

Polyphosphide

Gemischte Lanthanoid-Eisen-Tripeldeckerkomplexe mit einem *cyclo-P₅*-Baustein**

Tianshu Li, Jelena Wiecko, Nikolay A. Pushkarevsky, Michael T. Gamer, Ralf Köppe, Sergey N. Konchenko, Manfred Scheer und Peter W. Roesky*

In memoriam Oskar Glemser (1911–2005)

Tripel- und Multidecker-Sandwichkomplexe haben dank ihrer einzigartigen elektronischen und magnetischen Eigenschaften in den letzten Jahrzehnten große Aufmerksamkeit erfahren. Die organischen Liganden zwischen den Metallatomen erleichtern eine intermetallische elektronische Kommunikation. Aus diesem Grund sind solche Verbindungen interessant für die molekulare Elektronik.^[1] In diesem Zusammenhang wurde eine große Zahl von eindimensionalen metallorganischen Sandwich-Moleküldrähten (sandwich molecular wires) untersucht. So repräsentieren z. B. die metallorganischen mehrschichtigen Vanadium-Aren-Komplexe $[V_n(Ar)_m]$, die im Molekularstrahl durch Laserverdampfung erzeugt werden können, eine Klasse von eindimensionalen molekularen Magneten.^[2] Ferrocen-Moleküldrähte wurden in der Gasphase synthetisiert und massenspektrometrisch charakterisiert.^[3] Rechnungen zufolge zeigen diese Verbindungen halbmagnetische Eigenschaften und eine 100 % negative Spinpolarisation nahe dem Fermi-Niveau im Grundzustand.^[4] Studien über verwandte metallorganische Tripel- und Multidecker-Sandwichkomplexe der f-Elemente (Lanthanoide oder Actinoide) in kondensierter Phase sind dagegen wesentlich seltener als derartige Untersuchungen in der Gasphase und wurden hauptsächlich mit dem Cyclooctatetraenliganden und seinen Derivaten durchgeführt.^[5] Der einzige Seltenerdmetall-Tripeldeckerkomplex mit Heterocyclen ist der 1,3,5-Triphosphabenzolkomplex von niedervalentem Scandium, $[(\eta^5-P_3C_2tBu_2)Sc]_2-(\mu-\eta^6:\eta^6-P_3C_3tBu_3)]$, der durch Cokondensation von Scandium, das

durch einen Elektronenstrahl verdampft wurde, mit einem Überschuss des Phosphaalkins $tBuC\equiv P$ synthetisiert wurde.^[6] Neben metallorganischen Verbindungen wurden Tripel- und Multidecker-Sandwichkomplexe der 4f-Elemente, die auf „Salen“-artigen Schiff-Basen-Liganden,^[7] Phthalocyaninen oder Porphyrinen beruhen, eingehend erforscht, da sie regelbare spektroskopische, elektronische sowie Redox Eigenschaften und verschiedene Stufen intramolekularer π - π -Wechselwirkungen aufweisen.^[8] Trotz dieser vielversprechenden physikalischen Eigenschaften sind die Untersuchungen von Tripel- und Multidecker-Sandwichkomplexen der 4f-Elemente wegen der eingeschränkten Auswahl an Liganden, die bisher an die Metallzentren koordiniert werden konnten, nicht weit fortgeschritten. Auf Grundlage dieser Überlegungen stellen wir hier gemischte d/f-Metall-Tripeldeckerkomplexe mit einem rein anorganischen Mitteldeck auf Phosphorbasis vor.

Anders als in der d-Blockchemie, wo rein anorganische Ringsysteme von Elementen der Gruppe 15, wie P_5 und P_6 ,^[9] As_5 ^[9c] und Sb_5 ,^[10] etabliert sind, gibt es noch keine analogen Verbindungen der f-Elemente mit diesen Liganden. Kürzlich wurde jedoch gezeigt, dass Seltenerdmetalle hochreaktive Hauptgruppenspezies wie N_2^{3-} stabilisieren können.^[11] Während einige Verbindungen der schweren Elemente der Gruppe 15 mit den Lanthanoiden, z. B. Phosphanide ($Ln-PR_2$),^[12] Arsanide ($Ln-AsR_2$),^[12d,13] Stibanide ($Ln-Sb_3$)^[14] und Bismutide ($Ln-Bi-Bi-Ln$),^[15] bekannt sind, wurde das erste molekulare Polyphosphid eines Seltenerdelements, $[(Cp^*Sm)_4P_8]$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$), erst 2009 synthetisiert.^[16] Die Struktur dieses außergewöhnlichen Komplexes besteht aus einer Realgar-artigen P_8^{4-} -Einheit, die von vier Samaroenmolekülen umschlossen ist. Da kein Tripeldecker-Sandwichkomplex der Seltenerdelemente mit einem metallverbrückenden Polyphosphidmitteldeck bekannt ist, konzentrierten wir unsere Forschungen auf den *cyclo-P₅*-Liganden. Struktur und Eigenschaften dieses Liganden ähneln sehr denen des bekannten Cyclopentadienylliganden (Schema 1). Beide weisen vielfältige Koordinationsmöglichkeiten auf. Die Koordination des *cyclo-P₅*-Liganden an ein Eisen(II)-Zentrum wurde von Scherer und Brück entdeckt.^[9a] Die Struk-

