

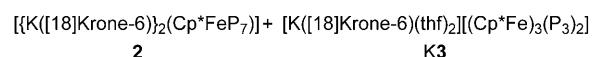
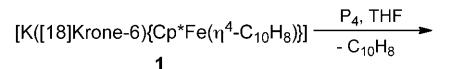
Synthese anionischer Polyphosphido-Eisenkomplexe durch die Reaktion von weißem Phosphor mit „Cp*Fe⁻“**

Eva-Maria Schnöckelborg, Jan J. Weigand und Robert Wolf*

Die Entwicklung neuer Methoden zur Aktivierung und Funktionalisierung von weißem Phosphor ist eine aktuelle Herausforderung in der Übergangsmetallchemie. Das Potenzial kationischer und neutraler Komplexe wurde in der Vergangenheit bereits intensiv studiert.^[1] Anionische Komplexe fanden hingegen kaum Beachtung, obwohl die resultierenden Polyphosphido-Anionen im Hinblick auf Folgereaktionen vielversprechend sein dürften.^[2] Unseres Wissens ist der Sandwichkomplex $[\text{Ti}(\text{P}_5)_2]^{2-}$ das einzige anionische Polyphosphid, das direkt durch die Umsetzung eines niedervalenten Übergangsmetallats mit P₄ synthetisiert wurde.^[2a]

Neutrale Eisenpolyphosphide sind durch die Umsetzung von weißem Phosphor mit Eisencarbonylen zugänglich.^[1,3,4] Die Reaktionen erfordern allerdings eine thermische oder photolytische Aktivierung und sind in der Regel recht unselektiv. Anionische Polyphosphido-Eisenkomplexe waren bis in allerjüngste Zeit nicht beschrieben.^[5] Vor kurzem berichteten wir über die Synthese des Naphthalinkomplexes $[\text{K}([\text{18}-\text{Krone}-6])\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)]$ (**1**, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) und dessen Umsetzungen mit Alkinen. Verbindung **1** fungiert bei dieser Reaktion als Syntheseäquivalent für das Cp*Fe⁻-Anion.^[6] Wir konnten nun auch zeigen, dass die Umsetzung von **1** mit P₄ den Zugang zu präzedenzlosen anionischen Eisenpolyphosphiden ermöglicht.

Die Reaktion von **1** mit P₄ im Verhältnis 1:1 in THF (Schema 1) ergab eine dunkelbraune Suspension, die entsprechend der ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchung (Abbildung S1) Verbindungen mit unterschiedlichen Phosphorbausteinen enthielt.^[7] Ähnliche Gemische wurden auch bei Variation des Reaktantenverhältnisses und der Reaktionsbedingungen erhalten. Die eindeutige Identifizierung aller Komponenten in der Reaktionslösung erwies sich aufgrund der sehr ähnlichen Löslichkeiten als nicht trivial. Die



Schema 1. Synthese der neuen Polyphosphide **2** und **K3**.

Verbindungen $[\{\text{K}([\text{18}-\text{Krone}-6])\}_2\text{Cp}^*\text{FeP}_7]$ (**2**) und $[\text{K}([\text{18}-\text{Krone}-6])\text{thf}_2][\text{Cp}^*\text{Fe}_3(\text{P}_3)_2]$ (**K3**) konnten jedoch durch fraktionierte Kristallisation als zwei Hauptprodukte isoliert und durch Röntgenkristallstrukturanalysen und ³¹P-NMR-Spektren charakterisiert werden.

Die Molekülstruktur von Komplex **2** im Festkörper (Abbildung 1) zeigt ein (Cp*FeP₇)²⁻-Dianion, das ein P₇-Gerüst mit einer norbornadienartigen Struktur aufweist.^[5,8,9] Vier Phosphoratome sind an Eisen gebunden [Fe-P4, P5, P6, P7 2.319(1)–2.332(1) Å]. Diese P-Atome weisen vergleichsweise kurze P-P-Bindungen auf [P4-P5 2.132(2); P6-P7 2.130(1) Å], was auf partiellen Doppelbindungscharakter hinweist. Ähnliche kurze P-P-Bindungen wurden in Diphosphenkomplexen von Eisen beobachtet.^[10] Das apikale Phosphoratom P1 zeigt ebenfalls verhältnismäßig kurze P-P-Bindungen [P1-P2 2.138(2); P1-P3 2.131(2) Å]. Dieser Befund kann durch die Delokalisierung der negativen Ladung an P1 erklärt werden, wie sie auch bei anderen anionischen Polyphosphiden bereits diskutiert wurde.^[11] Die restlichen P-P-Bindungslängen [P2-P4, P2-P6, P3-P5, P3-P7 2.233(2)–2.251(1) Å] liegen im Bereich normaler Einfachbindungen.^[12]

