

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XLII<sup>1)</sup>

## Die P = S-Gruppe als Baustein in der heteroanalogen Alkin-Cyclocotrimerisierung

Ekkehard Lindner\*, Claus-Peter Krieg, Wolfgang Hiller und Riad Fawzi

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 28. März 1984

Bei der Substitution von CO in  $L_nFe(CO)_2I$  (**1**) [ $L_nFe = (n-C_3F_7)Fe(CO)_2$ ] durch die Phosphansulfide  $SPHR_2^1$  (**2a–e**) [ $R^1 = CH_3$  (**a**),  $C_2H_5$  (**b**),  $n-C_3H_7$  (**c**),  $t-C_4H_9$  (**d**),  $c-C_6H_{11}$  (**e**)] erhält man die *S*-isomeren Komplexe  $L_nFe(CO)(I) - SPHR_2^1$  (**3a–e**). Basenunterstützte HI-Eliminierung liefert aus **3a, b** die  $\eta^2$ -Thiophosphinito-Komplexe  $L_nFe(CO) - S = PR_2^1$  (**4a, b**), welche als Ausgangspunkte der P = S-heteroanalogen Alkintrimerisierung anzusehen sind. Mit den elektrophilen Alkinen **5x–z** reagiert **4b** zu den Ferracyclopentadienen  $L_nFe(CO) - S = PR_2^1 - CR^2 = CR^2$  (**6bx–z**) [ $R^2 = CO_2C_2H_5$  (**x**),  $CO_2CH(CH_3)_2$  (**y**),  $CO_2C_6H_{11}$  (**z**)]. Diese verhalten sich gegenüber Alkinen kinetisch labil und gehen mit **5x–z** unter CO-Abspaltung in die bicyclischen Verbindungen **7bx–z** über. Aufgrund von Röntgenstrukturanalysen kristallisieren **3a, 4b** und **6bz** in den monoklinen bzw. triklinen Raumgruppen  $P2_1/n$  (**3a**),  $C2/c$  (**4b**) bzw.  $P\bar{1}$  (**6bz**) mit  $Z = 4, 8$  bzw. 2.

### Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XLII<sup>1)</sup>

#### The P = S Group as a Building Block in the Heteroanalogous Alkyne Cyclocotrimerization

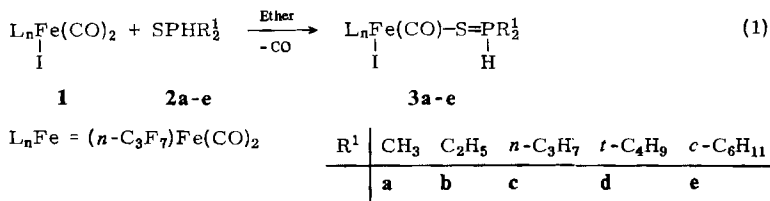
The *S* isomeric complexes  $L_nFe(CO)(I) - SPHR_2^1$  (**3a–e**) [ $R^1 = CH_3$  (**a**),  $C_2H_5$  (**b**),  $n-C_3H_7$  (**c**),  $t-C_4H_9$  (**d**),  $c-C_6H_{11}$  (**e**)] are obtained by substitution of CO in  $L_nFe(CO)_2I$  (**1**) [ $L_nFe = (n-C_3F_7)Fe(CO)_2$ ] by the phosphane sulfides  $SPHR_2^1$  (**2a–e**). Base supported HI elimination from **3a, b** results in the formation of the  $\eta^2$ -thiophosphinito complexes  $L_nFe(CO) - S = PR_2^1$  (**4a, b**) which can be regarded as starting points of the P = S heteroanalogous alkyne trimerization. **4b** reacts with the electrophilic alkynes **5x–z** to give the ferracyclopentadienes  $L_nFe(CO) - S = PR_2^1 - CR^2 = CR^2$  (**6bx–z**) [ $R^2 = CO_2C_2H_5$  (**x**),  $CO_2CH(CH_3)_2$  (**y**),  $CO_2C_6H_{11}$  (**z**)]. Towards alkynes **6bx–z** behave kinetically labile and are transformed with **5x–z** to the bicyclic compounds **7bx–z** under CO separation. According to X-ray structural determinations, **3a, 4b**, and **6bz** crystallize in the monoclinic and triclinic space groups  $P2_1/n$  (**3a**),  $C2/c$  (**4b**), and  $P\bar{1}$  (**6bz**) with  $Z = 4, 8$ , and 2, respectively.

Für die übergangsmetallkatalysierte Cyclocotrimerisierung von Alkinen gibt es eine Reihe gut fundierter Beispiele<sup>2)</sup>. Eine wertvolle Erweiterung findet das Verfahren in der Pyridinderivate liefernden Cotrimerisierung mit Nitrilen<sup>3)</sup>. Auch andere N-Heterocyclen vom Pyridon- und Pyrimidin-Typ wurden kürzlich auf ähnlichem Wege erhalten<sup>4)</sup>. Überraschenderweise ermöglicht die Einführung der alkinähnlichen P = S-Funktion eine neue Variante der Cyclocotrimerisierung und führt zu schwer oder nicht

zugänglichen, hochsubstituierten phosphor- und/oder schwefelhaltigen Heteroaromaten<sup>5)</sup>. Da die negative Ladung von Thiophosphiniten durch einen geeigneten metallorganischen Rest kompensiert werden muß, wird in Abweichung beschriebener Pyridinsynthesen mit der die Heteroatome enthaltenden Spezies begonnen und anschließend eine Cotrimerisierung mit Alkinen durchgeführt. Als Ausgangsverbindungen stehen bisher allerdings nur die mit den äußerst instabilen  $\eta^2$ -Thiophosphinito-Komplexen  $L_nM-S=PR_2$  vermutlich in einem dissoziativen Gleichgewicht befindlichen sechsgliedrigen anorganischen Heterocyclen  $[L_nM-S=PR_2]_2$  [ $L_nM = (OC)_4Mn^6)$ ,  $(\eta^5-C_5H_5)Ni^7)$ ] zur Verfügung<sup>8)</sup>. Es lag deshalb nahe, stabilere  $\eta^2$ -Komplexe zu suchen, die aber noch reaktiv genug sind, um als Ausgangspunkt der P=S-heteroanalogen Alkintrimerisierung betrachtet werden zu können. Im Gegensatz zu  $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2-PR_2=S^9)$  handelt es sich bei dem sterisch und elektronisch optimal ausgestatteten<sup>10)</sup>  $(n-C_3F_7)Fe(CO)_3$ -Komplexrumpf um ein für dieses Vorhaben geeignetes System<sup>1)</sup>.

## Resultate und Diskussion

Setzt man etherische Lösungen der sekundären Phosphansulfide **2a–e** mit  $(n-C_3F_7)Fe(CO)_4I$  (**1**)<sup>11)</sup> um, so entstehen schon um 0°C unter CO-Substitution die rotbraunen, nur unterhalb –20°C lagerstabilen, *S*-isomeren Komplexe **3a–e** [Gl. (1)]. Aufgrund ihrer mäßigen Löslichkeit in gesättigten Kohlenwasserstoffen lassen sie sich aus *n*-Hexan problemlos umkristallisieren. Eine in Anlehnung an frühere Beispiele<sup>12)</sup> thermisch induzierte Umwandlung von **3a–e** zu entsprechenden *P*-isomeren Mercaptophosphan-Komplexen mißlingt, da sich der  $(C_3F_7)Fe(CO)_3I$ -Rest oberhalb 50°C zersetzt<sup>13)</sup>. Wegen ihrer Thermolabilität und geringen Flüchtigkeit tritt nur in den Feld-desorptions-Massenspektren ein Molekülpeak auf.



