

## Polyphosphorliganden

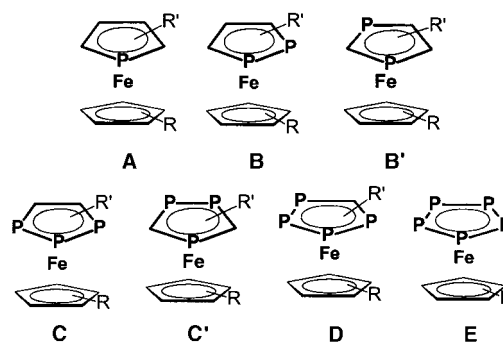
Tetraphosphacyclopentadienyl- und  
Triphosphaallyl-Liganden in Eisenkomplexen\*\*

Manfred Scheer,\* Shining Deng, Otto J. Scherer und  
Marek Sierka

Professor Gerd Becker zum 65. Geburtstag gewidmet

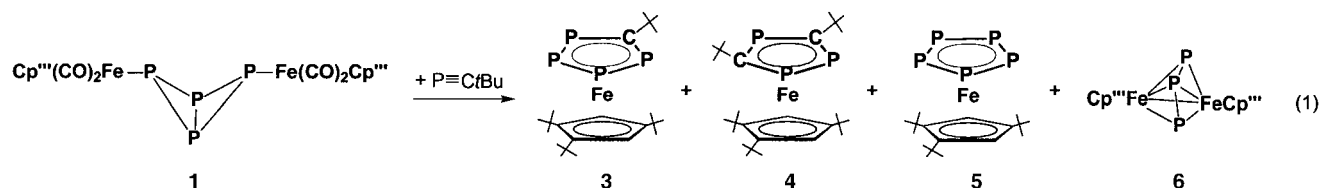
Seit der Synthese von  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-P}_5)_2]^{2-}$  durch Ellis et al.<sup>[1]</sup> stellt die Suche nach Decaphosphaferrocen eine Herausforderung auf dem Gebiet der Polyphosphorkomplexe dar.<sup>[2]</sup> Allerdings sind auch Komplexe mit geringerem P-Gehalt, die  $[(\text{RC})_n\text{P}_{5-n}]^-$ -Liganden ( $n=1-3$ ) tragen, von besonderem Interesse, zumal die  $\eta^5$ -Phospholylkomplexe katalytische Aktivitäten in der homogenen Katalyse zeigen.<sup>[3]</sup> Innerhalb der Serie der Ferrocenkomplexe mit  $[(\text{RC})_n\text{P}_{5-n}]^-$ -Liganden ( $n=0-5$ ) markierten die Synthesen von **A**<sup>[4]</sup> und **E**<sup>[5]</sup> Meilensteine in der Entwicklung der Polyphospholyl-Komplexchemie.<sup>[6]</sup>

Während die Ferrocene **B**,<sup>[7]</sup> **B'** und **C**<sup>[8]</sup> später synthetisiert wurden – für die beiden zuletzt genannten Komplexe wurde Phosphaalkin als Ausgangsverbindung verwendet – konnte das 1,2,3-Triphosphaferrocen **C** erst unlängst von Scherer et al. durch Reaktion des Tetraphosphabicyclobutadien-Komplexes **1** mit Diphenylacetylen erhalten werden.<sup>[9]</sup> In der gezeigten Serie interessiert uns besonders der bislang



unbekannte Komplex **D**, zumal wir Komplexe mit  $\text{P}_n$ -Liganden als verknüpfende Einheiten zur Herstellung von löslichen supramolekularen Aggregaten<sup>[10]</sup> sowie von 1D- und 2D-Polymeren und Netzwerken verwenden.<sup>[11]</sup> Deshalb entwickelten wir ausgehend von  $\text{P}=\text{CtBu}$  eine Synthese des ersten vollständig charakterisierten 1,2,3,4-Tetraphosphaferrocen-Komplexes **D**, über die wir im Folgenden berichten.

