  sind mögliche Bruchstücke einer nicht nachweisbaren  $[\text{Cp}^R(\text{OC})\text{FeP}_6]^+$ -Spezies (P<sub>6</sub>=P6 bis P11, Fe=Fe3 (siehe Abbildung 2), Cp<sup>R</sup>=iPr<sub>5</sub>C<sub>5</sub>).

### Experimentelles

**3a** [**3b**, **4b**]: Zu einer Lösung von 320 mg [860 mg] (0.39 mmol) **1a**<sup>[5a]</sup> [0.96 mmol **1b**]<sup>[5b]</sup> in ca. 100 mL [250 mL] Toluol wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 70 mg [170 mg] Diphenylacetylen **2** gegeben und das orangefarbene Reaktionsgemisch wurde auf 110 °C erwärmt (Rückfluss). Nach 48 h waren die CO-Banden des Edukts **1a** [**1b**] IR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölumpenvakuum wurde der Rückstand in ca. 10 mL Dichlormethan gelöst, mit ca. 2 g silyliertem Kieselgel versetzt und auf eine mit Petrolether und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefüllte Säule (20 × 1 cm) aufgetragen. Mit Petrolether eluierte man eine graugrüne Fraktion, die **3a** (90 mg, 41 %) [**3b** (210 mg, 36 %)] enthielt. Mit Petrolether/Toluol (5/1) wurde jeweils eine hellbraune Fraktion isoliert, die laut <sup>31</sup>P-NMR aus einem Substanzgemisch besteht, das bislang noch nicht

weiter aufgetrennt werden konnte. Mit Petrolether/Toluol (1/1) erhielt man bei **1b** zusätzlich 140 mg (10 %) **4b** als dunkelrote Fraktion. **4b** wurde aus Pentan umkristallisiert.

Eingegangen am 20. Oktober 1999 [Z 14164]

- [1] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, 1998.
- [2] G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Weeber, M. Westerhausen, *Nova Acta Leopold.* **1985**, 59, 55–66.
- [3] M. Baudler, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 1139–1142.
- [4] N. Maigrot, M. Sierra, C. Charrier, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1994**, 131, 397–399.
- [5] a) O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, 17, 4110–4112; b) T. Hilt, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1999**.
- [6] Spektroskopische Daten der Verbindungen **3a**, **b** und **4b**: <sup>31</sup>P-NMR (167.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern;  $T = 298$  K): **3a**:  $\delta = 78.1$  (d, 2 P),  $-18.5$  (t, 1 P),  $^1J(\text{P},\text{P}) = -412.0$  Hz; **3b**:  $\delta = 80.3$  (d, 2 P),  $-22.4$  (t, 1 P),  $^1J(\text{P},\text{P}) = -412.0$  Hz; **4b**: teilweise unzureichend aufgelöste Signalgruppen im Bereich von 200 bis –100 ppm; <sup>1</sup>H-NMR (400.14 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H intern,  $T = 298$  K): **3a**:  $\delta = 7.55$  (m, 5 H), 7.00 (m, 5 H), 4.26 (br. s, 2 H), 1.36 (s, 9 H), 1.28 (s, 9 H), 1.18 (s, 9 H); **3b**:  $\delta = 7.42$  (m, 5 H), 7.02 (m, 5 H), 2.93 (br. s, 5 H), 1.31 (br. s, 30 H); IR (Toluol): **4b**:  $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 1996$  (vs), 1953 (vs), 1938 (vs), 1910 (vs); MS (EI, 70 eV): **4b**:  $m/z$ : 817 [Cp<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>P<sub>5</sub><sup>+</sup>, 100], 786 [Cp<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>P<sub>4</sub><sup>+</sup>, 19], 755 [Cp<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>P<sub>3</sub><sup>+</sup>, 24], 486 [Cp<sub>5</sub>FeP<sub>5</sub><sup>+</sup>, 57], 424 [Cp<sub>5</sub>FeP<sub>3</sub><sup>+</sup>, 25], 211 [FeP<sub>5</sub><sup>+</sup>, 11 %].
- [7] Kristallstrukturdaten von **3a** [**4b**]: C<sub>31</sub>H<sub>39</sub>FeP<sub>3</sub> [C<sub>64</sub>H<sub>105</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P<sub>11</sub> · 0.75 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>],  $M_r = 560.4$  [1497.8], orthorhomatisch [triklin], Raumgruppe *Pna2*<sub>1</sub> [*P*1],  $a = 14.326(2)$  [15.1159(16)],  $b = 14.422(1)$  [16.7864(15)],  $c = 13.826(2)$  [17.9137(16)] Å,  $\alpha = 94.642(10)$ ,  $\beta = 105.711(11)$ ,  $\gamma = 106.723(12)$ °,  $V = 2856.6(6)$  [4127.9(7)] Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  [2],  $\rho_{\text{per.}} = 1.303$  [1.205] g cm<sup>-3</sup>,  $T = 293(2)$  K,  $\theta = 2.04-27.50$  [2.91–23.82]°, gemessene Reflexe: 4263 [41494], unabhängige Reflexe: 3685 [11976] ( $R_{\text{int.}} = 0.0223$  [0.1517]);  $R_1 = 0.0342$  [0.0529],  $wR_2 = 0.0692$  [0.1089] ( $I > 2\sigma(I)$ );  $R_1 = 0.0491$  [0.1553],  $wR_2 = 0.0744$  [0.1293] (alle Daten); Diffraktometer: Siemens P4 [Stoe IPDS]; Strukturlösung: Direkte Methoden; Programme: SHELXS-97 [SIR 92 (A. Altomare, G. Cascarano, G. Giacovazzo, A. Gualdi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435)]; Strukturverfeinerung: Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methoden gegen F<sup>2</sup>; Programm: SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**); Daten/Parameter: 3685/326 [11976/791]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-136248 (**3a**) und -136249 (**4b**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] A. Dransfeld, L. Nyulászi, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4413–4420.
- [9] a) D. Böhm, F. Heinemann, D. Hu, S. Kummer, U. Zenneck, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, 62, 309–317; b) C. S. J. Callaghan, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 584, 87–93.
- [10] O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 751–762.
- [11] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 125–135.
- [12] a) W. Wichelhaus, H. G. von Schnerring, *Naturwissenschaften* **1973**, 60, 104; b) N. Korber, J. Daniels, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1188–1190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1107–1110; c) H. G. von Schnerring, D. Fenske, W. Höhne, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 755–756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 679–680; d) M. Baudler, H. Jachow, J. Germershausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 553, 15–23; e) K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 572, 115–125.
- [13] a) R. O. Jones, G. Seifert, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 7564–7572; b) J.-N. Feng, M. Cui, X.-R. Huang, P. Otto, F. L. Gu, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1998**, 425, 201–206; c) S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 258–286.
- [14] M. E. Barr, B. R. Adams, R. R. Weller, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3052–3060.