Übereinstimmend mit der Kristallstruktur von **3a** zeigen die IR-Spektren von **3a–e** (vgl. Tab. 1) die typische Topologie einer meridionalen  $Fe(CO)_3$ -Anordnung. Indirekt wird hierdurch auch die seit mehr als 20 Jahren umstrittene<sup>14)</sup>  $C_{4v}$ -Pseudosymmetrie von **1** erhärtet. Gegenüber **2a–e** werden die P=S-Schwingungen bei der *S*-Koordinierung in **3a–e** in charakteristischer Weise langwellig verschoben und zwischen 550 und 570 cm<sup>–1</sup> zugeordnet. Um 220 cm<sup>–1</sup> erscheint außerdem die intensitätsschwache, fast lagekonstante Absorption der Fe–I-Valenzschwingung.

Der *P*-gebundene Wasserstoff in **3a–e** führt in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (vgl. Tab. 2) durch <sup>31</sup>P-Kopplung zu einem Dublett, das durch Wechselwirkung dieses Protons mit den Alkylwasserstoffatomen eine Feinaufspaltung zeigt. Die Koordinierung von **2a–e** an Eisen ist mit einer geringfügigen Tieffeldverschiebung aller Resonanzsignale und Vergrößerung der Kopplungskonstanten <sup>1</sup>*J*<sub>HP</sub> um 40–50 Hz verbunden<sup>9)</sup>. Umgekehrt

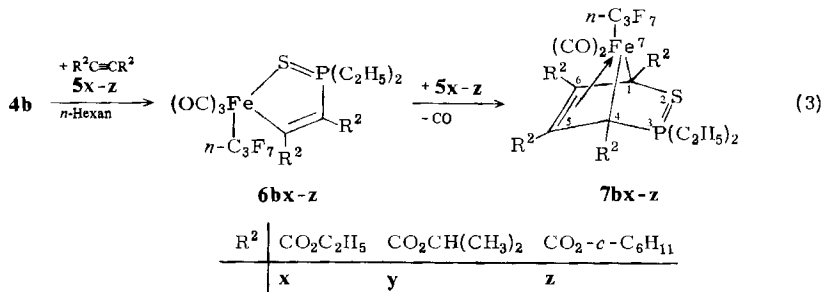
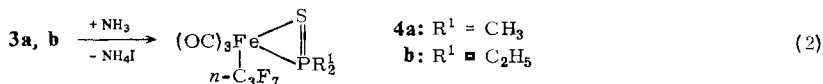
unterliegen sämtliche  $P-C_{\text{Alkyl}}$ -Signale in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren einer Verschiebung zu hohem Feld bei gleichzeitiger Verringerung der CP-Wechselwirkungskonstanten. In der Reihe der Komplexe **3a–e** nimmt die Tieffeldverschiebung der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale im Vergleich zu **2a–e**<sup>9)</sup> mit zunehmendem +I-Effekt der *P*-Alkyl-Gruppen so stark ab, daß sie sich bei **3d** in eine Hochfeldverschiebung von ca. 4 ppm umkehrt.

Tab. 1. Charakteristische Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) in den IR-Spektren von **3–7**

<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>3d</b>	<b>3e</b>	<b>4a</b>	<b>4b</b>	Zuordnung
2112 s	2111 s	2110 s	2110 s	2109 s	2101 s	2100 s	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\text{a)}$
2057 sst	2056 sst	2055 sst	2053 sst	2053 sst	2043 sch	2042 sch	
2050 sch	2050 sch	2048 sch	2046 sch	2045 m	2039 sst	2036 sst	
554 s-m	555 s-m	556 s	551 s	570 s-m	532 s	531 s	$\nu(\text{P}=\text{S})^{\text{b)}$
218 sch	217 ss	219 ss	224 ss	220 ss			$\nu(\text{Fe}-\text{I})^{\text{b)}$
<b>6bx</b>	<b>6by</b>	<b>6bz</b>	<b>7bx</b>	<b>7by</b>	<b>7bz</b>		Zuordnung
2111 s	2111 s	2110 s					$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\text{a)}$
2054 sst	2054 sst	2052 sst	2053 sst	2054 sst	2055 sst		
2042 st	2042 st	2042 st	2007 st	2010 st	2009 st		
1739 s	1736 s	1740 s	1758 s	1757 s	1756 s		$\nu(>\text{C}=\text{O})^{\text{a)}$
1724 s-m	1722 s-m	1721 s-m	1717 s-m	1725 m	1720 m		
1693 s-m	1685 s-m	1684 s-m	1689 s-m	1682 s-m	1679 s		
1538 m	1536 m	1543 m					$\nu(\text{C}=\text{C})^{\text{c)}$
536 s	536 s	538 s	550 s	553 s	545 s		$\nu(\text{P}=\text{S})^{\text{b)}$

a) In *n*-Hexan. – b) In Polyethylen. – c) In KBr.

Die Röntgenstrukturanalyse von **3a** bestätigt die *trans*-Anordnung der  $\text{C}_3\text{F}_7$ -Gruppe zum Iod am oktaedrisch konfigurierten Eisenatom (vgl. Abb. 1). Aufgrund von Hyperkonjugationseffekten<sup>10)</sup> ist der  $\text{Fe}-\text{C}(4)$ -Abstand auf 200 pm verkürzt<sup>15)</sup> (vgl. Tab. 3). Während die  $\text{P}=\text{S}$ -Bindung merkliche  $\pi$ -Wechselwirkungen aufweist, befinden sich die  $\text{Fe}-\text{I}$ <sup>16)</sup> und  $\text{Fe}-\text{S}$ -Distanzen<sup>17)</sup> im oberen Erwartungsbereich von Einfachbindungen. Von der durch die Atome I, Fe, S, C(2) und C(4) aufgespannten Ausgleichsebene weicht der Phosphor um 62 pm ab. Berücksichtigt man die durch die Geometrie am





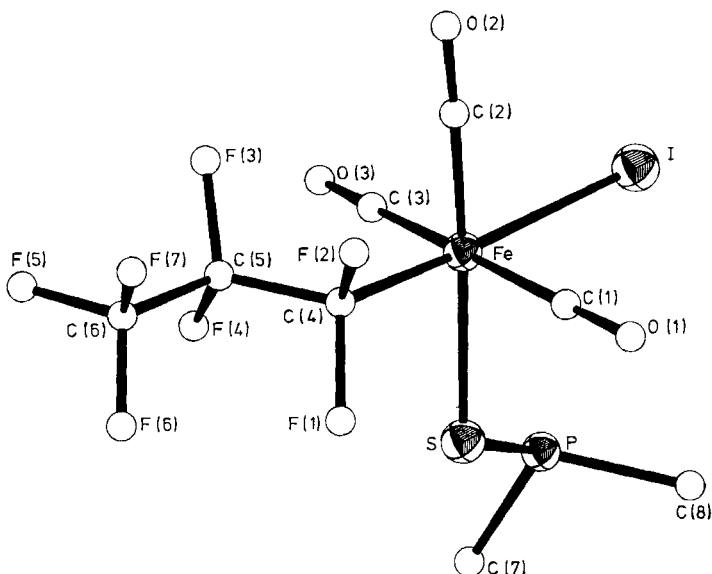


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **3a**. Zur besseren Übersicht sind die F-, O- und C-Atome vereinfacht dargestellt