Ein ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **2** zeigt in Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur ein AA'A''MM'X-Spinsystem (Abbildung 2). Die an Eisen koordinierten

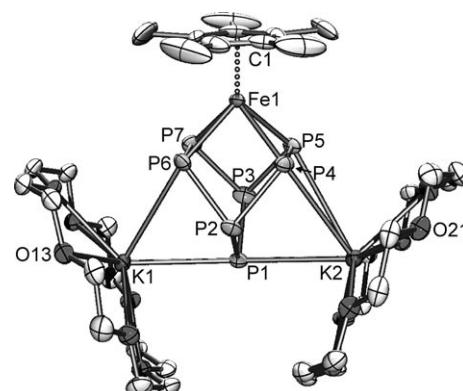


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Festkörper. Die Schwingungselipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt; die H-Atome und ein THF-Lösungsmittelmolekül im Kristallgitter sind nicht abgebildet.

[*] Dipl.-Chem. E.-M. Schnöckelborg, Dr. J. J. Weigand, Prof. Dr. R. Wolf^[†]
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Universität Münster
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-6660
E-Mail: r.wolf@uni-muenster.de
Homepage: http://www.uni-muenster.de/Chemie.ac/forschung/AK_Wolf.html

[†] Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie
Universität Regensburg, 93040 Regensburg (Deutschland)

[**] Wir danken Prof. Dr. T. F. Fässler für hilfreiche Diskussionen und Prof. Dr. W. Uhl für seine großzügige Unterstützung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der DFG und Phosinet (COST action CM0802) unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201101038> zu finden.

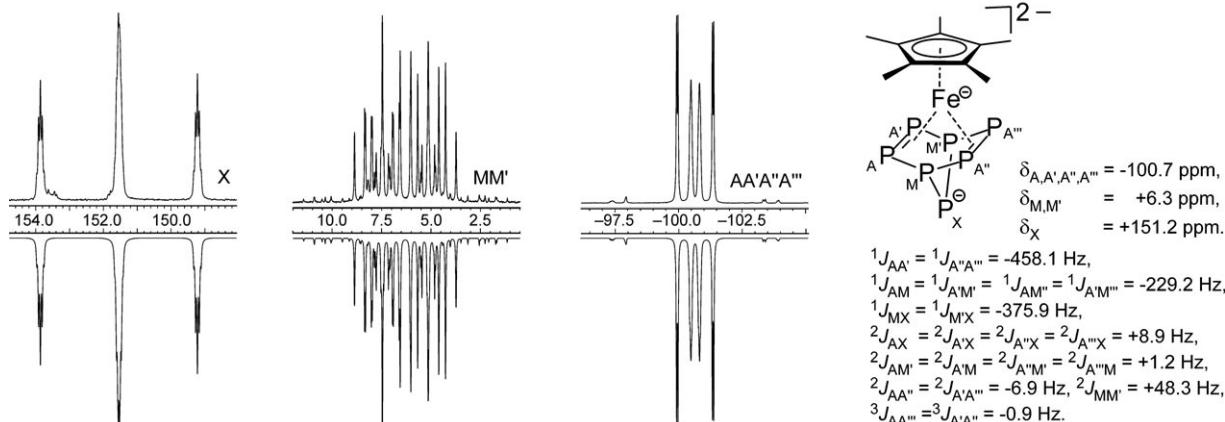


Abbildung 2. Experimentell gemessenes (oben) und simuliertes $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) von **2** in $[\text{D}_8]\text{THF}/[\text{D}_7]\text{DMF}$ (2:1).