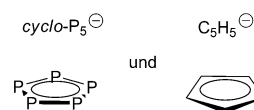
[*] Dr. T. Li, Dr. J. Wiecko, Dr. M. T. Gamer, Dr. R. Köppe, Prof. Dr. P. W. Roesky
Institut für Anorganische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Engesserstraße 15, Geb. 30.45, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: roesky@kit.edu

Dr. N. A. Pushkarevsky, Prof. S. N. Konchenko
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS
Novosibirsk (Russland)

Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie
Universität Regensburg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Russian Foundation for Basic Research (RFBR) und der Landesstiftung Baden-Württemberg GmbH unterstützt. Wir danken Dr. Yanhua Lan für magnetische Messungen und Sibylle Schneider für Unterstützung bei den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen.

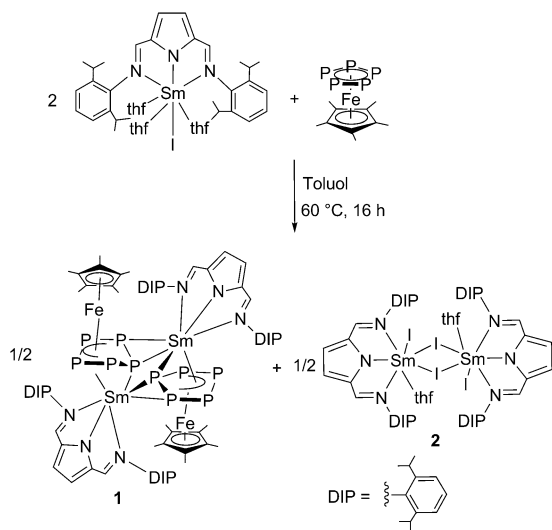
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201102748> zu finden.



Schema 1. Vergleich des *cyclo-P₅*- mit dem Cyclopentadienylliganden.

tur,^[17] die Koordinations- sowie die Redoxeigenschaften von Pentaphosphaferrocen, $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$, wurden intensiv erforscht. Die elektrochemischen Studien von Geiger und Winter^[18] lassen darauf schließen, dass die Redoxeigenschaften von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ denen des Ferrocens bezüglich Ein-Elektronen-Oxidationsschritten oder -Reduktionsschritten ähnlich sind. $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ ist ein interessanter Ligand, da eines oder mehrere der freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen für die Koordination zu weiteren Metall-Ligand-Fragmenten zur Verfügung stehen. Dabei können z. B. sphärische Moleküle gebildet werden,^[19] oder das aromatische π -Elektronensystem kann an eine zweite Metalleinheit koordinieren.^[20] Bisher sind einige Beispiele von Übergangsmetall-Tripeldeckerkomplexen mit η^5 -koordinierendem, verbrückendem *cyclo*- P_5 -Baustein hergestellt worden, in denen die *cyclo*- P_5 -Einheit ihre pentagonal-planare Anordnung auch unter drastischen Reaktionsbedingungen beibehält.^[9b,21] Nach unserem Wissensstand sind weder Seltenerdmetall-*cyclo*- P_5 -Komplexe noch polyphosphidverbrückte 4f/3d-Metall-Tripeldeckerkomplexe bekannt.

Die Reaktion des Samarium(II)-Komplexes $[(\text{DIP}_2\text{pyr})\text{SmI}(\text{thf})_3]$ ^[22] (DIP_2pyr = 2,5-Bis[*N*-(2,6-diisopropylphenyl)iminomethyl]pyrrolyl) mit $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ in Toluol bei erhöhter Temperatur führte zu einem 1:1-Gemisch aus dem ersten 3d/4f-*cyclo*- P_5 -Sandwichkomplex $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5\text{Sm}(\text{DIP}_2\text{pyr})]_2$ (**1**) und dem dimeren Produkt $[(\text{DIP}_2\text{pyr})\text{SmI}_2(\text{thf})]_2$ (**2**; Schema 2). Bei dieser Reaktion