Tab. 3. Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in **3a**, **4b** und **6bz** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome	Abstand			Atome	Abstand		
	<b>3a</b>	<b>4b</b>	<b>6bz</b>		<b>3a</b>	<b>4b</b>	<b>6bz</b>
Fe-I	267.3 (1)			F (7)-C (6)	128.3 (9)	130.6 (4)	132.9 (8)
Fe-S	237.6 (2)	241.4 (1)	235.6 (2)	O (1)-C (1)	113.4 (7)	113.1 (4)	114.2 (7)
Fe-P		223.0 (1)		O (2)-C (2)	113.4 (7)	112.6 (4)	114.5 (7)
Fe-C (1)	184.5 (6)	183.0 (3)	182.2 (6)	O (3)-C (3)	112.5 (6)	113.7 (4)	113.2 (7)
Fe-C (2)	179.0 (7)	183.1 (3)	181.0 (6)	O (4)-C (31)			123.1 (9)
Fe-C (3)	185.0 (6)	180.2 (3)	180.7 (6)	O (5)-C (31)			138.5 (7)
Fe-C (4)	199.4 (7)	200.1 (3)	198.6 (7)	O (5)-C (32)			144.5 (9)
Fe-C (40)			200.5 (7)	O (6)-C (41)			118.1 (6)
S-P	200.6 (2)	201.1 (1)	200.1 (3)	O (7)-C (41)			134.6 (6)
P-C (7)	180.8 (6)	184.1 (3)	181.3 (5)	O (7)-C (42)			150.2 (5)
P-C (8)	179.1 (6)	182.7 (3)	180.3 (6)	C (4)-C (5)	148.0 (9)	152.8 (4)	152.5 (9)
P-C (30)			182.8 (5)	C (5)-C (6)	155.0 (10)	154.8 (4)	149.0 (11)
F (1)-C (4)	140.2 (6)	138.1 (3)	142.5 (6)	C (7)-C (10)		154.5 (5)	154.9 (7)
F (2)-C (4)	141.1 (7)	138.7 (3)	142.4 (6)	C (8)-C (9)		154.5 (4)	151.9 (8)
F (3)-C (5)	135.8 (7)	135.2 (3)	138.7 (7)	C (30)-C (31)		140.7 (9)	
F (4)-C (5)	139.0 (8)	134.0 (4)	136.3 (7)	C (30)-C (40)		135.6 (9)	
F (5)-C (6)	131.7 (9)	129.5 (4)	132.9 (8)	C (40)-C (41)		155.5 (7)	
F (6)-C (6)	129.4 (9)	130.9 (4)	132.7 (8)				

Tab. 3 (Fortsetzung)

Atome	$\angle a$	Winkel $\angle b$	$\angle c$	Atome	$\angle a$	Winkel $\angle b$	$\angle c$
I-Fe-S	98.3(1)			Fe-C(2)-O(2)	178.3(7)	179.2(3)	175.4(7)
I-Fe-C(1)	89.5(2)			Fe-C(3)-O(3)	177.7(6)	177.3(3)	176.1(7)
I-Fe-C(2)	86.0(2)			Fe-C(4)-F(1)	114.1(4)	112.7(2)	114.6(4)
I-Fe-C(3)	85.4(2)			Fe-C(4)-F(2)	111.6(4)	112.4(2)	112.6(4)
I-Fe-C(4)	172.7(2)			Fe-C(4)-C(5)	120.2(4)	117.0(2)	121.8(5)
S-Fe-P		51.13(3)		F(1)-C(4)-F(2)	102.9(4)	103.1(2)	100.1(4)
S-Fe-C(1)	87.0(2)	91.9(1)	87.0(2)	F(1)-C(4)-C(5)	104.2(5)	104.9(2)	102.6(5)
S-Fe-C(2)	175.7(2)	91.1(1)	87.9(2)	F(2)-C(4)-C(5)	101.8(5)	105.5(2)	102.3(5)
S-Fe-C(3)	88.6(2)	99.4(1)	176.2(3)	F(3)-C(5)-F(4)	107.8(5)	108.5(3)	105.8(5)
S-Fe-C(4)	87.7(2)	166.7(1)	88.0(2)	F(3)-C(5)-C(4)	110.0(6)	108.6(2)	106.9(6)
S-Fe-C(40)			87.4(2)	F(3)-C(5)-C(6)	105.8(6)	105.1(3)	104.7(6)
P-Fe-C(1)		89.1(1)		F(4)-C(5)-C(4)	106.7(6)	108.8(3)	108.0(6)
P-Fe-C(2)		87.6(1)		F(4)-C(5)-C(6)	104.6(6)	106.3(3)	106.7(6)
P-Fe-C(3)		150.5(1)		C(4)-C(5)-C(6)	121.2(6)	119.1(3)	123.5(6)
P-Fe-C(4)		115.6(1)		F(5)-C(6)-F(6)	106.8(8)	106.6(3)	105.3(7)
C(1)-Fe-C(2)	93.0(3)	172.7(1)	172.9(3)	F(5)-C(6)-F(7)	108.4(7)	109.9(4)	107.3(6)
C(1)-Fe-C(3)	172.7(3)	92.1(2)	93.3(3)	F(5)-C(6)-C(5)	110.5(6)	112.6(3)	111.9(7)
C(1)-Fe-C(4)	86.8(3)	87.1(1)	87.8(3)	F(6)-C(6)-F(7)	106.8(7)	107.5(3)	107.3(7)
C(1)-Fe-C(40)			89.5(3)	F(6)-C(6)-C(5)	112.1(6)	110.2(3)	111.9(6)
C(2)-Fe-C(3)	91.9(3)	94.0(2)	92.1(3)	F(7)-C(6)-C(5)	112.0(8)	109.8(3)	112.8(7)
C(2)-Fe-C(4)	88.0(3)	88.4(1)	96.9(3)	P-C(7)-C(10)		113.0(2)	112.9(4)
C(2)-Fe-C(40)			85.3(3)	P-C(8)-C(9)		112.9(2)	114.1(5)
C(3)-Fe-C(4)	98.9(3)	93.9(1)	88.2(3)	P-C(30)-C(31)			114.0(4)
C(3)-Fe-C(40)			96.3(3)	P-C(30)-C(40)			114.1(6)
C(4)-Fe-C(40)			174.8(2)	C(31)-C(30)-C(40)			131.5(5)
Fe-S-P	112.6(1)	59.71(3)	100.9(1)	O(4)-C(31)-O(5)			121.5(8)
Fe-P-S		69.16(3)		O(4)-C(31)-C(30)			125.5(6)
Fe-P-C(7)		125.6(1)		O(5)-C(31)-C(30)			113.0(6)
Fe-P-C(8)		124.2(1)		O(5)-C(32)-C(33)			110.5(6)
S-P-C(7)	107.1(2)	111.9(1)	112.3(3)	O(5)-C(32)-C(37)			107.8(6)
S-P-C(8)	115.9(2)	114.3(1)	110.7(2)	C(30)-C(40)-C(41)			117.1(6)
S-P-C(30)			105.7(3)	Fe-C(40)-C(30)			129.0(4)
C(7)-P-C(8)	107.9(3)	105.3(2)	107.1(3)	Fe-C(40)-C(41)			113.7(4)
C(7)-P-C(30)			109.9(3)	O(6)-C(41)-O(7)			127.0(5)
C(8)-P-C(30)			111.2(3)	O(6)-C(41)-C(40)			123.9(5)
C(31)-O(5)-C(32)			118.1(6)	O(7)-C(41)-C(40)			108.7(4)
C(41)-O(7)-C(42)			115.8(4)	O(7)-C(42)-C(43)			105.0(4)
Fe-C(1)-O(1)	179.1(7)	179.8(2)	179.2(5)	O(7)-C(42)-C(47)			109.8(5)