Phosphoratome P4, P5, P6 und P7 bilden den A-Teil des Spektrums bei $\delta = -100.7$ ppm. Die verbrückenden Atom P2 und P3 ergeben den M-Teil ($\delta = +6.3$ ppm) und das apikale Phosphoratom P1 den X-Teil bei $\delta = +151.2$ ppm.^[13] Auffällig ist die $^1\text{J}_{\text{P},\text{P}}$ -Kopplung von $\delta = -458.1$ Hz zwischen P4 und P5 sowie P6 und P7. Solche betragsmäßig großen Kopplungen werden üblicherweise bei Diphosphenkplexen beobachtet.^[10,14] Der Befund ist damit im Einklang mit der vorgeschlagenen norbornadienartigen Struktur (Abbildung 2), bei der die P4-P5- und P6-P7-Bindungen partiellen Doppelbindungscharakter aufweisen sollten.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **K3** sowie der THF-freien Verbindung $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{Cp}^*\text{Fe})_3(\text{P}_3)_2]$ (**K3**–2 THF) wurden aus THF/n-Hexan (**K3**) bzw. THF/Toluol (**K3**–2 THF) erhalten. Die Struktur von **K3** zeigt das $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3(\text{P}_3)_2]^-$ -Anion **3**⁻ (Abbildung 3) und zwei vom Anion getrennte $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2]^+$ -Kationen, die sich jeweils auf einem kristallographischen Inversionszentrum befinden.^[8] In der Ionenkontaktstruktur **K3**–2 THF (Abbildung S2) koordiniert das gleiche Anion über einen *cyclo-P₃*-Liganden an das $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Kation [K1-P1 3.929(2), K1-P2 3.615(2), K1-P3 3.777(2) Å].

Die Strukturparameter des Anions **3**⁻ sind in beiden Fällen nahezu identisch, sodass im Folgenden nur diejenigen von **K3** diskutiert werden.

Zwei *P₃*-Ringe bilden im Anion ein trigonales Prisma [P1-P4, P2-P5, P3-P6 2.578(3)–2.693(3) Å], dessen Rechtecksflächen von Cp^*Fe -Einheiten überdacht werden. Die regelmäßige Struktur des Fe_3P_6 -Kerns erinnert an D_{3h} -symmetrische Zintl-Ionen wie Ge_9^{2-} , Sn_9^{3-} und Bi_9^{5+} .^[15] Die P-P-Bindungen innerhalb der *P₃*-Einheiten [2.306(2)–2.364(3) Å] sind signifikant länger als die P-P-Bindungen in $\text{M}(\text{cyclo-P}_3)$ -Komplexen, die typischerweise im Bereich von 2.09–2.22 Å liegen.^[1a] Eisen-Eisen-Abstände von 3.599(2)–3.646(2) Å sprechen gegen das Vorliegen von direkten Metall-Metall-Bindungen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **K3** zeigt ein Singulett bei $\delta = +105.2$ ppm ($[\text{D}_8]\text{THF}$). Die ungewöhnliche Tieffeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals resultiert aus der speziellen Bindungsumgebung der Phosphoratome, wohingegen für einkernige $\text{M}(\text{cyclo-P}_3)$ -Komplexe typischerweise Resonanzen bei hohem Feld ($\delta < -130$ ppm) beobachtet werden.^[1,16]

Um die Bindungsverhältnisse im Clusteranion **3**⁻ zu analysieren, haben wir RI-DFT-Rechnungen mit dem Programm TURBOMOLE durchgeführt.^[7,17–20] Die Geometrieeoptimierung auf dem BP86/def2-TZVP-Niveau ergab eine gute Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Struktur. Eine Roby-Davison-Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse gibt Einblick in die Bindungsverhältnisse von **3**⁻.^[21] Die bei dieser Analyse berechneten „shared electron numbers“ (SENs) sind ein Maß für den kovalenten Bindungscharakter im Cluster. Für die P-P-Bindungen der *P₃*-Ringe wurden SEN(P-P)-Werte von 0.90–0.93 berechnet. Diese Werte korrelieren mit den ungewöhnlich großen P-P-Abständen innerhalb der Ringe.^[22] Die SEN(P-P)-Werte für die P-Atome verschiedener *P₃*-Ringe [SEN(P1-P4) = 0.52; SEN(P2-P5) = 0.52; SEN(P3-P6) = 0.54] sind ebenfalls recht signifikant. Die berechneten Werte deuten darauf hin, dass trotz des vergleichsweise großen Abstands eine schwach bindende, kovalente Wechselwirkung zwischen den *P₃*-Ringen besteht. Interessanterweise zeigen die zwei *cyclo-P₃*-Liganden auch beträchtliche Drei-Zentren-SEN(P-P-P)-Werte [SEN(P1-P2-P3) = 0.29; SEN(P4-P5-P6) = 0.29]. P-P-Drei-Zentren-Bindungen liefern somit einen signifikanten