Die Thermolyse von **1** mit  $\text{P}=\text{CtBu}$  führt zum gewünschten Komplex in einer Produktmischung, die chromatographisch getrennt wurde [Gl. (1)]. Die Umsetzung wurde mehrfach wiederholt, und stets wurde im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zusätzlich zu den Signalen der Produkte ein breites Signal bei 92 ppm detektiert ( $\omega_{1/2}=300\text{ Hz}$ ), das auf die Bildung eines polymeren Produktes schließen lässt. Als Hauptprodukte wurden die Komplexe **3** und **4** isoliert, während sowohl **6** als auch der bekannte *cyclo*- $\text{P}_5$ -Komplex



[\*] Prof. Dr. M. Scheer, Dipl.-Chem. S. Deng  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Regensburg  
93040 Regensburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 941-943-4441  
E-mail: mascheer@chemie.uni-regensburg.de

Dr. M. Sierka  
Institut für Chemie  
Humboldt-Universität zu Berlin  
Unter den Linden 6, 10099 Berlin (Deutschland)

Prof. Dr. O. J. Scherer  
Fachbereich Chemie  
Universität Kaiserslautern  
Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Autoren danken Prof. Dr. H. Sitzmann für hilfreiche Diskussionen zur Synthese der Ausgangsverbindung und Dr. E. Matern für die Simulation der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

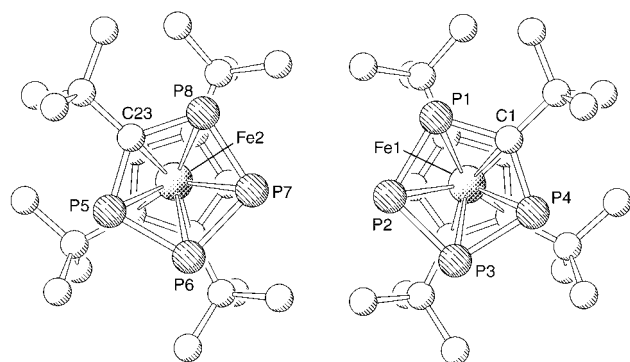
**5**<sup>[12]</sup> lediglich in sehr geringen Mengen erhalten werden konnten.<sup>[13]</sup> Die Struktur der Hauptprodukte lässt auf eine  $\text{P}_3/\text{P}_1$ -Fragmentierung<sup>[14]</sup> des Bicyclopentaphosphan-Komplexes **1** ( $\text{Cp}''=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{Bu}_3$ ) schließen, der eine Reaktion mit ein oder zwei Äquivalenten des Phosphaalkins unter Bildung der Produkte **3** bzw. **4** folgt. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits an einem Indanyl-substituierten Produkt aus **1** und 1-Methylcyclohexylphosphaalkin in der Gruppe von Scherer gemacht.<sup>[15]</sup>

Die kristallinen Komplexe **3** und **6** sind grün, **4** ist rot. Die Verbindungen sind gut in Toluol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan hingegen nur wenig löslich. Die Massenspektren der Produkte weisen Signale für die entsprechenden Molekülonen auf. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Hauptprodukts **4** zeigt die beiden Signalgruppen eines  $\text{AM}_2$ -Spinsystems, das den experimentell ermittelten Daten für Komplexe des Typs **C'** ähnelt.<sup>[8]</sup>

Ferner ist die Molekülstruktur **4** (siehe Hintergrundinformationen)<sup>[16]</sup> denen der Komplexe des Typs **C'**<sup>[8]</sup> sehr ähnlich. Die *t*Bu-Gruppen in den Fünfringen nehmen zur Minimie-

rung der sterischen Wechselwirkungen eine gestaffelte Konformation ein. Der Neigungswinkel der Ringe beträgt  $0.7^\circ$ . Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Zielkomplexes **3** weist ein AA'MM'-Spinsystem mit Signalen bei  $\delta = 122.8$  ppm für  $\text{P}_\text{M}$  und  $\text{P}_\text{M}'$  und bei  $\delta = 80.4$  ppm für  $\text{P}_\text{A}$  und  $\text{P}_\text{A}'$  auf.