Phosphor vorgegebene Orientierung des Wasserstoffatoms, so ist die basenunterstützte HI-Eliminierung aus **3a-e**, welche die gelben  $\eta^2$ -Thiophosphinito-Komplexe **4a-e** liefert [Gl. (2)], sehr begünstigt. Ligandenaustauschprozesse unter Bildung von  $(n\text{-C}_3\text{F}_7)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2\text{I}^{18}$  spielen hierbei keine Rolle. Geringe Ausbeuten und Ther-

molabilität verhindern jedoch die Isolierung von analysenreinem **4c–e**. Auch die Ausbeuten der nicht sublimierbaren, dreigliedrigen Heterocyklen **4a, b** leiden unter der sehr guten Löslichkeit in *n*-Pentan. Ihre monomere Zusammensetzung ergibt sich eindeutig aus den Massenspektren. Ausgehend von den intensitätsschwachen Molekülpeaks werden schrittweise alle drei CO-Liganden abgespalten. Hieran schließt sich entweder die Eliminierung des  $R_2P=S$ -Bruchstücks oder der Abbau der  $C_3F_7$ -<sup>19)</sup> und *P*-Alkyl-Gruppen.

Bei **4a, b** handelt es sich um die ersten Beispiele von reaktiven  $\eta^2-P=S$ -Komplexen mit einem 3d-Metall. Sie waren bisher nur mit Elementen aus der 4d- und 5d-Reihe bekannt<sup>20)</sup>; letztere sind im Gegensatz zu **4a, b** jedoch nicht zur Alkininsertion befähigt. Durch ihren  $-I$ -Effekt verleiht die Perfluorpropyl-Gruppe den Verbindungen **4a, b** eine für deren Isolierung und Identifizierung hinreichende Stabilität. Selbst bei 50 °C besteht in *n*-Hexan keine Neigung zu Oligo- oder Dimerisierung, wie sie bei den nicht in Substanz faßbaren, sondern nur durch Abfangreaktionen mit elektrophilen Alkinen indirekt nachweisbaren  $\eta^2-P=S$ -Komplexen von Mangan und Nickel des Typs  $L_nM-S=P\dot{R}_2$  dominiert.

Den IR-Spektren läßt sich im 5- $\mu$ m-Bereich eine meridionale Anordnung der CO-Liganden entnehmen, wobei die Schwingung der *cis*-ständigen Carbonylgruppe jetzt auf der kurzwelligen Seite der  $\nu_{as}(CO)$  zuzuordnenden, intensivsten Bande absorbiert (vgl. Tab. 1). Ein derartiges Muster spricht für eine, auch kristallographisch bestätigte, *trans*-Stellung des Phosphors zu diesem CO-Liganden, die durch eine Wanderung der

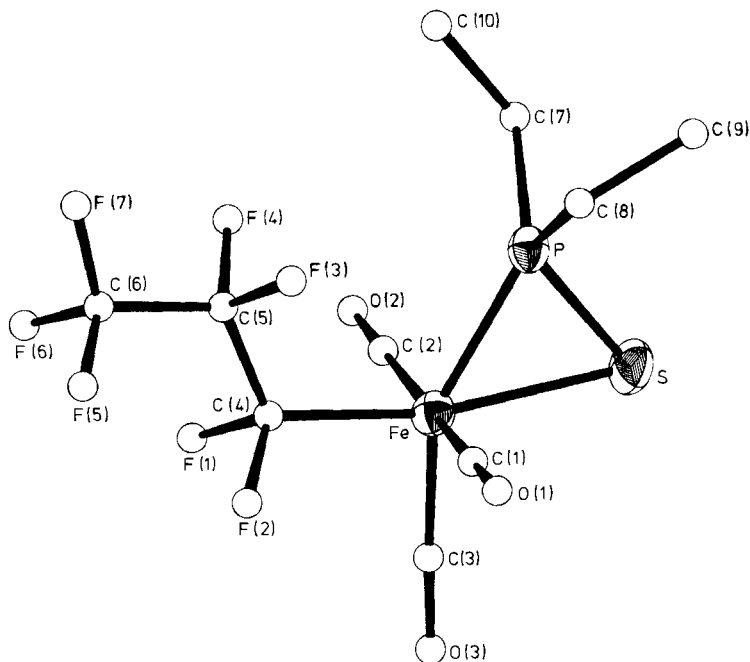


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **4b**. Zur besseren Übersicht sind die F-, O- und C-Atome vereinfacht dargestellt

nun ihrerseits in *trans*-Position zum Schwefel befindlichen  $C_3F_7$ -Gruppe im Übergangszustand  $3 \rightarrow 4$  ermöglicht wird.

Bemerkenswerterweise bleibt der röntgenographisch ermittelte  $P=S$ -Abstand in **4b** im Vergleich zu **3a** praktisch unverändert (vgl. Tab. 3). Die  $Fe-P$ -<sup>21)</sup> und  $Fe-S$ -Kontakte<sup>17)</sup> liegen im Erwartungsbereich. Trotz des für side-on gebundene  $P=S$ -Liganden<sup>20)</sup> typischen  $P-Fe-S$ -Winkels von  $51^\circ$  und der in den Winkeln  $P-Fe-C(4)$  und  $P-Fe-C(3)$  ausgedrückten starken Deformation des Koordinationsoktaeders am Eisen (vgl. Abb. 2) ist der exocyclische Winkel  $C(3)-Fe-C(4)$  nicht aufgeweitet und befinden sich die Atome  $Fe, S, P, C(3)$  und  $C(4)$  in einer Ebene.

Im Temperaturbereich von  $-60$  bis  $+60^\circ C$  beobachtet man in den  $^1H$ -NMR-Spektren kein dynamisches Verhalten. **4a** zeigt bei  $\delta = 2.10$  ein lagekonstantes Dublett ( $^2J_{HP} = 12.3$  Hz) und **4b** zwischen 1.1 und 1.7 bzw. 2.0 und 2.6 zwei Multipletts für die Ethylprotonen<sup>22)</sup>. Auch bei platinhaltigen  $\eta^2$ -Phosphansulfid-Komplexen tritt keine Rotation des  $P=S$ -Heteroolefins auf<sup>23)</sup>.