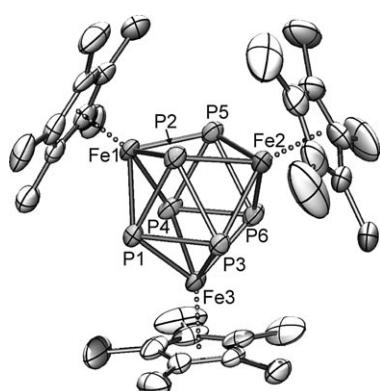


Abbildung 3. Molekülstruktur des $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3(\text{P}_3)_2]^-$ -Anions **3**⁻ in **K3**. Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt; die H-Atome und die $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{THF})_2]^+$ -Kationen sind nicht abgebildet.

Beitrag zur Bindung im Cluster. Die besagten Drei-Zentren-Bindungen sind auch in den, in Abbildung 4 dargestellten, lokalisierten Molekülorbitalen (LMOs) erkennbar, welche die einzigen LMOs mit P-P-Bindungscharakter sind. P-Fe-P-Drei-Zentren-Bindungen spielen hingegen nur eine untergeordnete Rolle [SEN(P-Fe-P) 0.10–0.16].

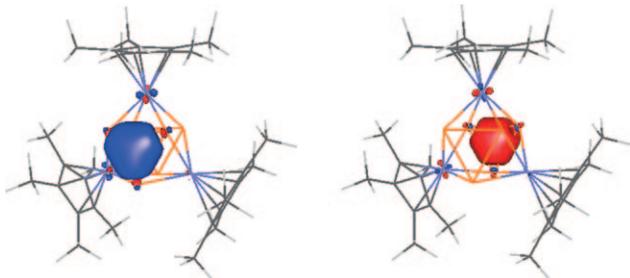


Abbildung 4. LMOs mit P-P-Bindungscharakter im $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3(\text{P}_3)_2]^-$ -Anion von $\mathbf{3}^-$.

Über eine völlig andere Route gelang Fenske und Mitarbeitern die Synthese des $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3(\text{P}_3)_2]^{+}$ -Kations $\mathbf{3}^+$, dessen Molekülstruktur in dem Salz $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3(\text{P}_3)_2][\text{FeCl}_3(\text{thf})]$ bestimmt wurde.^[23] Das Kation $\mathbf{3}^+$ weist die gleiche Konnektivität auf wie das Anion $\mathbf{3}^-$, allerdings zeigt ein genauerer Vergleich der beiden Strukturen signifikante Unterschiede (Abbildung 5). Während im Anion $\mathbf{3}^-$ recht gleichmäßige Fe-

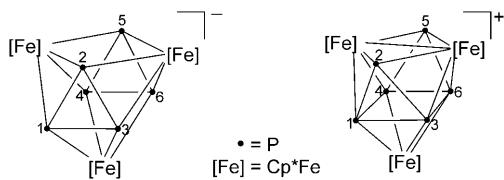


Abbildung 5. Schematische Darstellung der Strukturen von $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3(\text{P}_3)_2]^-$ ($\mathbf{3}^-$, links) und $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3(\text{P}_3)_2]^{+}$ ($\mathbf{3}^+$, rechts).

Fe- und P-P-Abstände vorliegen, ist der Fe_3P_6 -Kern des Kations $\mathbf{3}^+$ stark verzerrt. So weist die Struktur von $\mathbf{3}^+$ einen kurzen Fe-Fe-Kontakt (2.77 Å) und zwei wesentlich größere Fe-Fe-Abstände auf (3.67 und 3.68 Å). Zudem weichen die P-P-Abstände zwischen den P_3 -Ringen deutlich voneinander ab (P1-P4 2.48 Å; P2-P5 4.11 Å; P3-P6 2.41 Å). Die P-P-Bindungen innerhalb der P_3 -Ringe (P1-P2 2.268 Å; P1-P3 2.393 Å; P2-P3 2.272 Å) divergieren ebenfalls stärker als im Anion $\mathbf{3}^-$.