Schema 2. Synthese von **1** und **2**. Die Bindungssituation ist vereinfacht dargestellt.

wirken zwei Äquivalente der Ausgangsverbindung $[(\text{DIP}_2\text{pyr})\text{SmI}(\text{thf})_3]$ jeweils als Ein-Elektronen-Reduktionsmittel. Eines der daraus entstandenen Samarium(III)-Ionen koordiniert an die *cyclo*- P_5 -Einheit in **1**, während das andere Komplex **2** bildet. Bei dieser Redoxreaktion wurde ein Iodatom von einem Samariumatom auf das andere übertragen. Dies führt dazu, dass die $\{(\text{DIP}_2\text{pyr})\text{Sm}\}$ -Untereinheit in **1**, die an den *cyclo*- P_5 -Liganden koordiniert, keine Iodatome mehr trägt. **1** und **2** lagen als Kristallgemisch vor und

konnten manuell mithilfe eines Mikroskops getrennt werden, um anschließend mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert zu werden (Abbildung 1 und Abbildung S1 der Hintergrundinformationen).

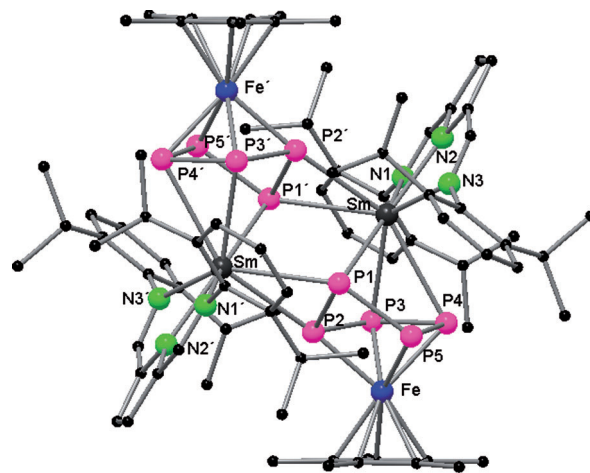
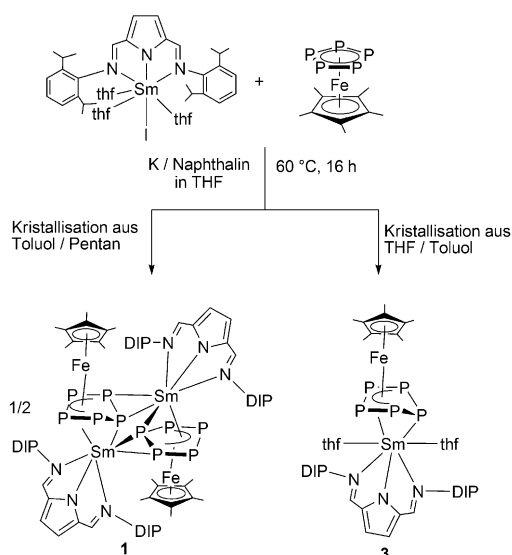


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Festkörper. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P2 2.2043(10), P1-P5 2.1859(9), P2-P3 2.2158(10), P3-P4 2.1706(10), P4-P5 2.2216(11), Sm-P1 2.8658(8), Sm-P2 3.3803(7), Sm-P3 2.9643(7), Sm-P4 3.0184(7), Sm'-P1 2.9920(7), Sm'-P2 2.8933(7), Sm-N1 2.876(2), Sm-N2 2.338(2), Sm-N3 2.693(2), Fe-P2 2.2230(7), Fe-P3 2.3165(8), Fe-P4 2.3162(8), Fe-P5 2.2667(8); P1-P2-P3 110.39(4), P2-P3-P4 97.15(4), P3-P4-P5 100.33(4), P4-P5-P1 108.14(4), P5-P1-P2 80.79(3).

