

Übergangsmetallsubstituierte Phosphane, Arsane und Stibane, XLVI<sup>1)</sup>**Einige Reaktionen des Ferrio-phosphans  $C_5Me_5(CO)_2Fe - PPh_2$  und Molekülstruktur seines Boran-Addukts<sup>2)</sup>***Winfried Angerer<sup>a</sup>, William S. Sheldrick<sup>b</sup> und Wolfgang Malisch<sup>\*a</sup>*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg<sup>a</sup>,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg, undFachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern<sup>b</sup>,  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 29. März 1984

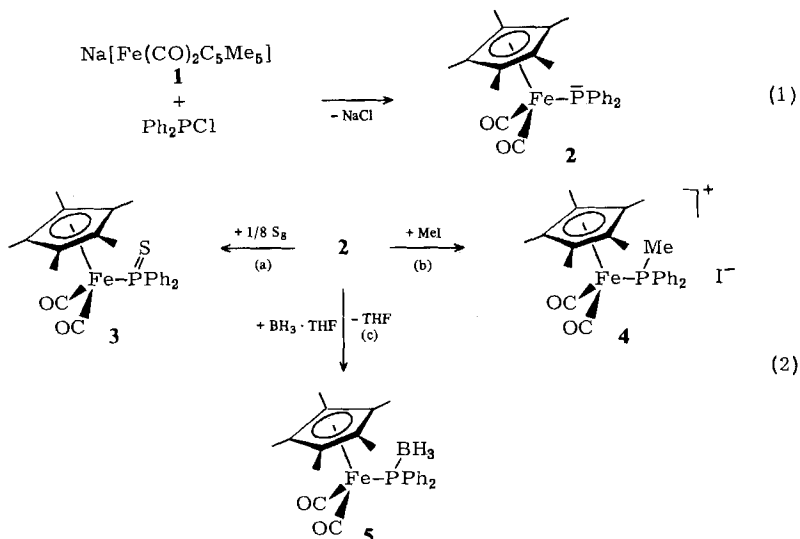
**Transition Metal Substituted Phosphanes, Arsanes, and Stibanes, XLVI<sup>1)</sup>****Some Reactions of the Ferrio-phosphane  $C_5Me_5(CO)_2Fe - PPh_2$  and Molecular Structure of its Borane Adduct<sup>2)</sup>**

The reaction of  $Na[Fe(CO)_2C_5Me_5]$  (**1**) with  $Ph_2PCl$  in benzene results in the formation of the title complex **2**. Treatment of **2** with elemental sulfur, MeI, or  $BH_3 \cdot THF$  produce the iron-substituted derivatives  $C_5Me_5(CO)_2Fe - P(S)Ph_2$  (**3**),  $[C_5Me_5(CO)_2Fe - P(Me)Ph_2]I$  (**4**) or  $C_5Me_5(CO)_2Fe - PPh_2 - BH_3$  (**5**), respectively. The structure of the ferrio-phosphane-borane **5** is elucidated by X-ray crystal structure analysis.

Metallophosphane zeichnet, wie unlängst anhand der Vertreter  $Cp(CO)_2(L)M - PPh_2$  ( $M = Mo, W$ ;  $L = CO, Me_3P$ ) demonstriert<sup>3)</sup>, eine hohe Reaktionsfreudigkeit sowohl am Phosphor als auch am Übergangsmetall aus. Besonders hervorzuheben ist die reaktivitätssteigernde Wirkung der Organometallgruppierung auf die Phosphidofunktion. Da außerdem bei den Umsetzungen in der Regel die Metall-Phosphor- $\sigma$ -Bindung intakt bleibt, läßt sich für diese „speziellen“ Phosphane eine reichhaltige Derivatchemie voraussagen<sup>3)</sup>. Um deren synthetisches Potential weiter zu erschließen und um neue Belege für den „Organometalleffekt“ zu erhalten, haben wir nun unsere Untersuchungen auf das  $C_5Me_5(CO)_2Fe$ -substituierte Phosphan **2** ausgedehnt.