Die Populationsanalyse des auf dem BP86/def2-TZVP-Niveau optimierten Kations $\mathbf{3}^+$ bestätigt das Vorliegen einer Eisen-Eisen-Bindung im Cluster [SEN(Fe-Fe) = 0.25]. Wie das Anion $\mathbf{3}$ zeigt auch das Kation signifikante SEN(P-P-P)-Werte (SEN(P1-P2-P3) = 0.27, SEN(P4-P5-P6) = 0.27), die für das Vorliegen von Drei-Zentren-Bindungen sprechen. Die Zwei-Zentren-SEN(P-P)-Werte innerhalb der P_3 -Ringe liegen im Bereich von 0.82–0.99. Die Populationsanalyse ergab zudem SEN(P-P)-Werte zwischen den P_3 -Ringen von SEN(P1-P4) = 0.68, SEN(P3-P6) = 0.67 sowie SEN(P2-P5) =

0.06. Die ersten beiden Werte verweisen auf die Bildung von stärker lokalisierten P-P-Bindungen zwischen P1 und P4 sowie P3 und P6 als im Anion $\mathbf{3}^-$.

Die Reaktion der Cp^*Fe^- -Quelle **1** mit weißem Phosphor führt unter milden Bedingungen zu bemerkenswerten anionischen Polyphosphidokomplexen, die sowohl die Aggregation von P_4 zum P_7 -Käfig (in **2**) als auch den Abbau zu *cyclo*- P_3 -Einheiten (in **K3**) zeigen. Diese Arbeit unterstreicht damit das beträchtliche und bisher wenig genutzte Synthesepotenzial niedervalenter, anionischer Polyarenkomplexe, das neue Perspektiven für die Aktivierung und Funktionalisierung von weißem Phosphor unter Verwendung anionischer Synthone eröffnet. Laufende Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe zielen dabei zunächst auf die Steigerung der Selektivität der Reaktion und die Untersuchung der Reaktionseigenschaften weiterer anionischer Metallate.

Experimentelles

Synthese von **2 und **K3**:** Eine Lösung von **1** (2.983 g, 4.0 mmol) in THF (80 mL) wurde bei -78°C zu einer Suspension von P_4 (0.494 g, 4.0 mmol) in THF (40 mL) getropft und unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die dunkelbraune Mischung wurde filtriert und auf 30 mL eingeengt. Nach wenigen Tagen bildeten sich braune Kristalle von **2** (0.187 g, 0.172 mmol, 8 % bezüglich der eingesetzten Menge P_4), die noch ein THF-Solvatmolekül pro Formeleinheit enthalten. $^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}/[\text{D}_7]\text{DMF}$ 2:1, 300 K): δ = 1.6 (br, 15H, Cp^*); 3.7 ppm (br s, 24H, 18-Krone-6). $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (81.01 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}/[\text{D}_7]\text{DMF}$ 2:1, 300 K): AA'A''A'''MM'X-Spinsystem, siehe Abbildung 2.

Die Mutterlauge der Kristalle von **2** wurde auf 15 mL eingeengt und mit 15 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen bildeten sich bei Raumtemperatur dunkelbraune Kristalle von **3** (1.093 g, 0.906 mmol, 34 % bezüglich der eingesetzten Menge P_4). $^1\text{H-NMR}$ (400.03 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 300 K): δ = 1.7 (br, 45H, Cp^* von **3**); 3.7 ppm (br s, 24H, [18]Krone-6). $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (161.94 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 300 K): δ = 105.2 ppm (s, 6P). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Kristalle von **K3** zeigte noch geringfügige Verunreinigungen, die sich durch weitere fraktionierte Kristallisation nicht mehr abtrennen ließen. Bei der Umkristallisation aus THF und Toluol (1:1) erhielten wir wenige Kristalle der THF-freien Verbindung **K3**–2THF, deren Molekülstruktur das gleiche $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3(\text{P}_3)_2]^-$ -Anion $\mathbf{3}^-$ wie **K3** und das $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]^{+}$ -Kation aufweist (Abbildung S2). Weitere Details der Synthese und Charakterisierung von **2** und **K3** sowie der Kristallstruktur von **K3**–2THF finden sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 10. Februar 2011
Online veröffentlicht am 6. Juni 2011

Stichwörter: Anionen · Eisen · P_4 -Aktivierung · Phosphor · Polyphosphide

- [1] Übersichtsartikel: a) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164–4177; b) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235; c) J. S. Figueroa, C. C. Cummins, *Dalton Trans.* **2006**, 2161–2168; d) M. Peruzzini, L. Gonsalvi, A. Romerosa, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1038–1047; e) M. Peruzzini, R. Abdreimova, Y. Budnikova, A. Romerosa, O. J. Scherer, H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4319–4331; f) M. Ehses, A. Romerosa, M. Peruzzini, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *220*, 107–140; g) O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751–762.