Die Komplexe **1** und **2** wurden anschließend unabhängig voneinander synthetisiert, um einerseits den Syntheseweg zu erforschen und andererseits analytisch reine Produkte zu erhalten. **2** wurde durch die Reaktion von SmI_3 mit $(\text{DIP}_2\text{pyr})\text{K}$ in THF synthetisiert. **1** konnte durch die Reaktion von nur einem Äquivalent $[(\text{DIP}_2\text{pyr})\text{SmI}(\text{thf})_3]$ mit $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ in Gegenwart von Kalium/Naphthalin in THF bei erhöhter Temperatur ebenfalls hergestellt werden (Schema 3). Kalium/Naphthalin fungierte hierbei als Reduktionsmittel und Iodabfangreagens. Einkristalle der dimeren Verbindung **1** konnten durch Umkristallisation aus Toluol und Pentan erhalten werden. Umkristallisation aus THF und Toluol hingegen führte zum neuen monomeren Samarium/Eisen-*cyclo*- P_5 -Komplex $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5\text{Sm}(\text{DIP}_2\text{pyr})(\text{thf})_2]$ (**3**; Schema 3). In **3** koordinieren zusätzlich zwei THF-Moleküle an das Samariumatom und blockieren so die freien Koordinationsstellen. Damit wird die Bildung des dimeren Komplexes **1** verhindert. **3** ist durch Umkristallisation leichter zugänglich als **1** und entsteht sogar manchmal bei der Umkristallisation aus Toluol/Pentan, womit **3** das bevorzugte und wahrscheinlichere Produkt ist. Obwohl wir **1** auf zwei voneinander unabhängigen Reaktionswegen erhalten haben und vollständig charakterisieren konnten, betrachten wir diese Verbindung als schlecht reproduzierbar.

Um den vorgeschlagenen Bildungsweg von **1** und **3** zu bestätigen, wurden die formalen Oxidationszahlen der Samariumatome mithilfe magnetischer Messungen [superconducting quantum interference device (SQUID)] sowie mit



Scheme 3. Synthese von **1** und **3**. Die Bindungssituation ist vereinfacht dargestellt.

Nahinfrarot(NIR-)Spektroskopie bestimmt. Die geringe paramagnetische Suszeptibilität $\chi_M(290\text{ K}) = 3649 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und das magnetische Moment $\mu_{\text{eff}}(\mu_B) = 2.91$ der beiden Samariumatome in **1** belegen klar das Vorliegen der Oxidationszahl +III. Die Werte für die paramagnetische Suszeptibilität $\chi_M(290\text{ K}) = 1232 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und das magnetische Moment $\mu_{\text{eff}}(\mu_B) = 1.69$ von **3** stimmen mit Literaturwerten von Samarium(III)-Verbindungen gut überein.^[23] Sogar bei einer starken Absorption im sichtbaren Bereich zeigen Samarium(III)-Komplexe ein charakteristisches Absorptionsmuster im NIR-Spektrum.^[24] Die von uns erhaltenen Spektren zu **1–3** enthalten spektrale Muster, wie sie beispielsweise auch in den Systemen $\text{Sm}^{3+}/\text{POCl}_3/\text{ZrCl}_4$ ^[25] und $\text{Sm}^{3+}/\text{SeOCl}_2/\text{SnCl}_4$ gefunden wurden.^[26]

Die Komplexe **1–3** wurden mithilfe analytischer und spektroskopischer Methoden charakterisiert. Die Strukturen im Festkörper wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildungen 1, 2 und S1 der Hintergrundinformationen). Im festen Zustand bilden **1** und **3** eine Pseudotripeldeckerstruktur, in der das *cyclo*-P₅-Fragment die zentrale Einheit zwischen dem Eisen- und dem Samariumatom bildet. Als Folge der zweifachen Reduktion nimmt die *cyclo*-P₅-Einheit eine Briefumschlagkonformation ein.^[27] Im so erhaltenen $\{\text{Cp}^*\text{FeP}_5\}^{2-}$ -Anion kann der Phosphorligand formal als *cyclo*-P₅³⁻-Polyphosphidanion auf folgende Weise betrachtet werden: Die eine negative Ladung ist auf demjenigen Phosphoratom lokalisiert, das sich außerhalb der Ebene befindet, die verbleibende negative Ladung ist über die vier anderen Phosphoratom sowie das $\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}$ -Fragment verteilt. Formal bindet daher die *cyclo*-P₅-Einheit über einen η^4 -Koordinationsmodus an das Eisenatom. Das Eisenkomplexfragment von **1** und **3** erfüllt die 18-Valenzelektronen-Regel. Die P3-P4-Bindung [2.1706(10) (**1**) und 2.164(2) Å (**3**)] ist etwas kürzer als die anderen P-P-Bindungen [2.1859(9)–2.2216(11) Å (**1**) und 2.175(2)–2.228(2) Å (**3**)]. P1 ist gegenüber der P₄-Ebene mit einem Winkel von 124.7 (**1**) bzw. 127.6°