Seine Bildung aus dem Natrium-Eisensalz **1** und Chlordiphenylphosphan nach Gl. (1) setzt die Verwendung von Benzol als Solvens voraus. Trotz der damit verbundenen heterogenen Reaktionsführung ist die Metallierungsdauer mit einer Stunde ungewöhnlich kurz<sup>4)</sup>. Das Ferrio-diphenylphosphan **2** fällt in 71proz. Ausbeute als hellrotes, äußerst sauerstoffempfindliches Kristallpulver an, das in Pentan, Benzol und Methylenchlorid gut löslich ist. Bei UV-Bestrahlung zerfällt **2** definiert in das Eisen-Dimere  $[C_5Me_5(CO)_2Fe]_2$  und Tetraphenyldipphosphan, die Kopplungsprodukte der durch homolytische Eisen-Phosphor-Bindungsspaltung erzeugten Radikalbruchstücke  $C_5Me_5(CO)_2Fe^\bullet$  und  $Ph_2P^\bullet$ . Eine zunächst erwartete Aggregation unter CO-Eliminierung zu  $[C_5Me_5(CO)Fe - PPh_2]_2^{5)}$ , analog den Beobachtungen beim Cyclopentadienylvertreter  $C_5H_5(CO)_2Fe - PPh_2^{6)}$ , tritt wegen der hohen Koordinationsfestigkeit der Carbonyl-Liganden in **2** nicht ein. Sie ist auf das ausgeprägtere Donorvermögen der  $C_5Me_5$ -Gruppierung und eine damit einhergehende verstärkte Ladungsübertragung vom Metall auf die CO-Liganden zurückzuführen, wofür die Verschiebung der  $\nu CO$ -Banden von **2** um  $15\text{ cm}^{-1}$  nach niedrigeren Frequenzen gegen-

über dem  $C_5H_5$ -Analogon<sup>6)</sup> ein eindeutiges Indiz liefert. Unter diesem Gesichtspunkt wird auch verständlich, warum sich **2** einer CO-Substitution durch  $Me_3P$  selbst bei thermischer oder photochemischer Aktivierung widersetzt. Andererseits resultiert aus dieser elektronischen Wirkungsnahme der  $C_5Me_5$ -Einheit eine hohe Lewisbasizität des trivalenten Phosphors, die in den Elementarreaktionen Schwefelung (2a), Quartärisierung (2b) und  $BH_3$ -Addition (2c) zum Zuge kommt und deren raschen und quantitativen Ablauf garantiert. Die Produkte, unangenehm riechendes Ferrio-phosphansulfid **3**, hochschmelzendes Eisensalz **4** und das nach Umkristallisieren aus  $CH_2Cl_2$ /Ether in Form dottergelber Kristalle anfallende Ferriophosphan-boran **5** zeichnen sich gegenüber dem Ausgangsphosphan **2** vor allem durch eine deutlich gesteigerte Sauerstoff- und Hydrolysebeständigkeit aus.



Die Konstitution der Metall-Phosphorverbindungen **2**–**5** wird durch die spektroskopischen Daten sichergestellt. Für **3** kann die ebenfalls denkbare Verknüpfungsfolge  $Fe-S-P$  aufgrund der Kopplung der Ringmethylprotonen mit dem Phosphoratom und den bisher in der Metallphosphan-Reihe gemachten Erfahrungen ausgeschlossen werden<sup>3,7,8)</sup>. Mit  $\delta^{31}P = 39.7$  erfährt **2** im Vergleich zu rein organosubstituierten Phosphanen ( $MePPh_2$ ;  $\delta^{31}P = -26$ )<sup>9)</sup> eine deutliche Tieffeldverschiebung, was nicht der Erwartung aufgrund der hohen Donorfähigkeit der Organoeisen-Gruppierung entspricht. Die aus der Zunahme der  $\nu CO$ -Werte ableitbare, gegenüber **2** reduzierte Elektronendichte am Phosphoratom der übergangsmetallierten Phosphor(IV)-Derivate **3**–**5** äußert sich nur bei **3** in der erwarteten Tieffeldverschiebung der  $^{31}P$ -Resonanz. Die  $\delta^{31}P$ -Werte von **4** und **5** unterscheiden sich nur unwesentlich von **2**.  $\Delta\delta^{31}P$  von **2** und **3** ist mit 42 ppm von ähnlicher Größe wie bei rein organosubstituierten Phosphan/Phosphansulfidpaaren (z. B.  $\delta^{31}P(Ph_3P) - \delta^{31}P(Ph_3PS) = 49$  ppm)<sup>9)</sup>.