- [2] Anionische Polyphosphidokomplexe, die unter Verwendung von P_4 als Ausgangsmaterial synthetisiert wurden: a) E. Urnėžius, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. von R. Schleyer, *Science* **2002**, 295, 832–834; b) J. S. Figueroa, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13916–13917; c) W. W. Seidel, O. T. Summerscales, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 121–123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 115–117; d) B. M. Cossairt, M.-C. Diawara, C. C. Cummins, *Science* **2009**, 323, 602.
- [3] a) O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 59; b) O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 935–938; c) M. E. Barr, B. R. Adams, R. R. Weller, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3052–3060; d) M. Scheer, M. Dargatz, K. Schenzel, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 435, 123–132; e) M. Detzel, T. Mohr, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1142–1144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1110–1112; f) O. J. Scherer, G. Kemény, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1145–1148; g) M. Detzel, G. Friedrich, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1454–1456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1321–1323; h) O. J. Scherer, G. Schwarz, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 951–957; i) G. Friedrich, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1478–1486; j) O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, 17, 4110–4112; k) M. Scheer, S. Ding, O. J. Scherer, M. Sierka, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3821–3825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3755–3758.
- [4] Komplexe wie $[Cp^*Fe(P_5)]$ finden Verwendung bei der Synthese supramolekularer „Nano-Bälle“: J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, 300, 781–783.
- [5] Synthese von $[Fe(HP_7)_2]^{2-}$ durch die Reaktion von K_3P_7 mit $FeCl_2$ und $[NH_4]_4[BPh_4]$: C. M. Knapp, J. S. Large, N. H. Rees, J. M. Goicoechea, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4111–4113.
- [6] R. Wolf, E.-M. Schnöckelborg, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2832–2834.
- [7] Siehe die Hintergrundinformationen.
- [8] Die Kristalldaten von **2** und **K3** wurden mit einem Bruker-APEXII-Diffraktometer mit rotierender Anode (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Datensammlung für **K3**–2THF erfolgte mit einem Bruker-SMART6000-Diffraktometer mit rotierender Anode (Goebel-Spiegel, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-97) gelöst und mit SHELXL-97 gegen F^2 von allen Reflexen verfeinert.^[24] Die Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Verfeinerung der Wasserstoffatome erfolgte auf berechneten Lagen mit einem Reitermodell. **2**: $[(K([18]Krone-6)_2)_2(Cp^*FeP_7)]\text{-THF}$, $C_{38}H_{71}FeK_2O_{12}P_7$, $M = 1086.79$; dunkelbraunes Bruchstück, $0.09 \times 0.05 \times 0.02 \text{ mm}^3$; triklin, $P\bar{1}$; $a = 13.1465(10)$, $b = 13.2719(10)$, $c = 16.4907(10) \text{ \AA}$; $\alpha = 97.9360(12)$, $\beta = 104.6450(10)$, $\gamma = 104.4960(10)^\circ$; $V = 2632.2(3) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.371 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 0.711 \text{ mm}^{-1}$. 11603 unabhängige Daten ($R_{\text{int.}} = 0.0364$). 555 Parameter wurden ohne Restraints verfeinert. $R1/wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]: 0.0526/0.1245, $R1/wR2$ (alle Refl.): 0.0821/0.1388. Die Restelektronendichte lag zwischen 0.983 und $-0.723 \text{ e \AA}^{-3}$. **K3**: $[K([18]Krone-6)(thf)_2][Cp^*Fe)_3(P_3)_2]$, $C_{50}H_{85}Fe_3KO_8P_6$, $M = 1206.65$; dunkelbraune Nadel, $0.11 \times 0.05 \times 0.03 \text{ mm}^3$; monoklin, $C2/c$; $a = 43.217(3)$, $b = 17.4310(12)$, $c = 15.7036(10) \text{ \AA}$; $\beta = 90.5870(10)^\circ$, $V = 11829.1(13) \text{ \AA}^3$; $Z = 8$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.355 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 1.006 \text{ mm}^{-1}$. 13043 unabhängige Daten ($R_{\text{int.}} = 0.0663$). 