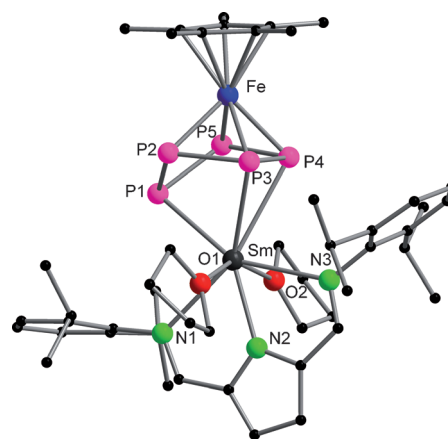


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3** im Festkörper. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–P2 2.180(3), P1–P5 2.175(2), P2–P3 2.228(2), P3–P4 2.164(2), P4–P5 2.215(3), Sm–P1 2.847(2), Sm–P2 3.3385(15), Sm–P3 2.980(2), Sm–P4 3.0703(15), Sm–N1 2.769(5), Sm–N2 2.385(4), Sm–N3 2.770(5), Sm–O1 2.524(4), Sm–O2 2.496(4), Fe–P2 2.262(2), Fe–P3 2.291(1), Fe–P4 2.321(1), Fe–P5 2.255(2); P1–P2–P3 110.27(9), P2–P3–P4 99.32(10), P3–P4–P5 99.21(9), P4–P5–P1 110.08(9), P5–P1–P2 82.82(9).

(**3**) ausgelenkt. Die Sm-P-Abstände variieren in einem großen Bereich: Drei dieser Bindungen in **1** und **3** liegen im erwarteten, aus der Literatur bekannten Bereich.^[12b,16] Sie reichen von 2.8658(8) bis 3.0184(7) Å (**1**) bzw. von 2.847(2) bis 3.0703(15) Å (**3**). Formal bindet der η^3 -koordinierende Ligand mit dem negativ geladenen Phosphoratom P1 sowie P3 und P4 an das Samariumatom. In **1** koordiniert wegen der Dimerisierung die zweite *cyclo*-P₅-Einheit im η^2 -Modus an das Samariumatom. Diese beiden Koordinationsstellen werden in **3** von den beiden THF-Molekülen besetzt.

Um die formale Oxidationszahl +III der Samariumatome in **1** und **3** zu bestätigen, haben wir die Sm-N-Abstände mit denen ähnlicher Samariumkomplexe, die ebenfalls einen $(\text{DIP}_2\text{pyr})^-$ -Liganden enthalten, verglichen. Zum Vergleich haben wir die Samarium(II)-Verbindung $[(\text{DIP}_2\text{pyr})\text{SmI}(\text{thf})_3]$ ^[22] und die Samarium(III)-Verbindung **2** ausgewählt. Abstände vom Samariumatom zum Pyrrolyl-Stickstoffatom (Sm–N2) in **1** [2.338(2) Å] und **3** [2.385(4) Å] sind ähnlich denen von **2** [2.331(2) Å], unterscheiden sich aber signifikant von denjenigen des Samarium(II)-Komplexes $[(\text{DIP}_2\text{pyr})\text{SmI}(\text{thf})_3]$ [2.474(7) Å].^[22] Diese Befunde stimmen mit den Daten der magnetischen Messungen und der NIR-spektroskopischen Untersuchung gut überein.

Um einen besseren Einblick in die Bindungsverhältnisse der neuartigen monomeren Tripeldeckerverbindung zu erhalten, haben wir dichtefunktionaltheoretische Rechnungen zu **3** durchgeführt. Die berechneten Strukturparameter stimmen mit den experimentell bestimmten Daten gut überein (Tabelle S2 der Hintergrundinformationen). Dies zeigt, dass der Einsatz der ECPs (effective core potentials) und des speziellen Basissatzes für Sm^{3+} eine gute Wahl war (Hintergrundinformationen). In **3** und im Dianion $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]^{2-}$ ^[28] ist das jeweilige Eisenatom so an den P₅-Ring gebunden, dass vier der fünf Phosphoratom an das Eisenatom koordinieren, wogegen P1 außerhalb der ursprünglichen P₅-

Ebene liegt. Die Fe-P-Abstände sind ähnlich groß. Die Gestalt der P_5 -Einheit ist so, wie man es nach einer formalen Reduktion von P_5^- zu P_5^{3-} ^[29] erwarten würde. Allerdings unterscheiden sich die P-P-Abstände in diesen beiden Anionen von denen in **3**, sodass die Formulierung eines Trianions von P_5 nicht gerechtfertigt zu sein scheint. Eine bessere, aber nicht völlig zufriedenstellende Übereinstimmung wird für den Vergleich der P-P-Abstände von **3** mit denen in $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]^{2-}$ gefunden. Das Samariumatom ist dreifach an den P_5 -Liganden gebunden. Die berechneten Sm-P-Abstände stimmen gut mit den gemessenen Werten überein. Auf der Grundlage einer Populationsanalyse (Hintergrundinformationen) lässt sich **3** am besten als $\{Cp^*FeP_5Sm\}^+$ -Kation, das in erster Linie elektrostatisch an das DIP_2pyr -Anion und an zwei THF-Moleküle gebunden ist, beschreiben.