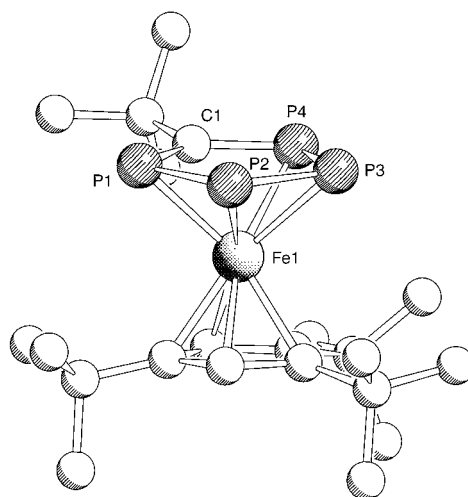
Der Komplex **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$  mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle.<sup>[16]</sup> Eine Draufsicht auf die Moleküle (Abbildung 1) belegt, dass im Festkörper beide Enantiomere vorliegen, wohingegen diese in Lösung aufgrund der freien Rotation der Fünfringe äquivalent werden.



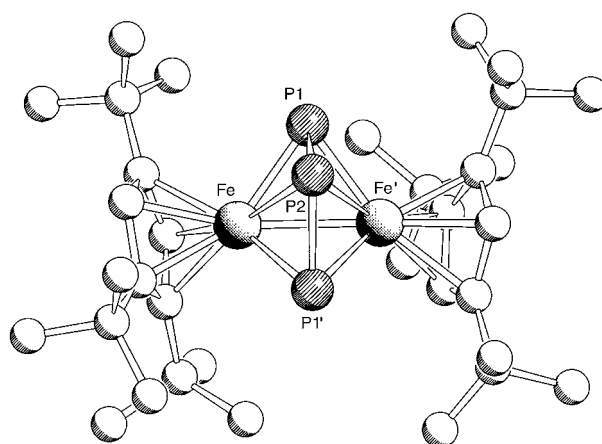
**Abbildung 1.** Draufsicht auf die beiden unabhängigen Moleküle von **3** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel  $^\circ$ : P1-C1 1.759(3), P1-P2 2.115(1), P2-P3 2.115(1), P3-P4 2.116(1), P4-C1 1.769(3), P5-C23 1.766(3), P8-C23 1.759(3), P5-P6 2.1167(13), P6-P7 2.1190(13), P7-P8 2.1152(12); P1-C1-P4 124.67(18), P1-P2-P3 104.02(5), P2-P3-P4 103.59(5), C1-P1-P2 103.75(11), C1-P4-P3 103.85(11), P5-C23-P8 125.05(17), P5-P6-P7 103.53(7), P6-P7-P8 104.03(5), C23-P5-P6 103.73(11), C23-P8-P7 103.58(11).

Im Sandwichkomplex **3** sind beide Fünfringe nahezu parallel angeordnet (Abbildung 2). Die Neigungswinkel zwischen den Ringen betragen  $4.93(2)^\circ$  bzw.  $5.24(2)^\circ$  (Molekül B). Wegen der Ähnlichkeit der Strukturdaten beider Moleküle wird im Folgenden nur Molekül A betrachtet. Die mittleren P-C- und P-P-Bindungslängen im Tetraphospholyrings betragen 1.763(3) bzw. 2.115(1) Å und sind somit kürzer als entsprechende Einfachbindungen. Die P-P-Bindungen in **3** sind etwas länger als die mittleren Bindungsabstände in den  $\text{P}_3$ -Ringen von  $[\text{Cp}'''\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  (2.079(8) Å)<sup>[12]</sup> und  $[(\eta^5\text{-C}_3\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  (2.096(3) Å)<sup>[17]</sup> und eher mit denen des  $\text{P}_3\text{C}_2$ -Rings in  $[\text{Cp}'''\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_3\text{Ph}_2)]$  zu vergleichen (Mittelwerte: P-C 1.775(4) Å, P-P 2.124(2) Å).<sup>[9]</sup> Weil alle Winkel im Tetraphospholyrings von **3** von  $120^\circ$  abweichen (Mittelwert P-P-P 102.8°; P1-C1-P4 127.1(19)°) ist die fünfzählige Symmetrie des Rings verzerrt, was ebenfalls mit der Bindungssituation im  $\text{P}_3\text{C}_2$ -Ring von  $[\text{Cp}'''\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Ph}_2)]$ <sup>[9]</sup> vergleichbar ist.