**5** zeigt die für eine koordinierte  $BH_3$ -Einheit charakteristischen IR-Absorptionen bei 2398–2265 ( $\nu BH_3$ ), 1099 und 1052 ( $\delta BH_3$ )  $cm^{-1}$ .  $\delta^{11}B$  beträgt  $-29.97$  ppm,  $J(BP) = 52$  Hz. Formaler Ersatz des  $P$ -ständigen Wasserstoffs in  $Ph_2PH-BH_3$  ( $J(BP) = 38$  Hz)<sup>10)</sup> durch die  $C_5Me_5(CO)_2Fe$ -Einheit bedingt demnach eine Zunahme von  $J(BP)$  um 14 Hz, was **2** als ein stark Lewis-basisches Phosphan ausweist<sup>11)</sup>.

Da sich aus den spektroskopischen Befunden des als Pseudoethanmolekül aufzufassenden Monoborankomplexes **5** keine Anhaltspunkte über die relative Stellung seiner beiden Molekülhälf-

ten Organophosphor- und Organometalleinheit ergeben, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Sie erbringt den Nachweis für die Vierfachkoordination des Phosphoratoms und einer angenäherten „*trans*-Stellung“ der  $\text{BH}_3$ -Gruppe zum CO-Liganden 1 [ $\text{C}(1) - \text{Fe}(1) - \text{P}(1) - \text{B}(1) = 157.3^\circ$ ] bzw. von  $\text{C}(91)$  des Phenylrings zum CO-Liganden 2 [ $\text{C}(2) - \text{Fe}(1) - \text{P}(1) - \text{C}(91) = -173.1^\circ$ ]. Die entsprechenden Torsionswinkel für  $\text{C}(81)$  sind  $\text{C}(1) - \text{Fe}(1) - \text{P}(1) - \text{C}(81) = 36.8^\circ$ ,  $\text{C}(2) - \text{Fe}(1) - \text{P}(1) - \text{C}(81) = -59.6^\circ$ .

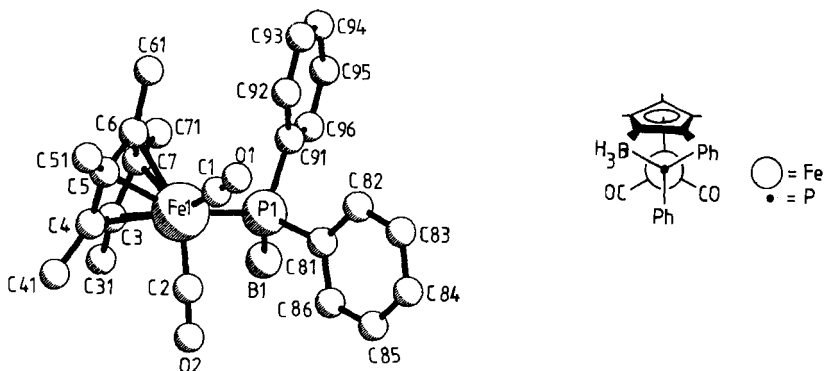


Abb. 1 (links). Kristallstruktur von 5

Abb. 2 (rechts). Newman-Projektion von 5: Blickrichtung entlang der P – Fe-Achse

5 nimmt somit die durch die Newman-Projektion in Abb. 2 idealisiert wiedergegebene gestaffelte Konformation an, mit den leicht gegeneinander verdrehten Phenylgruppen in unterschiedlichen Stellungen, die auf eine Dominanz sterischer Faktoren schließen lassen<sup>12)</sup>.