Die dimeren und monomeren Verbindungen **1** bzw. **3** weisen zuvor nicht beobachtete Eigenschaften auf: Sie sind die ersten 3d/4f-Metall-Tripeldeckerkomplexe, in denen die Metallzentren durch ein Polyphosphid verbunden sind, und sie sind die ersten Beispiele von f-Elementverbindungen, an die eine *cyclo*- P_5 -Einheit koordiniert ist. In beiden Molekülen führt die Reduktion zur $[Cp^*FeP_5]^{2-}$ -Untereinheit, in der der Phosphorligand zumindest formal als *cyclo*- P_5^{3-} -Polyphosphid anion bezeichnet werden kann. Gemischte 3d/4f-Element-Tripeldeckerverbindungen werfen grundlegende Fragen zum Verhalten und zur Bildung von Polyphosphiden und anderen Phosphorverbindungen^[30] in der Koordinationsphäre eines Metallzentrums auf. Darüber hinaus eröffnen sie neue Möglichkeiten für ein besseres Verständnis der Kommunikation zwischen Metallatomen.

Experimentelles

1: THF (10 mL) wurde bei -78°C auf ein Gemisch aus $[(DIP_2pyr)SmI(thf)_3]$ (185 mg, 0.20 mmol), $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ (70 mg, 0.20 mmol), Kaliummetall (8 mg, 0.20 mmol) und Naphthalin (30 mg, 0.24 mmol) kondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 60°C gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Auf den dunklen Rückstand wurde Toluol (5 mL) kondensiert, wobei eine dunkel gefärbte Lösung entstand. Die Lösung wurde filtriert und mit Pentan überschichtet. Innerhalb von drei Tagen bei Raumtemperatur kristallisierte das farbige Produkt aus. Ausbeute: 35 mg, 16% (Einkristalle). Magnetische Suszeptibilität χ_M (290 K) = $3649 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}}(\mu_B) = 2.91$. NIR (KBr): $\tilde{\nu} = 2958$ (m), 2902 (w), 1620 (s), 1587 (m), 1459 (m), 1439 (m), 1376 (m), 1309 (m), 1230 (m), 1155 (vs), 1022 (vs), 860 (m), 783 (s), 728 (s), 497 (w), 464 (s), 439 cm^{-1} (m). MIR (KBr): $\tilde{\nu} = 9276$ ($^6F_{9/2}$), 8155 ($^6F_{7/2}$), 7308 ($^6F_{5/2}$), 6786 ($^6F_{3/2}$), 6479 cm^{-1} ($^6F_{1/2}$). C,H,N-Analyse (%): ber. für $Sm_2Fe_2P_{10}N_6C_{80}H_{106}$ (1873.91 g mol^{-1}): C 51.28, H 5.70, N 4.48; gef.: C 51.16, H 5.82, N 4.03.

2: THF (10 mL) wurde bei -78°C auf ein Gemisch aus SmI_3 (200 mg, 0.380 mmol) und $(DIP_2pyr)K$ (180 mg, 0.375 mmol) kondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 60°C gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Auf den gelben Rückstand wurde Toluol (5 mL) kondensiert, wobei eine gelborange gefärbte Lösung und ein heller Niederschlag entstanden. Das Gemisch wurde in eine Zweikammerampulle filtriert. Gelbe Kristalle entstanden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur. Ausbeute: 320 mg, 92.7%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.60$ (br.s, 4H, N=CH), 1.08 (d, 48H, $J = 7 \text{ Hz}$, $CH(CH_3)_2$), 1.40 (br.s, 8H, THF), 3.03 (sept, 8H, $J = 7 \text{ Hz}$, $CH(CH_3)_2$), 3.59 (br.s, 8H, THF), 6.37 (s, 4H, 3,4-pyr), 7.01–10.37 ppm (m, 12H,

Ph). NIR (KBr): $\tilde{\nu} = 9211$, ($^6F_{9/2}$), 8021 ($^6F_{7/2}$), 7148 ($^6F_{5/2}$), 6360 ($^6F_{1/2}$), 6246 cm^{-1} ($^6H_{15/2}$). C,H,N-Analyse (%): ber. für **1**: 2 Toluol, $Sm_2I_4N_6O_2C_{82}H_{108}$ (2018.12 g mol^{-1}): C 48.80, H 5.39, N 4.16; gef.: C 48.54, H 5.68, N 3.92.