Verbindung **6** ist der erste Zweikernkomplex mit einer Triphosphaallyl-Einheit. Bisher waren nur Komplexe mit *cyclo*- $\text{P}_3$ -Liganden<sup>[18]</sup> und Verbindungen mit  $\text{EtE}_3$ -Einheiten ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ )<sup>[19]</sup> als Brücken zwischen zwei Metallzentren bekannt. Die Molekülstruktur von **6**<sup>[16]</sup> (Abbildung 3) verdeutlicht eine *cis*-Orientierung der  $\text{Cp}'''$ -Ringe, wobei die Triphosphaallyl-Einheit von der Fe-Fe-Achse weg gerichtet ist. Die P-P-Bindungen im  $\text{P}_3$ -Liganden sind mit 2.148(1) Å



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **3** im Kristall (Molekül A; ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel  $^\circ$  [Molekül B]: P1-C1 1.759(3) [1.766(3)], P1-P2 2.115(1) [2.117(1)], P2-P3 2.115(1) [2.119(1)], P3-P4 2.116(1) [2.115(1)], P4-C1 1.769(3) [1.759(3)]; P4-Fe1-P3 53.36(3) [53.33(3)], C1-Fe1-P1 45.16(8) [45.48(8)], P3-Fe1-P1 89.86(3) [89.99(4)], P4-Fe1-P2 89.96(4) [89.86(3)], P3-Fe1-P2 52.94(3) [53.02(3)], C2-C1-Fe1 138.3(2) [138.2(2)].



**Abbildung 3.** Molekülstruktur von **6** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel  $^\circ$ : Fe-Fe 2.589(1), P1(1')-P2 2.148(1), Fe-P1 2.225(1), Fe-P2 2.446(1), P1-P2-P1' 100.71(7), Fe-P1-Fe' 71.51(4), Fe-P2-Fe' 63.92(4).

kürzer als P-P-Einfachbindungen und etwas länger als die P-P-Doppelbindung (2.110 Å) der  $\text{EtP}_3$ -Einheit in  $[(\text{tripod})\text{Co}]_2(\mu, \eta^3\text{-EtP}_3)$  (tripod =  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ).<sup>[19]</sup> Der Abstand zwischen den Fe-Atomen in **6** (2.589(1) Å) entspricht dem in verschiedenen  $[(\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2)_2]$ -Derivaten.<sup>[20]</sup>

Um die elektronische Struktur von **6** aufzuklären, führten wir quantenmechanische Rechnungen durch. Theoretische Methoden, insbesondere Dichtefunktionalmethoden, haben sich bei der Analyse der Strukturen und Eigenschaften phosphorhaltiger Übergangsmetallkomplexe als sehr wertvoll erwiesen.<sup>[1,2,21]</sup> Um den sterischen Einfluss der sperrigen *t*Bu-Gruppen zu bestimmen, wurden die Rechnungen für den Komplex **6** mit Ergebnissen für die Modellverbindung **6a**

verglichen, in der die *t*Bu-Gruppen durch Wasserstoffatome ersetzt sind.

Die Strukturoptimierungen der Verbindungen **6** und **6a** ergaben zwei energetisch dicht beieinander liegende Dublett-Zustände (Tabelle 1), deren ungepaarte Elektronen über die

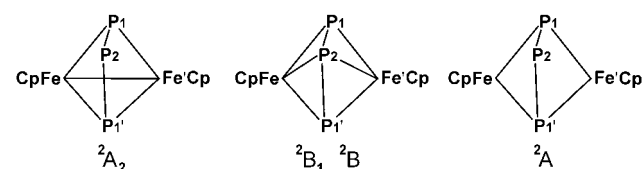
**Tabelle 1:** Relative Energien  $\Delta E$  [kJ mol<sup>-1</sup>] verschiedener elektronischer Zustände und ausgewählte Strukturparameter ([Å], [°]) für die Fe<sub>2</sub>P<sub>3</sub>-Einheit in den Komplexen **6a** und **6** (BP86-Resultate).