605 Parameter wurden mit 164 Restraints verfeinert. $R1/wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]: 0.1023/0.2466, $R1/wR2$ (alle Refl.): 0.1117, 0.2509. Die Restelektronendichte lag zwischen 1.103 und $-1.227 \text{ e \AA}^{-3}$. In der Kristallstruktur von **3** sind die Kronenether- und THF-Moleküle der beiden kristallographisch unabhängigen [K([18]Krone-6)(thf)₂]⁺-Kationen stark fehlgeordnet. Die von der Fehlordnung betroffenen Atome wurden über Splitlagen mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Aufgrund der Fehlordnung resultierten moderate Güteparameter für die Struktur. **K3**–2THF: $C_{42}H_{69}Fe_3KO_8P_6 \cdot 0.5C_7H_8$, $M = 1108.51$; dunkelbraunes Plättchen, $0.07 \times 0.06 \times 0.01 \text{ mm}^3$; monoklin, $P2_1/n$; $a = 12.1372(2)$, $b = 21.1348(5)$, $c = 20.9586(4) \text{ \AA}$; $\beta = 102.540(2)^\circ$; $V = 5247.99(18) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.403 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 9.348 \text{ mm}^{-1}$. 8789 unabhängige Daten ($R_{\text{int.}} = 0.0683$). 529 Parameter wurden mit 38 Restraints verfeinert. $R1/wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]: 0.0516/0.1418, $R1/wR2$ (alle Refl.): 0.0834, 0.1655. Die Restelektronendichte lag zwischen 0.808 und $-0.585 \text{ e \AA}^{-3}$. Vier fehlgeordnete Kohlenstoffatome und zwei fehlgeordnete Sauerstoffatome von [18]Krone-6 wurden über Splitlagen mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Struktur enthielt zudem ein auf einem Inversionszentrum stark fehlgeordnetes Toluol-Solvatmolekül, das nicht zufriedenstellend verfeinert werden konnte. Die mit diesem Solvatmolekül assoziierte Elektronendichte wurde daher mit dem Programm SQUEEZE entfernt (111 Elektronen pro Elementarzelle in einem Hohlraum von 374.8 \AA^3).^[25] CCDC-811597, -811598 und -812447 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 erhältlich.
- [9] Die Komplexe $[P_7M(CO)_3]^{3-}$ ($M = Cr$, Mo, W) und $[P_7Ni(CO)]^{3-}$ mit Heptaphosphoranbornadien-Einheit wurden durch Umsetzungen von K_3P_7 mit Metallcarbonylen erhalten: a) S. Charles, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8077–8086; b) S. Charles, J. C. Fettinger, S. G. Bott, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4713–4714.
- [10] R. Mathieu, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, S. Attall, M. Sanchez, *Organometallics* **1986**, 5, 1914–1916.
- [11] H.-G. von Schnerring, W. Höngle, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243–273.
- [12] R. Blom, A. Haaland, *J. Mol. Struct.* **1985**, 128, 21.
- [13] ^{31}P -NMR-Verschiebungen und $J_{\text{P-P}}$ -Kopplungskonstanten wurden durch Simulation bestimmt. P. H. M. Budzelaar, *gNMR for Windows, version 5.0.6.0*; IvorySoft: Budzelaar, **2006**.
- [14] A. Schisler, U. Huniar, P. Lönnecke, R. Ahlrichs, E. Hey-Hawkins, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4345–4348; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4217–4219.
- [15] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383–397.
- [16] N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9524–9535.
- [17] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305; b) D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123–141.
- [18] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824.
- [19] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9136–9148.
- [20] 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.
- [21] R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, 42, 33–45.
- [22] Für das optimierte P_4 -Molekül erhielten wir auf dem BP86/def2-TZVP-Niveau $\text{SEN}(P-P) = 1.14$.
- [23] R. Ahlrichs, D. Fenske, K. Fromm, H. Krautscheid, U. Krautscheid, O. Treutler, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 238–244.
- [24] a) *SHELXTL-Plus*, REL. 4.1; Siemens Analytical X-RAY Instruments Inc.: Madison, WI, **1990**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL* 97, Programm zur Strukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**; c) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112–122.
- [25] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7–13.