In früheren Arbeiten<sup>5,8)</sup> wurde die Schlüsselfunktion der dreigliedrigen Heterocyclen  $L_nM-S=PR_2$  bei der Cyclocotrimerisierung von  $\eta^2$ -Thiophosphiniten mit Alkinen zwar vermutet, Argumente für eine direkte Reaktion der dimeren Spezies  $[L_nM-S=PR_2]_2$ <sup>6,7)</sup> mit Alkinen ließen sich aber nie vollständig ausräumen. Um nachzuweisen, daß die von uns aufgestellte Hypothese richtig ist, wurde **4b** bei  $50^\circ C$  in

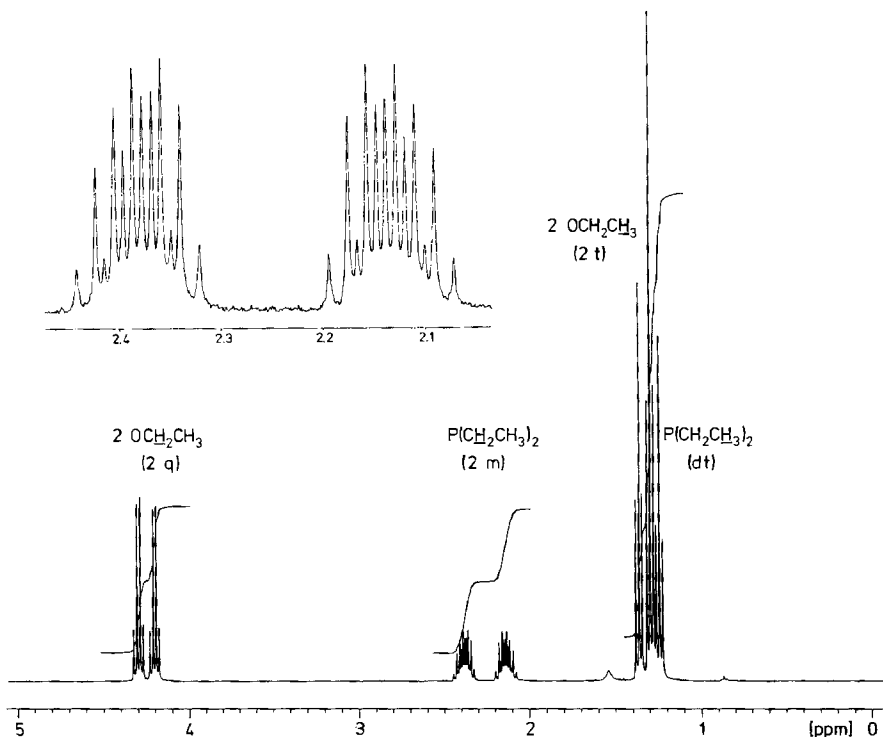


Abb. 3. 400-MHz- $^1H$ -NMR-Spektrum von **6bx** (in  $CDCl_3$ ); nähere Einzelheiten im Text und im Exp. Teil



*n*-Hexan mit den elektrophilen Acetylderivaten **5x** – **z** umgesetzt. Durch Alkininsertion in die Eisen-Phosphor-Bindung entstehen tatsächlich die hellgelben, in unpolaren Solventien mäßig löslichen, gegenüber Luft und Feuchtigkeit wenig empfindlichen, *S*-verknüpften Ferracyclopentadiene **6bx** – **z** [Gl. (3)]. Damit sind Verbindungen vom Typ **4b** zweifelsohne als Ausgangspunkt der *P* = *S*-heteroanalogen Alkintrimerisierung zu betrachten.

Wie bei **3a** – **e** zeigen die IR-Absorptionen im 5- $\mu$ m-Bereich der Spektren von **6bx** – **z** eine meridionale Geometrie des  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragments, entsprechend einer *trans*-Stellung der *cis*-ständigen CO-Gruppe zum Schwefel (vgl. Tab. 1). Im Gegensatz zu 80-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren lassen sich bei 400 MHz Meßfrequenz die Signalgruppen eindeutig zuordnen (vgl. Abb. 3). Während die Esterprotonen die erwarteten Muster ergeben, verursachen die diastereotopen Methylenprotonen der *P*-gebundenen Ethylgruppen zwei Multipletts mit je 12 Linien eines  $\text{A}_3\text{MNX}$ -Spektrums und die Methylwasserstoffatome ein Dublett von Triplets. Für die Eisen-Schwefel-Bindung in **6bx** – **z** sprechen die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Signale, da keine PF-Kopplungen auftreten. Diese Beobachtung wird durch die Kristallstrukturbestimmung von **6bz** untermauert.

Im Einklang mit den  $\text{C}=\text{C}$ - und  $\text{P}=\text{S}$ -Valenzschwingungen in den IR-Spektren zeigt die Kristallstruktur von **6bz** typische Merkmale eines Heterocyclopentadien-Gerüsts<sup>8)</sup> mit verkürzten *P* – *S*- und  $\text{C}(30)$  –  $\text{C}(40)$ -Abständen (vgl. Tab. 3). Der Perfluorpropyligand bevorzugt *trans*-Anordnung zu  $\text{C}(40)$ , wobei die  $\text{Fe} - \text{C}(40)$ -Distanz mit 200 pm

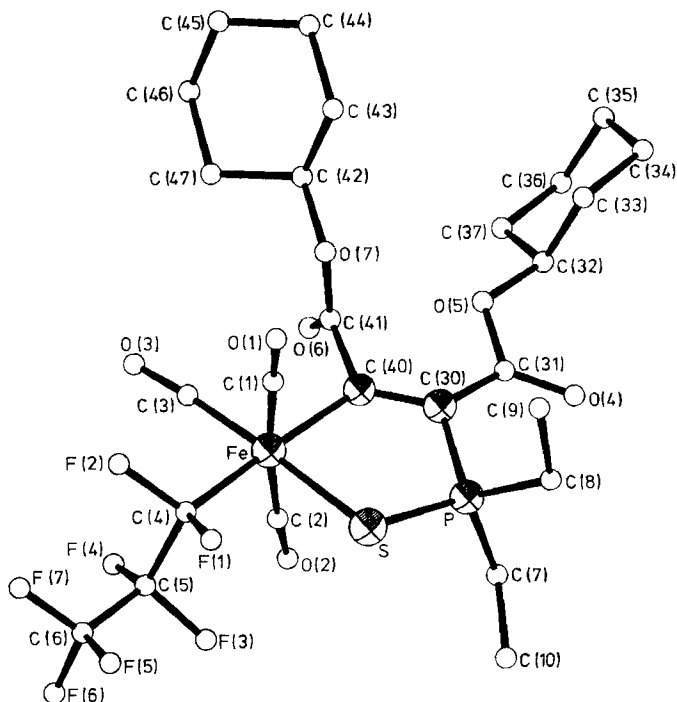


Abb. 4. ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **6bz**. Zur besseren Übersicht wurde ein Teil der Atome vereinfacht dargestellt

typisch für einen an Eisen gebundenen,  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff ist<sup>24)</sup>. Der fünfgliedrige Ring in **6bz** besitzt annähernd Briefumschlag-Konformation, in der das Phosphoratom ca. 40 pm von der durch Fe, S, C(30) und C(40) gebildeten Ausgleichsebene „nach unten“ abweicht (vgl. Abb. 4); der Interplanarwinkel beträgt  $18^\circ$ . Aus sterischen Gründen stehen die Estergruppen senkrecht aufeinander<sup>8)</sup>.