	<b>6a</b> (C <sub>2v</sub> ) <sup>[a]</sup>		<b>6</b> (C <sub>2</sub> ) <sup>[a]</sup>		exp.
	<sup>2</sup> A <sub>2</sub>	<sup>2</sup> B <sub>1</sub>	<sup>2</sup> A	<sup>2</sup> B	
$\Delta E$	-3.2	0.0	9.1	0.0	–
Fe-Fe'	2.483	2.741	2.640	2.832	2.589
Fe-P1	2.215	2.192	2.219	2.202	2.225
Fe-P1'	2.215	2.192	2.215	2.196	2.206
Fe-P2	2.488	2.361	2.481	2.365	2.446
Fe-C	2.114–	2.093–	2.090–	2.080–	2.102–
	2.126	2.120	2.166	2.157	2.158
P2-P1 (1')	2.189	2.272	2.191	2.263	2.148
P1-P2-P1'	99.89	94.46	97.99	93.40	100.71
Fe-P1-Fe'	68.18	77.40	73.07	80.19	71.51
Fe-P2-Fe'	59.86	70.95	64.28	73.57	63.92

[a] Symmetriepunktgruppe.

d-Orbitale der beiden Fe-Atome delokalisiert sind (siehe Hintergrundinformationen). Der Vergleich der Resultate für **6** und **6a** zeigt, dass die sterische Wechselwirkung zwischen den *t*Bu-Gruppen die elektronische Struktur stark beeinflusst. Die Rechnungen für **6a** ergaben zwei fast entartete Zustände, einen <sup>2</sup>A<sub>2</sub>-Zustand und einen etwas weniger stabilen <sup>2</sup>B<sub>1</sub>-Zustand. Diese beiden Zustände unterscheiden sich durch die Besetzung der a<sub>2</sub>- und b<sub>1</sub>-Orbitale, die aus den d<sub>xz</sub>- bzw. d<sub>xy</sub>-Orbitalen der Fe- und Fe'-Atome resultieren (dabei liegen die beiden Fe-Atome auf der y-Achse). Die (b<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(a<sub>2</sub>)<sup>1</sup>-Konfiguration des <sup>2</sup>A<sub>2</sub>-Zustandes ermöglicht eine schwach bindende Fe-Fe'-Wechselwirkung. Die Anregung eines Elektrons vom b<sub>1</sub>- in das a<sub>2</sub>-Orbital ergibt den <sup>2</sup>B<sub>1</sub>-Zustand ((b<sub>1</sub>)<sup>1</sup>(a<sub>2</sub>)<sup>2</sup>), mit geschwächter Fe-Fe'-Wechselwirkung und begünstigter P<sub>3</sub>→Fe-π-Donierung. Bei Verbindung **6** ist die energetische Reihenfolge der <sup>2</sup>A- und <sup>2</sup>B-Zustände, die den <sup>2</sup>A<sub>2</sub>- und <sup>2</sup>B<sub>1</sub>-Zuständen in **6a** entsprechen, umgekehrt. Die stärkere Fe-Fe'-Wechselwirkung im <sup>2</sup>A-Zustand führt zu einer erhöhten Abstoßung der Cp'''-Liganden, die den <sup>2</sup>A-Zustand destabilisiert.

Die Unterschiede zwischen verschiedenen Zuständen von **6** und **6a** zeigte eine „Atoms-in-molecules“(AIM)-Analyse<sup>[22]</sup> der Elektronendichte für beide Systeme (siehe Hintergrundinformationen). Abbildung 4 zeigt die Bindungsschemata, die



**Abbildung 4.** Bindungsschema der Komplexe **6a** (<sup>2</sup>A<sub>2</sub>- und <sup>2</sup>B<sub>1</sub>-Zustände) und **6** (<sup>2</sup>A- und <sup>2</sup>B-Zustände) aus der AIM-Analyse der Elektronendichte (Cp bezeichnet η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> in **6a** und η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>tBu<sub>3</sub> in **6**).

aus dieser Analyse resultieren. Der <sup>2</sup>B-Zustand von **6** und der <sup>2</sup>B<sub>1</sub>-Zustand von **6a** stimmen in ihrer Bindungssituation weitgehend überein, die <sup>2</sup>A- und <sup>2</sup>A<sub>2</sub>-Zustände unterscheiden sich hingegen dadurch, dass aufgrund der sterischen Abstoßung der *t*Bu-Gruppen in **6** keine Fe-Fe'-Bindung vorliegt.