Als weitere strukturelle Besonderheiten sind hervorzuheben die Abweichung der Winkel  $\text{B}(1) - \text{P}(1) - \text{Fe}(1)$  ( $116^\circ$ ) und  $\text{C}(81) - \text{P}(1) - \text{C}(91)$  ( $103^\circ$ ) vom idealen Tetraederwinkel infolge des hohen sterischen Anspruchs der Organometalleinheit und der vergleichsweise große Abstand der P – B-Bindung von 194.9 pm [ $\text{F}_3\text{P} - \text{BH}_3$  (183.6 pm),  $\text{Me}_3\text{P} - \text{BH}_3$  (190.1 pm)]<sup>13)</sup>, demzufolge die starke Elektronenübertragung vom Ferrio-Liganden auf den Phosphor einen deutlichen Abbau der Hyperkonjugation nach sich zieht. Aus dem Vergleich des Fe – P-Bindungsabstandes von 5 (229.6 pm) und dem des Phosphor(III)-Derivats  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe}[\text{PN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)]$  (234.0 pm)<sup>14)</sup> ergibt sich eine deutliche Verkürzung bei Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphor, deren Ursache in der verstärkten  $\text{Fe} \rightarrow \text{P}(d_\pi - d_\pi)$ -Rückbindung zu suchen sein dürfte<sup>15,16)</sup>. Für die  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Einheit finden sich die charakteristischen Bindungsabstände und Bindungswinkel<sup>14,17)</sup>.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeiten mit Sachmitteln, die Firma Höchst AG, Frankfurt, mit Chemikalienspenden. Den Herren Dr. W. Buchner und C. P. Kneis danken wir für die Vermessung der  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren, Frau Dr. G. Lange für die Aufnahme der Massenspektren, sowie Frau U. Neumann für die Durchführung der analytischen Bestimmungen.

## Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte wurden entsprechend vorbehandelt. –  $^1\text{H}$ -NMR: Varian T 60 und XL 100 (TMS int.). –  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker WH 90 ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.). – IR: Gitterspektro-

meter Perkin-Elmer Modell 283. – Massenspektren: Varian MAT CH 7. – Schmelzpunkte: Cu-Block (geschlossene Kapillare, unkorrigiert). –  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{Me}_5]$  wurde nach Literaturvorschrift dargestellt<sup>18)</sup>.

1. *[Dicarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)ferrio]diphenylphosphan (2)*: In 10 ml Benzol suspendiertes  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{Me}_5]$  (**1**) [434 mg (1.61 mmol)] wird mit 199 mg (0.90 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PCL}$ , gelöst in 5 ml Benzol, versetzt und das Reaktionsgemisch 1 h bei 25 °C gerührt. Nach Absaugen von Unlöslichem und Eindampfen des Filtrats i. Vak. bis zur Trockene wird der Rückstand mit 5 ml Pentan behandelt, wobei  $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$  ungelöst zurückbleibt. Beim Abkühlen des Pentanextrakts auf –78 °C kristallisiert **2**, das abfiltriert und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 276 mg (71%), hellrotes Kristallpulver, Schmp. 115 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.50 (d,  $^4J_{\text{HCCFeP}}$  = 0.6 Hz; 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 7.23–7.90 (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 39.70 (s). – IR (Cyclohexan):  $\nu(\text{CO})$  = 1997 (vs), 1951 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (bez. auf  $^{56}\text{Fe}$ , 70 eV, 70 °C): 432  $[\text{M}]^+$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{FeO}_2\text{P}$  (432.3) Ber. C 66.68 H 5.83 Gef. C 67.72 H 5.91

2. *Photolyse von 2*: 20 mg (0.05 mmol) **2** in 0.5 ml Benzol werden bei 25 °C 18 h mit UV-Licht (Quarzlampe Q 150 Hanau) bestrahlt. Die Reaktionslösung enthält danach  $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2^{19)}$  und  $(\text{Ph}_2\text{P})_2^{20)}$ , die anhand ihres IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Spektrums charakterisiert wurden.