**6bx – z** verhalten sich gegenüber Acetylenen kinetisch labil und können somit bei der P = S-analogen Alkintrimerisierung als reaktive Zwischenstufen aufgefaßt werden. Da sich am Metallzentrum von **6bx – z** genügend austauschbare CO-Liganden befinden, verläuft die Weiterreaktion mit **5x – z** nach bekanntem Mechanismus<sup>25)</sup> über eine CO-Substitution, der sich eine Einschiebung von **5x – z** in die Fe – C-Bindung anschließt, und weitere Zwischenstufen zu den hellgelben, nur in polaren Lösungsmitteln gut löslichen, in jeder Hinsicht bemerkenswert stabilen  $\lambda^3$ -Thia- $\lambda^5$ -phosphaferribicyclo-[2.2.1]heptadienen **7bx – z** [Gl. (3)]. Diese lassen sich auch als  $\eta^4$ -Heteroaromaten-Komplexe auffassen<sup>25)</sup>. Im IR-Spektrum sind sie durch nur zwei intensive  $\nu(C\equiv O)$ -Banden charakterisiert, deren Lage fast mit derjenigen von  $(n-C_3F_7)Fe(CO)_2$ -( $\eta^5-C_5R_5$ )<sup>26)</sup> übereinstimmt (vgl. Tab. 1). Während um  $1700\text{ cm}^{-1}$  die typischen Banden der Estercarbonylfunktionen erscheinen, sind die C = C-Absorptionen durch intensive C – F-Banden verdeckt. Analog **3**, **4** und **6** deutet die P = S-Schwingung bei ca.  $550\text{ cm}^{-1}$  auf signifikante  $\pi$ -Bindungsanteile hin, wodurch bestätigt wird, daß sich die  $R_2P=S$ -Einheit tatsächlich wie ein Alkin verhält und ohne größere Veränderungen ihrer geometrischen und elektronischen Struktur an den Cyclisierungsreaktionen teilnimmt.

Aufgrund der sehr geringen Flüchtigkeit von **7bx – z** lassen sich die Molmassen dieser Heterocyclen nur durch Felddesorptions-Massenspektren belegen. Die geringe Hochfeldverschiebung der  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signale von ca. 1.5 ppm gegenüber **6bx – z** ist charakteristisch und wurde schon bei einem anderen, röntgenographisch abgesicherten Beispiel<sup>25)</sup> gefunden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie*, für die finanzielle Förderung dieser Arbeit sowie der *BASF Aktiengesellschaft* für die Überlassung von Pentacarbonyleisen. Weiterhin danken wir Herrn Prof. Dr. J. Strähle für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse und Herrn H. Bartholomä für die Aufnahme der zahlreichen Felddesorptions-Massenspektren.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter  $N_2$ -Schutzgas in getrockneten (Natrium, Molekularsieb) und  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln. Diethylether wurde jeweils frisch über  $LiAlH_4$  destilliert. Die Solventien für die chromatographischen Arbeiten waren lediglich filtriert und entgast.

Massenspektren: Varian MAT 711 A. – IR-Spektren: Beckman IR 12 (5- $\mu\text{m}$ -Bereich) und FT-Spektrometer Bruker IFS 113c. –  $^1H$ -,  $^{13}C\{^1H\}$ - und  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (80, 20.115 bzw. 32.391 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ $D_2O$ ). –  $^1H$ -NMR-Spektren von **6bx, y** [bezogen auf Chloroform ( $\delta = 7.240\text{ ppm}$ )]: Bruker Cryospec WM 400. – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer 4000. – Mitteldruckflüssigkeitschromatographie: Lobar-Fertigsäule Gr. B (310-25) LiChroprep Si 60 (40 – 63  $\mu\text{m}$ ) (Fa. Merck); Duramat-Pumpe (Fa. CFG); UV-Detektor Typ 6 mit Multiplexer 1133 und Schreiber UA 5 (Fa. ISCO).

1. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphansulfid-Komplexe 3a–e*: Bei  $-18^{\circ}\text{C}$  (**3a, b**) bzw.  $0^{\circ}\text{C}$  (**3c–e**) wird die Lösung von 3.0 mmol  $\text{R}_2^1\text{HPS}$  (**2a–e**)<sup>9)</sup> in 30 ml Ether zu einer Lösung von 3.0 mmol  $(n\text{-C}_3\text{F}_7)\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}$  (**1**)<sup>11)</sup> in 100 ml Ether getropft. Unter langsamem Erwärmen auf  $25^{\circ}\text{C}$  wird 12 h gerührt, bei **3d, e** noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Solvens i. Vak. kristallisiert man aus *n*-Hexan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  um.

1. *mer-Tricarbonyl(dimethylphosphansulfid)(heptafluorpropyl)iodoeisen (3a)*: Einwaage 282 mg (3.0 mmol) **2a** und 1390 mg (3.0 mmol) **1**. Ausb. 1340 mg (84%), Schmp.  $57^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol):  $\delta = 23.4$  (s). – MS (FD, 8 kV):  $m/e = 530$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_7\text{FeIO}_3\text{PS}$  (529.9) Ber. C 18.13 H 1.33 Fe 10.54 I 23.95 S 6.05  
Gef. C 18.29 H 1.48 Fe 10.69 I 24.09 S 6.38

2. *mer-Tricarbonyl(diethylphosphansulfid)(heptafluorpropyl)iodoeisen (3b)*: Einwaage 367 mg (3.0 mmol) **2b** und 1390 mg (3.0 mmol) **1**. Ausb. 1310 mg (78%), Schmp.  $34^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol):  $\delta = 45.2$  (s). – MS (FD, 8 kV):  $m/e = 558$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{F}_7\text{FeIO}_3\text{PS}$  (558.0) Ber. C 21.53 H 1.99 Fe 10.01 I 22.76 S 5.75  
Gef. C 21.44 H 2.03 Fe 10.37 I 22.46 S 6.16

3. *mer-Tricarbonyl(dipropylphosphansulfid)(heptafluorpropyl)iodoeisen (3c)*: Einwaage 450 mg (3.0 mmol) **2c** und 1390 mg (3.0 mmol) **1**. Ausb. 410 mg (23%), Schmp.  $18^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol):  $\delta = 37.1$  (s). – MS (FD, 8 kV):  $m/e = 586$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{F}_7\text{FeIO}_3\text{PS}$  (586.0) Ber. C 24.60 H 2.58 Fe 9.53 I 21.66 S 5.47  
Gef. C 24.82 H 2.51 Fe 9.88 I 20.96 S 6.36

4. *mer-Tricarbonyl(di-tert-butylphosphansulfid)(heptafluorpropyl)iodoeisen (3d)*: Einwaage 535 mg (3.0 mmol) **2d** und 1390 mg (3.0 mmol) **1**. Ausb. 300 mg (16%), Schmp.  $64^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol):  $\delta = 70.4$  (s). – MS (FD, 8 kV):  $m/e = 614$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{F}_7\text{FeIO}_3\text{PS}$  (614.1) Ber. C 27.38 H 3.12 Fe 9.09 I 20.67 S 5.22  
Gef. C 27.64 H 3.35 Fe 8.90 I 20.48 S 5.48