Die berechneten Strukturparameter des weniger stabilen <sup>2</sup>A-Zustandes von **6** stimmen besser mit den experimentellen Daten überein als die des <sup>2</sup>B-Zustandes. Daher ist die μ<sub>2</sub>η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-Koordination des Triphosphaallyl-Liganden am wahrscheinlichsten. Die Resultate der Rechnungen an **6** und **6a** zeigen, dass die schwach anziehende Fe-Fe'-Wechselwirkung und die Abstoßung sperriger *t*Bu-Gruppen konkurrierende Effekte sind. Möglicherweise ist die DFT-Methode nicht genau genug, um den konkurrierenden Einfluss dieser beiden Effekte richtig zu beschreiben. Die berechneten Energieunterschiede zwischen beiden Zuständen liegen im Bereich des methodischen Fehlers. Die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über beide Fe-Atome ist offensichtlich der Grund für das beobachtete AA'X-Spinsystem im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **6** mit der extremen Entschirmung der P1- und P1'-Atome.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich der Bicyclotetraphosphan-Komplex **1** als eine sehr gute Ausgangsverbindung für die Synthese neuer Polyphosphorliganden in Metallocenen eignet. Auf diese Weise wurde das erste 1,2,3,4-Tetraphosphaferrrocen synthetisiert, dessen Verhalten bei der Bildung definierter Aggregate durch intermolekulare Selbstorganisation nunmehr untersucht werden kann.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden mit Schlenk-Technik unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre oder in einer Handschuhbox durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften gereinigt und entgast.

Zu einer Lösung von **1** (1.82 g, 2.23 mmol) in Toluol (150 mL) wurde bei Raumtemperatur P≡CtBu (0.223 g, 2.23 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 36 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand in Dichlormethan (10 mL) aufgenommen und auf Kieselgel aufgezogen. Bei der chromatographischen Trennung auf einer Kieselgelsäule (40 × 2.5 cm) erhielt man mit Hexan/Dichlormethan (10:1) zuerst eine rote Fraktion von **6**, dann eine grüne Fraktion von **5**, gefolgt vom orangefarbenen **4** und dem olivgrünen **3** als vierter Fraktion. Alle Produkte wurden aus *n*-Hexan umkristallisiert. Eine fünfte, grüne Fraktion enthält die im Text erwähnte, vermutlich polymere Verbindung.

**3:** Ausbeute: 60 mg (11 %); <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.62 (s, 9H), 1.20 (s, 9H), 1.35 (s, 18H), 4.22 ppm (s, 2H); <sup>31</sup>P-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, AA'MM'-Spinsystem): δ(P<sub>A</sub>) = δ(P<sub>A'</sub>) = 81.6 (m, 2P), δ(P<sub>M</sub>) = δ(P<sub>M'</sub>) = 122.8 ppm (m, 2P), <sup>1</sup>J(P<sub>A</sub>,P<sub>M</sub>) = -431.2 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>A</sub>,P<sub>M</sub>) = 9.4 Hz, <sup>3</sup>J(P<sub>A</sub>,P<sub>A'</sub>) = -54.7 Hz, <sup>1</sup>J(P<sub>M</sub>,P<sub>M'</sub>) = -425.2 Hz (simulierte Werte); EI-MS (100 °C): *m/z* (%): 482 [M<sup>+</sup>] (100), 382 [M<sup>+</sup>-PCtBu] (71), 121 [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>tBu]<sup>+</sup> (23.8).

**4:** Ausbeute: 110 mg (20 %); <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.25 (s, 9H), 1.24 (s, 18H), 1.36 (s, 18H), 4.58 ppm (s, 2H); <sup>31</sup>P-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 52.6 (t, 1P), 42.7 ppm (d, 2P), <sup>2</sup>J(P,P) = 43.9 Hz; EI-MS (60 °C): *m/z* (%): 520 [M<sup>+</sup>] (4 %), 432 [M<sup>+</sup>-PtBu] (71.5), 295 [(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>tBu<sub>2</sub>)FeP<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (100), 233 [C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>tBu<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (28).