3. *[Dicarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)ferrio]diphenylphosphansulfid (3)*: Ein Gemisch von 79 mg (0.18 mmol) **2** und 6 mg (0.18 mmol) elementarem Schwefel in 5 ml Benzol wird 1.5 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird i. Vak. bis zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit 1 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 71 mg (84%), hellgelbes Kristallpulver, Schmp. 172 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 1.68 (d,  $^4J_{\text{HCCFeP}}$  = 0.9 Hz; 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 7.22–8.18 (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 81.25 (s). – IR (Benzol):  $\nu(\text{CO})$  = 2004 (s), 1951 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (bez. auf  $^{32}\text{S}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ , 70 eV, 110 °C): 436  $[\text{M} - \text{CO}]^+$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{FeO}_2\text{PS}$  (464.35) Ber. C 62.07 H 5.43 S 6.90 Gef. C 61.92 H 5.40 S 7.10

4. *Dicarbonyl(methyldiphenylphosphan)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II)-iodid (4)*: Zu einer Lösung von 81 mg (0.19 mmol) **2** in 5 ml Benzol wird unter Rühren bei 25 °C die Lösung von 27 mg (0.19 mmol)  $\text{MeI}$  in 1 ml Benzol getropft. Nach 1 h wird ausgefallenes **4** abfiltriert, zweimal mit je 1 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 103 mg (94%), hellgelbes Kristallpulver, Schmp. 185 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 1.82 (d,  $^4J_{\text{HCCFeP}}$  = 0.9 Hz; 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 2.28 (d,  $^2J_{\text{HCP}}$  = 9.4 Hz; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.45 (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 47.38 (s). – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$  = 2029 (s), 1987 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $\Lambda_{\text{mol}}$  [ $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ] in Acetonitril (25 °C): 171 ( $c$  =  $1.637 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ).

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{FeI}_2\text{O}_2\text{P}$  (574.2) Ber. C 52.29 H 4.91 I 22.10 Gef. C 52.01 H 4.87 I 22.05

5. *[Dicarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)ferrio]diphenylphosphan-Boran (5)*: Zu 120 mg (0.28 mmol) **2** in 7 ml Cyclohexan werden bei Raumtemp. unter Rühren 1 ml (1.00 mmol) einer 1 M  $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ -Lösung, verdünnt mit 5 ml Cyclohexan, getropft. Es fällt sofort das Boran-Addukt **5** aus, das nach weiteren 10 min Rühren abgesaugt, mit 1 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Nach Eindampfen des Filtrats verbleibt weiteres **5**, das analysenrein ist. Ausb. 118 mg (95%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 183 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 0.84 (m, 3H,  $\text{BH}_3$ ), 1.68 (d,  $^4J_{\text{HCCFeP}}$  = 0.5 Hz; 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 7.35–7.75 (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). –  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –29.97 (d,  $J_{\text{BP}}$  = 51.88 Hz). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 37.78 (m). – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{BH}_3)$  = 2398 (m), 2340 (w), 2265 (vw);  $\nu(\text{CO})$  = 2007 (m), 1959 (m);  $\delta(\text{BH}_3)$  = 1099 (m), 1052 (m). – MS (bez. auf  $^{11}\text{B}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ , 70 eV, 120 °C): 446  $[\text{M}]^+$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{BFeO}_2\text{P}$  (446.1) Ber. C 64.61 H 6.33 Gef. C 64.60 H 6.31