3: THF (10 mL) wurde bei -78°C auf ein Gemisch aus $[(DIP_2pyr)SmI(thf)_3]$ (375 mg, 0.40 mmol), $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ (140 mg, 0.40 mmol), Kaliummetall (19 mg, 0.49 mmol) und Naphthalin (55 mg, 0.43 mmol) in ein Schlenk-Rohr kondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 60°C gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Heptan (20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. THF (10 mL) wurde auf den Rückstand kondensiert, das Gemisch 1 h gerührt und anschließend in eine Zweikammerampulle filtriert. Toluol (10 mL) wurde zusätzlich einkondensiert. Innerhalb von drei Tagen kristallisierte bei Raumtemperatur das orangefarbene Produkt aus. Ausbeute: 120 mg, 28% (Einkristalle). Magnetische Suszeptibilität χ_M (290 K) = $1232 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}}(\mu_B) = 1.69$. MIR (KBr): $\tilde{\nu} = 2959$ (vs), 2900 (m), 1623 (m), 1568 (vs), 1449 (s), 1371 (m), 1333 (s), 1250 (m), 1162 (s), 1099 (m), 1050 (s), 927 (m), 846 (s), 768 (m), 735 (s), 564 (m), 463 cm^{-1} (m). NIR (KBr): $\tilde{\nu} = 9216$ ($^6F_{9/2}$), 7925 ($^6F_{7/2}$), 7218 ($^6F_{5/2}$), 6631 ($^6F_{3/2}$), 6430 ($^6F_{1/2}$), 6321 cm^{-1} ($^6H_{15/2}$). C,H,N-Analyse (%): ber. für $SmFeP_5N_3O_2C_{48}H_{69}$ (1081.17 g mol^{-1}): C 53.32, H 6.43, N 3.89; gef.: C 53.71, H 6.32, N 3.83.

Reaktion von $[(DIP_2pyr)SmI(thf)_3]$ mit $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$: Toluol (10 mL) wurde bei -78°C auf ein Gemisch aus $[(DIP_2pyr)SmI(thf)_3]$ (108 mg, 0.12 mmol) und $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ (20 mg, 0.058 mmol) auf einer Seite einer Zweikammerampulle kondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 60°C gerührt. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur in der Ampulle entstanden **1** und **2** in Form dunkelorange- oder hellgelber Kristalle. Die Kristalle konnten mithilfe eines Mikroskops unterschieden und sortiert werden.

Kristalldaten von **1**: $C_{80}H_{106}Fe_2N_6P_{10}Sm_2 \cdot 3(C_7H_8)$, $M = 2150.21$, triklin, $a = 13.8374(7)$, $b = 14.7963(10)$, $c = 14.8908(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 65.526(4)^\circ$, $\beta = 70.167(4)^\circ$, $\gamma = 68.100(5)^\circ$, $V = 2512.2(3) \text{ \AA}^3$, $T = 150(2) \text{ K}$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.642 \text{ mm}^{-1}$, 18967 gemessene Reflexe, 9037 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0353$). Der R_1 -Wert beträgt 0.0258 ($I > 2\sigma(I)$). Der Wert $wR(F^2)$ ist 0.0432 (alle Daten). Goof = 0.998.

2: $C_{68}H_{96}I_4N_6O_2Sm_2 \cdot 2(C_7H_8)$, $M = 2022.08$, triklin, $a = 15.1260(4)$, $b = 16.6343(5)$, $c = 18.9589(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.169(3)^\circ$, $\beta = 90.251(3)^\circ$, $\gamma = 110.110(2)^\circ$, $V = 4275.7(2) \text{ \AA}^3$, $T = 200(2) \text{ K}$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.849 \text{ mm}^{-1}$, 32012 gemessene Reflexe, 15115 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0350$). Der R_1 -Wert ist 0.0241 ($I > 2\sigma(I)$). Der Wert $wR(F^2)$ beträgt 0.0552 (alle Daten). Goof = 1.003.

3: $2(C_{48}H_{69}FeN_3O_2P_5Sm) \cdot 3(C_7H_8)$, $M = 2438.63$, triklin, $a = 12.8658(8)$, $b = 13.3175(9)$, $c = 19.6233(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 77.726(5)^\circ$, $\beta = 71.236(5)^\circ$, $\gamma = 66.402(5)^\circ$, $V = 2903.7(3) \text{ \AA}^3$, $T = 150(2) \text{ K}$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.432 \text{ mm}^{-1}$, 22189 gemessene Reflexe, 10330 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0844$). Der R_1 -Wert ist 0.0540 ($I > 2\sigma(I)$). Der Wert $wR(F^2)$ beträgt 0.1385 (alle Daten). Goof = 1.005.