**5:** Ausbeute: 4 mg (2 %); <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.08 (s, 9H), 1.21 (s, 18H), 3.9 ppm (s, 2H); <sup>31</sup>P-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 165.4 ppm (s, 5P).

**6:** Ausbeute: 5 mg (2 %);  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.22 (s, 9H), 1.30 (s, 18H), 4.16 ppm (s, 2H);  $^{31}\text{P-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{P}_\text{A}) = \delta(\text{P}_\text{X}) = 677.8$  (dd, 1P),  $\delta(\text{P}_\text{Y}) = -380.9$  ppm (t, 2P),  $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{X}) = 390.2$  Hz,  $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{Y}) = 32.6$  Hz; EI-MS (90 °C):  $m/z$  (%): 671 [ $\text{M}^+$ ] (5.7), 614 [ $\text{M}^+ - \text{tBu}$ ] (8.4), 382 [ $\text{M}^+ - \{(\text{C}_5\text{H}_2\text{Bu}_3)\text{Fe}\}$ ] (27.8). Fünfte, grüne Fraktion:  $^{31}\text{P-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 92 ppm,  $\omega_{1/2} = 300$  Hz.

Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBO-MOLE durchgeführt.<sup>[23]</sup> Wir verwendeten den „Triple-zeta-plus-polarization“ (TZVP)-Basissatz für alle Atome<sup>[24]</sup> und die BP86<sup>[25]</sup> und B3LYP-Austauschkorrelationsfunktionale.<sup>[26]</sup> Der Vergleich der berechneten Strukturparameter für **6** unter Verwendung beider Funktionale (siehe Tabelle 1 für BP86 und die Hintergrundinformationen für die B3LYP-Resultate) zeigt, dass die experimentellen Daten besser mit den Ergebnissen der Rechnungen mit dem BP86-Funktional übereinstimmen. Zur Beschleunigung der Rechnungen wurde die Coulomb-Wechselwirkung für das BP86-Funktional mithilfe der MARI-J-Methode berechnet.<sup>[27]</sup> Um auszuschließen, dass die berechneten Strukturen und die Elektronendichten Resultate der Symmetriestruktur sind, wurden alle Rechnungen ohne Symmetrievorgaben wiederholt. Die niedrigsten Spinzustände wurden mithilfe der Fermiverschmierungsmethode („Fermi smearing“) gefunden.<sup>[28]</sup> Alle Freiheitsgrade wurden vollständig optimiert. Die Konvergenzkriterien waren  $10^{-3}$  a.u. für die Gradientennorm und  $10^{-3}$  a.u. für die Energieänderung. Die AIM-Analyse wurde mit dem Programm AIMPAC durchgeführt.<sup>[29]</sup>