6. *Röntgenstrukturanalyse von 5*: Orangegelbe Kristalle wurden durch Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$  (1:1) erhalten.  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{BFeO}_2\text{P}$  (**5**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe

Tab. 1. Lageparameter der Atome von 5 mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren

	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>		x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
Fe(1)	-0.0570(1)	0.5392(1)	0.2448(1)	34(1)	C(7)	-0.1068(5)	0.6701(3)	0.2239(3)	40(3)
P(1)	0.1811(1)	0.5616(1)	0.2570(1)	35(1)	C(71)	-0.0162(6)	0.7470(3)	0.2228(4)	56(3)
B(1)	0.2450(7)	0.5922(4)	0.1458(4)	52(4)	C(81)	0.2754(4)	0.4646(3)	0.2990(3)	36(2)
C(1)	-0.0317(5)	0.4770(3)	0.3422(3)	40(3)	C(82)	0.3248(5)	0.4493(3)	0.3890(3)	51(3)
O(1)	-0.0241(4)	0.4368(2)	0.4059(3)	66(2)	C(83)	0.3955(6)	0.3744(3)	0.4163(4)	66(4)
C(2)	-0.0395(5)	0.4673(3)	0.1691(3)	40(3)	C(84)	0.4151(5)	0.3155(3)	0.3534(5)	66(4)
O(2)	-0.0351(4)	0.4053(2)	0.1179(2)	61(2)	C(85)	0.3673(5)	0.3295(3)	0.2654(4)	59(3)
C(3)	-0.1632(5)	0.6224(3)	0.1464(3)	39(3)	C(86)	0.2985(5)	0.4045(3)	0.2365(3)	49(3)
C(31)	-0.1409(6)	0.6382(4)	0.0514(3)	65(4)	C(91)	0.2452(4)	0.6392(3)	0.3441(3)	36(2)
C(4)	-0.2613(5)	0.5628(3)	0.1715(3)	40(3)	C(92)	0.1993(5)	0.6412(3)	0.4262(3)	44(3)
C(41)	-0.3563(5)	0.5069(4)	0.1086(4)	66(4)	C(93)	0.2395(5)	0.7045(3)	0.4873(3)	55(3)
C(5)	-0.2611(5)	0.5726(3)	0.2648(3)	40(3)	C(94)	0.3282(5)	0.7677(3)	0.4674(4)	60(3)
C(51)	-0.3552(5)	0.5275(4)	0.3195(4)	64(4)	C(95)	0.3784(5)	0.7655(3)	0.3872(4)	63(3)
C(6)	-0.1652(5)	0.6386(3)	0.2971(3)	38(3)	C(96)	0.3370(5)	0.7019(3)	0.3254(3)	51(3)
C(61)	-0.1480(6)	0.6769(4)	0.3900(3)	56(3)					

Tab. 2. Bindungslängen (Å) und -winkel (Grad) in 5

Fe(1)-P(1)	2.296(1)	Fe(1)-C(1)	1.755(3)
Fe(1)-C(2)	1.760(3)	Fe(1)-C(3)	2.116(3)
Fe(1)-C(4)	2.117(3)	Fe(1)-C(5)	2.108(3)
Fe(1)-C(6)	2.120(3)	Fe(1)-C(7)	2.147(4)
B(1)-P(1)	1.949(7)	C(81)-P(1)	1.845(4)
C(91)-P(1)	1.831(4)	O(1)-C(1)	1.147(6)
O(2)-C(2)	1.138(6)	C(31)-C(3)	1.508(7)
C(4)-C(3)	1.435(7)	C(7)-C(3)	1.422(6)
C(41)-C(4)	1.493(7)	C(5)-C(4)	1.418(7)
C(51)-C(5)	1.510(8)	C(6)-C(5)	1.426(6)
C(61)-C(6)	1.514(7)	C(7)-C(6)	1.417(7)
C(71)-C(7)	1.503(7)	C(82)-C(81)	1.382(6)
C(86)-C(81)	1.389(7)	C(83)-C(82)	1.399(7)
C(84)-C(83)	1.370(9)	C(85)-C(84)	1.348(9)
C(86)-C(85)	1.396(7)	C(92)-C(91)	1.388(7)
C(96)-C(91)	1.394(7)	C(93)-C(92)	1.375(7)
C(94)-C(93)	1.385(8)	C(95)-C(94)	1.381(9)
C(96)-C(95)	1.387(7)		