CCDC 822355 (**1**), 822356 (**2**) und 822357 (**3**) 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.

Eingegangen am 20. April 2011,
veränderte Fassung am 6. Juni 2011
Online veröffentlicht am 31. August 2011

Stichwörter: Eisen · Phosphor · Polyphosphide · Samarium · Tripeldeckerkomplexe

[1] a) D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 383–391; b) P. Nguyen, P. Gomez-Elipe, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515–1548.

- [2] a) K. Miyajima, A. Nakajima, S. Yabushita, M. B. Knickelbein, K. Kaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13202–13203; b) J. Wang, P. H. Acioli, J. Jellinek, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2812–2813.
- [3] S. Nagao, A. Kato, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4221–4222.
- [4] L. Zhou, S.-W. Yang, M.-F. Ng, M. B. Sullivan, Tan, L. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4023–4027.
- [5] F. T. Edelmann, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 517–528.
- [6] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7630–7631.
- [7] X. Yang, R. A. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7686–7687.
- [8] J. Jiang, D. K. P. Ng, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *42*, 79–88.
- [9] 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.* **1989**, *122*, 2049–2054; c) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 358–359; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 351–353.
- [10] H. J. Breunig, N. Burford, R. Rösler, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4320–4322; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4148–4150.
- [11] M. Fang, D. S. Lee, J. W. Ziller, R. J. Doedens, J. E. Bates, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3784–3787.
- [12] a) H. Schumann, E. Palamidis, G. Schmid, R. Boese, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 726–727; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 718–719; b) G. W. Rabe, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3212–3215; c) M. R. Douglass, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10221–10238; d) W. J. Evans, J. T. Leman, J. W. Ziller, S. I. Khan, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4283–4291.
- [13] H. Schumann, E. Palamidis, J. Loebel, J. Pickardt, *Organometallics* **1988**, *7*, 1008–1010.
- [14] W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1138–1139.
- [15] W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9880–9882.
- [16] S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Koeppe, H. Schnöckel, P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5740–5741.
- [17] M. Scheer, L. J. Gregoriades, A. V. Virovets, W. Kunz, R. Neueder, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5818–5822; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5689–5693.
- [18] a) R. F. Winter, W. E. Geiger, *Organometallics* **2003**, *22*, 1948–1952; b) R. F. Winter, W. E. Geiger, *Organometallics* **1999**, *18*, 1827–1833.
- [19] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783; b) S. Welsch, C. Gröger, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1471–1474; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1435–1438; c) M. Scheer, A. Schindler, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, R. Winter, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, V. A. Blatov, M. Sierka, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2092–2107; d) M. Scheer, *Dalton Trans.* **2008**, 4372–4386.
- [20] M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235.
- [21] a) A. R. Kudinov, D. A. Loginov, Z. A. Starikova, P. V. Petrovskii, M. Corsini, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3018–3027; b) B. Rink, O. J. Scherer, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1011–1016; c) A. R. Kudinov, P. V. Petrovskii, M. I. Rybinskaya, *Russ. Chem. Bull.* **1999**, *48*, 1362–1364.
- [22] J. Jenter, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2010**, *29*, 4410–4413.
- [23] F. T. Edelmann, P. Poremba in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: W. A. Herrmann), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**.
- [24] a) H. D. Amberger, C. Hagen, *Spectrochim. Acta Part A* **1994**, *50*, 1267–1275; b) H.-D. Amberger, H. Reddmann, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10811–10818.
- [25] K. Bukietynska, B. Radomska, *Polyhedron* **1983**, *2*, 1297–1299.
- [26] Y. C. Ratnakaram, S. Buddhudu, *Mater. Chem. Phys.* **1985**, *12*, 443–448.
- [27] Weitere Verbindungen mit Briefumschlagkonformation konnten durch die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit den metallorganischen Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2)\text{Ta}(\text{CO})_4]$ und $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_3]$ erhalten werden: M. Detzel, T. Mohr, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1142–1144; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1110–1112.
- [28] Das Dianion $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]^{2-}$ liegt im Singulettzustand vor. Die Energieminimierung des energetisch niedrigsten $3A''$ -Zustands (um 49 kJ mol^{-1} instabiler) führt zu getrennten Cp^* - und FeP_5^{2-} -Anionen. Daher haben wir diesen Zustand in der Diskussion nicht berücksichtigt.
- [29] Die $1A'$ - und $3A''$ -Zustände von P_5^{3-} sind von vergleichbarer Energie; der $3A''$ -Zustand ist um 12 kJ mol^{-1} instabiler.
- [30] N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* **2006**, *313*, 1276–1279.