Eingegangen am 18. Januar 2005

Online veröffentlicht am 11. Mai 2005

**Stichwörter:** DFT-Rechnungen · Eisen · Metallocene · Phosphor · Polyphosphorliganden

- [1] E. Urnezis, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. von R. Schleyer, *Science* **2002**, 295, 832–834.
- [2] J. Frunzke, M. Lein, G. Frenking, *Organometallics* **2002**, 21, 3351–3359.
- [3] F. Mathey in *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain* (Hrsg.: F. Mathey), Pergamon, Oxford, **2001**, S. 767; *Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1 und 2* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**; K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, New York, **1998**; F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1616–1643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1578–1604.
- [4] F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4155–4158.
- [5] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 59.
- [6] F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 1–52.
- [7] N. Maigrot, N. Avarvari, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 623–625; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 590–592.
- [8] a) C. Müller, R. Bartsch, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, 141–148; b) R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, C37–C39; c) R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1146–1148; d) C. Müller, R. Bartsch, A. Fischer, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, C16–C18.
- [9] O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1484–1485; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1425–1427.
- [10] B. Junfeng, A. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, 300, 781–782.
- [11] B. Junfeng, A. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1808–1811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1737–1740.
- [12] O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, 17, 4110–4112.
- [13] S. Deng, Diplomarbeit, Karlsruhe, **2002**.
- [14] Zur  $\text{P}_3/\text{P}_1$ -Fragmentierung von  $\text{P}_4$ -Phosphor: M. Scheer, K. Schuster, U. Becker, *Phosphorus Sulfur and Silicon* **1996**, 109–110, 114–141; M. Scheer, U. Becker, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1307–1310; M. Scheer, U. Becker, J. Magull, *Polyhedron* **1998**, 17, 1983–1989.
- [15] C. Eichhorn, Dissertation, Kaiserslautern, **2003**.
- [16] Die Kristallstrukturanalysen von **3**, **4** und **6** wurden an STOE-IPDS-Diffraktometern mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) für **3** und **6** und  $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.56087$  Å) für **4** durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-97<sup>[30a]</sup> und der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  mit SHELXL-97<sup>[30b]</sup> verfeinert, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und mit dem Reitermodell isotrop verfeinert. In **4** sind die C-Atome aller  $\text{CH}_3$ -Gruppen fehlgeordnet; eine meroedrische Verzerrung kann nicht ausgeschlossen werden. – **3**:  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{FeP}_4$ ,  $M_r = 482.25$ , Kristallabmessungen  $0.30 \times 0.15 \times 0.05$  mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (No. 14),  $a = 8.679(1)$ ,  $b = 15.985(1)$ ,  $c = 35.579(2)$  Å,  $\beta = 96.14(1)^\circ$ ,  $T = 150(1)$  K,  $Z = 8$ ,  $V = 4907.7(6)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.305$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.881$  mm<sup>-1</sup>, 9640 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0549$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 53.18^\circ$ ), 6244 beobachtet mit  $F_o = 4\sigma(F_o)$ , 511 Parameter,  $R_1 = 0.0400$ ,  $wR_2 = 0.0971$ . – **4**:  $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{FeP}_3$ ,  $M_r = 518.39$ , Kristallabmessungen  $0.30 \times 0.20 \times 0.05$  mm<sup>3</sup>, orthorhombisch, Raumgruppe  $Pnma$  (No. 62),  $a = 16.361(3)$ ,  $b = 16.933(3)$ ,  $c = 10.102(2)$  Å,  $T = 203(2)$  K,  $Z = 4$ ,  $V = 2798.7(10)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.230$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.378$  mm<sup>-1</sup>, 2963 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0988$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 41.72^\circ$ ), 2387 beobachtet mit  $F_o = 4\sigma(F_o)$ , 226 Parameter,  $R_1 = 0.0704$ ,  $wR_2 = 0.1913$ . – **6**:  $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Fe}_2\text{P}_3$ ,  $M_r = 671.41$ , Kristallabmessungen  $0.16 \times 0.10 \times 0.02$  mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (No. 15),  $a = 10.207(2)$ ,  $b = 15.635(3)$ ,  $c = 22.210(4)$  Å,  $\beta = 94.63(3)^\circ$ ,  $T = 100(1)$  K,  $Z = 4$ ,  $V = 3532.8(12)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.262$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{AgK}\alpha) = 0.978$  mm<sup>-1</sup>, 3174 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0591$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 50.72^\circ$ ), 2247 beobachtet mit  $F_o = 4\sigma(F_o)$ ; 186 Parameter,  $R_1 = 0.0448$ ,  $wR_2 = 0.1039$ . CCDC-258064 (**3**) CCDC-258065 (**4**) und CCDC-258066 (**6**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [17] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 935–938.
- [18] O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 751–762; K. H. Whitmire, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 1–145.
- [19] A. Barth, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 956–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 929–931.
- [20] M. Scheer, K. Schuster, U. Becker, A. Krug, H. Hartung, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 460, 105–110.
- [21] M. Lein, J. Frunzke, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2504–2511.
- [22] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 893–928.
- [23] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346–354.
- [24] a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577; b) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829–5835; c) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119–124.
- [25] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200–1211; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824; Erratum: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406.
- [26] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.



- [27] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652–660; b) M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9136–9148.
- [28] P. Nava, M. Sierka, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 3372–3381.
- [29] F. W. Biegler-König, R. F. W. Bader, T. H. Tang, *J. Comput. Chem.* **1982**, 3, 317–328.
- [30] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-96*, Universität Göttingen, **1996**;  
b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, **1997**.