B(1)-P(1)-Fe(1)	115.5(2)	C(81)-P(1)-Fe(1)	108.8(2)
C(91)-P(1)-Fe(1)	111.7(2)	C(1)-Fe(1)-P(1)	91.7(1)
C(2)-Fe(1)-P(1)	87.7(1)	C(3)-Fe(1)-P(1)	108.5(2)
C(4)-Fe(1)-P(1)	147.0(2)	C(5)-Fe(1)-P(1)	153.2(2)
C(6)-Fe(1)-P(1)	113.8(2)	C(7)-Fe(1)-P(1)	93.2(1)
C(81)-P(1)-B(1)	107.2(2)	C(91)-P(1)-B(1)	109.5(2)
C(91)-P(1)-C(81)	103.3(2)	C(4)-C(3)-C(31)	124.8(4)
C(7)-C(3)-C(31)	126.7(4)	C(7)-C(3)-C(4)	108.1(4)
C(41)-C(4)-C(3)	125.7(4)	C(5)-C(4)-C(3)	107.6(4)
C(5)-C(4)-C(41)	126.4(5)	C(51)-C(5)-C(4)	126.4(4)
C(6)-C(5)-C(4)	108.1(4)	C(6)-C(5)-C(51)	125.3(4)
C(61)-C(6)-C(5)	125.0(4)	C(7)-C(6)-C(5)	108.5(4)
C(7)-C(6)-C(61)	126.0(4)	C(6)-C(7)-C(3)	107.9(4)
C(71)-C(7)-C(3)	124.4(5)	C(71)-C(7)-C(6)	127.3(4)
C(82)-C(81)-P(1)	123.4(4)	C(86)-C(81)-P(1)	117.9(3)
C(86)-C(81)-C(82)	118.7(4)	C(83)-C(82)-C(81)	120.4(5)
C(84)-C(83)-C(82)	119.8(5)	C(85)-C(84)-C(83)	120.4(5)
C(86)-C(85)-C(84)	120.8(5)	C(85)-C(86)-C(81)	119.9(5)
C(92)-C(91)-P(1)	122.6(3)	C(96)-C(91)-P(1)	118.9(4)
C(96)-C(91)-C(92)	118.4(4)	C(93)-C(92)-C(91)	121.4(4)
C(94)-C(93)-C(92)	119.9(5)	C(95)-C(94)-C(93)	119.6(5)
C(96)-C(95)-C(94)	120.4(5)	C(95)-C(96)-C(91)	120.2(5)

$P2_1/c$  mit  $a = 9.632(1)$ ,  $b = 15.898(3)$ ,  $c = 15.110(2)$  Å,  $\beta = 100.01(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{per}} = 1.21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Die Röntgenintensitäten wurden auf einem Syntex-P  $2_1$ -Diffraktometer im  $\omega$ -Betrieb unter Verwendung von monochromatischer Mo- $K_\alpha$ -Strahlung gesammelt. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur  $[\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 6.9 \text{ cm}^{-1}$ , Kristalldimensionen  $0.82 \times 0.20$