5. *mer-Tricarbonyl(dicyclohexylphosphansulfid)(heptafluorpropyl)iodoeisen (3e)*: Einwaage 690 mg (3.0 mmol) **2e** und 1390 mg (3.0 mmol) **1**. Ausb. 960 mg (48%), Schmp.  $71^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol):  $\delta = 52.8$  (s). – MS (FD, 8 kV):  $m/e = 666$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{F}_7\text{FeIO}_3\text{PS}$  (666.2) Ber. C 32.45 H 3.48 Fe 8.38 I 19.05 S 4.81  
Gef. C 32.66 H 3.68 Fe 8.07 I 18.73 S 4.97

II. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der  $\eta^2$ -Thiophosphinito-Komplexe 4a, b*: Durch eine Lösung von ca. 2.5 mmol **3a, b** in 100 ml *n*-Hexan leitet man 15 s einen kräftigen  $\text{NH}_3$ -Strom. Anschließend zieht man das Solvens i. Vak. ab, behandelt den Rückstand zweimal mit je 50 ml *n*-Pentan, filtriert die Extrakte über 5 mm Kieselgel (40–63  $\mu\text{m}$ ) und engt das Volumen i. Vak. auf ca. 30 ml ein. **4a, b** kristallisieren bei  $-30^{\circ}\text{C}$  in gelben Nadeln.

1. *mer-Tricarbonyl( $\eta^2$ -dimethylthiophosphinito)(heptafluorpropyl)eisen (4a)*: Einwaage 1325 mg (2.5 mmol) **3a**. Ausb. nach fraktionierter Kristallisation 260 mg (26%), Schmp.  $41^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.10$  [d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.3$  Hz;  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ ]. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol):  $\delta = 37.6$  (tt,  $^3J_{\text{PF}} = 15.4$ ,  $^4J_{\text{PF}} = 9.0$  Hz). – MS (FD, 8 kV):  $m/e = 402$  ( $\text{M}^+$ ); (70 eV):  $m/e = 402$  (7%,  $\text{M}^+$ ), 374 (16,  $\text{M} - \text{CO}$ ), 346 (48,  $\text{M} - 2 \text{CO}$ ), 318 (30,  $\text{M} - 3 \text{CO}$ ), 225 (100,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}^+$ ), 119 (34,  $\text{FeSP}^+$ ), 93 [96,  $(\text{CH}_3)_2\text{PS}^+$ ].

$\text{C}_8\text{H}_6\text{F}_7\text{FeO}_3\text{PS}$  (402.0) Ber. C 23.90 H 1.50 Fe 13.89 S 7.97  
Gef. C 24.49 H 1.62 Fe 13.72 S 8.27

2. *mer-Tricarbonyl( $\eta^2$ -diethylthiophosphinito)(heptafluorpropyl)eisen (4b)*: Einwaage 1400 mg (2.5 mmol) **3b**. Ausb. nach fraktionierter Kristallisation 500 mg (47%), Schmp.  $15^{\circ}\text{C}$ . –

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.1 - 1.7$  [m; 6H,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ], 2.0–2.6 [m; 4H,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ]. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol):  $\delta = 58.7$  (tt,  $^3J_{\text{PF}} = 14.6$ ,  $^4J_{\text{PF}} = 8.2$  Hz). – MS (FD, 8 kV):  $m/e = 430$  ( $\text{M}^+$ ); (70 eV):  $m/e = 430$  (6%,  $\text{M}^+$ ), 402 (11,  $\text{M} - \text{CO}$ ), 374 (40,  $\text{M} - 2 \text{CO}$ ), 346 (29,  $\text{M} - 3 \text{CO}$ ), 225 (100,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}^+$ ), 121 [74,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}^+$ ], 119 (26,  $\text{FeSP}^+$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{FeO}_3\text{PS}$  (430.1) Ber. C 27.93 H 2.34 Fe 12.99 S 7.45  
Gef. C 28.06 H 2.42 Fe 13.18 S 7.42

III. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heteroferracyclopentadiene 6bx – z*: Eine frisch bereitete Lösung von ca. 2.5 mmol **4b** in 50 ml *n*-Hexan wird mit 3.0 mmol  $\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CR}^2$  (**5x – z**) versetzt und 6 h bei 50°C gerührt. Anschließend filtriert man über 3 cm Kieselgel (40–63  $\mu\text{m}$ ), wäscht mit 100 ml  $\text{CHCl}_3$ /*n*-Hexan (1:5) nach und zieht das Solvens i. Vak. ab. Mitteldruck-säulenchromatographie an Kieselgel mit  $\text{CHCl}_3$ /*n*-Hexan (1:5) (5. Fraktion) und nachfolgendes Umkristallisieren aus *n*-Hexan bei –30°C liefert analysenreines **6bx – z**.

1. *mer-5,5,5-Tricarbonyl-2,2-diethyl-5-(heptafluorpropyl)-1 $\lambda^3$ -thia-2 $\lambda^5$ -phospha-5-ferra-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonensäure-diethylester (6bx)*: Einwaage 1070 mg (2.5 mmol) **4b** und 510 mg (3.0 mmol) **5x**. Ausb. 240 mg (16%), Schmp. 60°C (Zers.-P. >120°C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 80 MHz):  $\delta = 1.0 - 1.5$  [m; 12H,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  und 2  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ], 1.9–2.9 [m; 4H,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ], 4.27 (pseudoquint; 4H, 2  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); (400 MHz):  $\delta = 1.27$  [dt,  $^3J_{\text{HP}} = 20.72$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.59$  Hz; 6H,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ], 1.29 und 1.36 (2 t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.15$  bzw. 7.17 Hz; je 3H, 2  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.07–2.19 und 2.32–2.44 [2 m; je 2H,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ], 4.20 und 4.29 (2 q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.15$  bzw. 7.17 Hz; je 2H, 2  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol):  $\delta = 90.2$  (s). – MS (FD, 8 kV):  $m/e = 600$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{F}_7\text{FeO}_7\text{PS}$  (600.2) Ber. C 32.02 H 3.36 Fe 9.30 S 5.34  
Gef. C 32.37 H 3.42 Fe 8.97 S 5.27

2. *mer-5,5,5-Tricarbonyl-2,2-diethyl-5-(heptafluorpropyl)-1 $\lambda^3$ -thia-2 $\lambda^5$ -phospha-5-ferra-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonensäure-diisopropylester (6by)*: Einwaage 1070 mg (2.5 mmol) **4b** und 600 mg (3.0 mmol) **5y**. Ausb. 370 mg (23%), Schmp. 77°C (Zers.-P. >120°C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 80 MHz):  $\delta = 1.2 - 1.4$  [m; 18H,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  und 2  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.0–3.0 [m; 4H,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ], 4.9–5.4 [m; 2H, 2  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ]; (400 MHz):  $\delta = 1.26$  [dt,  $^3J_{\text{HP}} = 20.64$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.58$  Hz; 6H,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ], 1.28 und 1.36 [2 d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.27$  bzw. 6.29 Hz; je 6H, 2  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.06–2.18 und 2.28–2.41 [2 m; je 2H,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ], 5.07 und 5.15 [2 sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.27$  bzw. 6.30 Hz; je 1H, 2  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ]. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol):  $\delta = 89.4$  (s). – MS (FD, 8 kV):  $m/e = 628$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{F}_7\text{FeO}_7\text{PS}$  (628.3) Ber. C 38.23 H 3.85 Fe 8.89 S 5.10  
Gef. C 38.47 H 4.08 Fe 8.92 S 5.46