$\times 0.42$  mm] angebracht. Nach der Datenreduktion resultierten 2142 unabhängige Reflexe ( $3.0 \leq 2\theta \leq 45.0^\circ$ ) mit  $F^2 \geq 2.0\sigma(F^2)$  (von 2971 gemessenen Reflexen). Die Struktur wurde durch Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und zu  $R = 0.045$ ,  $R_w = 0.041$  verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch die Gleichung  $w = k(\sigma^2(F_o) + 0.0002F_o^2)^{-1}$  gegeben. Die Positionen der Phenyl- und Methyl-Protonen wurden geometrisch berechnet. Die Lageparameter der Nichtwasserstoffatome sind Tab. 1 zu entnehmen. Tab. 2 gibt die Bindungsabstände und -winkel wieder. Eine Strukturfaktorliste ist auf Wunsch bei den Autoren (W. S. S.) abrufbar\*).

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer (CSD 50748), des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) XLV. Mitteil.: M. Luksza und W. Malisch, Z. Naturforsch. Teil B **39**, 1123 (1984).
- 2) Diese Ergebnisse wurden auf dem 29. IUPAC Congress, Köln (1983), Abstract of papers, p. 70, dem Fall Meeting of the American Chemical Society, Kansas City (1982), Abstract of Papers INOR 180, der International Conference of Phosphorus Chemistry, Nizza (1983), Abstract of papers, p. 68, vorgestellt und sind Bestandteil der geplanten Dissertation W. Angerer, Universität Würzburg, vgl. hierzu auch W. Malisch, W. Angerer, I. Kuhn und W. S. Sheldrick, Phosphorus Sulfur **18**, 472 (1983).
- 3) W. Malisch, R. Maisch, I. J. Colquhoun und W. McFarlane, J. Organomet. Chem. **220**, C 1 (1981).
- 4) Nach dem Metallierungsverfahren soll auch  $C_5H_5(CO)_2Fe - PPh_3$  zugänglich sein: Vgl. J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, R. J. Haines, C. R. Nolte und N. D. C. T. Steen, Inorg. Chem. **19**, 577 (1980). Diese Angaben können nicht bestätigt werden. Auch bei weitestgehender Variation von Reaktionsmedium und Reaktionstemperatur entstehen mit  $[C_5H_5(CO)_2Fe]_2$  und  $(Ph_3P)_2$  lediglich die Produkte einer Redoxreaktion. A. H. Kaul, D. Greisinger und W. Malisch, unveröffentlicht. 2 konnte inzwischen auch auf anderem Wege synthetisiert werden. L. Weber, persönliche Mitteilung.
- 5) R. G. Hayter, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3120 (1963).
- 6) R. J. Haines und C. R. Nolte, J. Organomet. Chem. **36**, 163 (1972).
- 7) R. C. Dobbie und P. R. Mason, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 1124.
- 8) P. Piraiono und F. Faraone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 610.
- 9) L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1073 (1962).
- 10) B. Rapp und J. E. Drake, Inorg. Chem. **12**, 2868 (1973).
- 11) A. H. Cowley und M. C. Damasco, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6815 (1971).
- 12) B. E. R. Schilling, R. Hoffmann und D. L. Lichtenberger, J. Am. Chem. Soc. **101**, 585 (1979).
- 13) P. S. Bryan und R. L. Kuczkowski, Inorg. Chem. **11**, 553 (1972).
- 14) L. D. Hutchins, E. N. Duesler und R. T. Paine, Organometallics **1**, 1254 (1982).
- 15) M. J. Barrow, G. A. Sim, R. C. Dobbie und P. R. Mason, J. Organomet. Chem. **69**, C 4 (1974).
- 16) M. J. Barrow und G. A. Sim, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 291.
- 17) R. G. Teller und C. M. Williams, Inorg. Chem. **19**, 2770 (1980).
- 18) R. B. King, W. M. Douglas und A. Efraty, J. Organomet. Chem. **69**, 131 (1974).
- 19) R. B. King und M. B. Bisnette, J. Organomet. Chem. **8**, 287 (1967).
- 20) E. S. Bolton, R. Harlin und G. R. Knox, J. Organomet. Chem. **18**, 153 (1969).

[109/84]