3. *mer-5,5,5-Tricarbonyl-2,2-diethyl-5-(heptafluorpropyl)-1 $\lambda^3$ -thia-2 $\lambda^5$ -phospha-5-ferra-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonensäure-dicyclohexylester (6bz)*: Einwaage 1070 mg (2.5 mmol) **4b** und 840 mg (3.0 mmol) **5z**. Ausb. 190 mg (11%), Schmp. 74°C (Zers.-P. >120°C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 80 MHz):  $\delta = 0.9 - 3.0$  [m;  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  und 2  $\text{OC}_6\text{H}_{11}$ ]. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol):  $\delta = 89.1$  (s). – MS (FD, 8 kV):  $m/e = 708$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{F}_7\text{FeO}_7\text{PS}$  (708.4) Ber. C 44.08 H 4.55 Fe 7.88 S 4.53  
Gef. C 44.23 H 4.38 Fe 7.81 S 4.75

IV. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heteroferrabicycloheptadiene 7bx – z*: Man verfährt entsprechend III, zur Reaktionslösung gibt man jedoch weitere 3.0 mmol **5x – z** und rührt noch 3 h bei 60°C. Die Aufarbeitung erfolgt entspr. III, die 6. Fraktion wird aus *n*-Hexan umkristallisiert.

1. 7,7-Dicarbonyl-3,3-diethyl-7-(heptafluorpropyl)-2 $\lambda^3$ -thia-3 $\lambda^5$ -phospha-7-ferra- $\eta^2$ -bicyclo-[2.2.1]hepta-2,5-dien-1,4,5,6-tetracarbonsäure-tetraethylester (**7bx**): Einwaage 1070 mg (2.5 mmol) **4b** und zweimal 510 mg (zweimal 3.0 mmol) **5x**. Ausb. 370 mg (20%), Schmp. 62 °C (Zers.-P. >100 °C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.0–1.4 [m; 18 H, P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 4 OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 2.1–3.0 [m; 4 H, P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.1–4.5 (m; 8 H, 4 OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Toluol):  $\delta$  = 88.6 (s). – MS (FD, 8 kV):  $m/e$  = 742 (M<sup>+</sup>).

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>F<sub>7</sub>FeO<sub>10</sub>PS (742.4) Ber. C 40.45 H 4.07 Fe 7.52 S 4.32

Gef. C 40.16 H 4.31 Fe 7.73 S 4.58

2. 7,7-Dicarbonyl-3,3-diethyl-7-(heptafluorpropyl)-2 $\lambda^3$ -thia-3 $\lambda^5$ -phospha-7-ferra- $\eta^2$ -bicyclo-[2.2.1]hepta-2,5-dien-1,4,5,6-tetracarbonsäure-tetraisopropylester (**7by**): Einwaage 1070 mg (2.5 mmol) **4b** und zweimal 600 mg (zweimal 3.0 mmol) **5y**. Ausb. 480 mg (24%), Schmp. 109 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.0–1.4 [m; 30 H, P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 4 OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.1–3.0 [m; 4 H, P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.9–5.4 [m; 4 H, 4 OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Toluol):  $\delta$  = 87.8 (s). – MS (FD, 8 kV):  $m/e$  = 798 (M<sup>+</sup>).

C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>F<sub>7</sub>FeO<sub>10</sub>PS (798.5) Ber. C 43.62 H 4.80 Fe 6.99 S 4.01

Gef. C 43.72 H 5.06 Fe 7.25 S 4.32

3. 7,7-Dicarbonyl-3,3-diethyl-7-(heptafluorpropyl)-2 $\lambda^3$ -thia-3 $\lambda^5$ -phospha-7-ferra- $\eta^2$ -bicyclo-[2.2.1]hepta-2,5-dien-1,4,5,6-tetracarbonsäure-tetracyclohexylester (**7bz**): Einwaage 1070 mg (2.5 mmol) **4b** und zweimal 840 mg (zweimal 3.0 mmol) **5z**. Ausb. 430 mg (18%), Schmp. 59 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.9–2.9 [m; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 4 OC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>]. – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Toluol):  $\delta$  = 87.5 (s). – MS (FD, 8 kV):  $m/e$  = 959 (M + 1).

C<sub>41</sub>H<sub>54</sub>F<sub>7</sub>FeO<sub>10</sub>PS (958.7) Ber. C 51.36 H 5.68 Fe 5.83 S 3.34

Gef. C 51.66 H 5.79 Fe 5.97 S 3.07

#### V. Röntgenstrukturanalysen von **3a**, **4b** und **6bz**\*)

**3a** kristallisiert bei 243 K aus *n*-Hexan. Da sich die Verbindung bei Raumtemperatur langsam zersetzt, wurden alle röntgenographischen Untersuchungen bei 193 K durchgeführt. Aus Buerger-Präzessionsaufnahmen leitet sich die monokline Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* ab. Die Gitterkonstanten wurden auf einem Einkristalldiffraktometer<sup>27)</sup> anhand von 25 genau zentrierten Reflexen hoher

Tab. 4. Kristalldaten von **3a**, **4b** und **6bz**

	<b>3a</b>	<b>4b</b>	<b>6bz</b>
Formel	IFeSPF <sub>7</sub> O <sub>3</sub> C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>	FeSPF <sub>7</sub> O <sub>3</sub> C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	FeSPF <sub>7</sub> O <sub>7</sub> C <sub>26</sub> H <sub>32</sub>
Molmasse	529.92	430.06	708.41
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 1
Meßtemperatur [K]	193	173	193
Gitterkonstanten			
<i>a</i>	= 695.1 (2) pm	2785.8 (2) pm	1136.7 (2) pm
<i>b</i>	= 1070.6 (3) pm	690.7 (3) pm	1290.4 (3) pm
<i>c</i>	= 2265.7 (3) pm	1754.0 (4) pm	1324.0 (1) pm
$\alpha$	= 90°	90°	110.28 (2)°
$\beta$	= 98.87 (3)°	107.89 (3)°	101.94 (2)°
$\gamma$	= 90°	90°	109.64 (2)°
<i>Z</i>	= 4	8	2
Zellvolumen	<i>V</i> = 1666.0 × 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	3211.8 × 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	1596.5 × 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Dichte	<i>d</i> <sub>ber.</sub> = 2.113 g/cm <sup>3</sup>	1.779 g/cm <sup>3</sup>	1.473 g/cm <sup>3</sup>

\*) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50820, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 5. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren [ $10^4 \text{ pm}^2$ ] der Atome von **3a**, **4b** und **6bz** (Standardabweichungen in Klammern). Die Temperaturparameter  $B_{ij}$  beziehen sich auf den Ansatz  $T = \exp[-0.25(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$

Atome von <b>3a</b>	x/a	y/b	z/c	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
I	0.2607 (1)	0.01074 (6)	0.19033 (4)	4.31 (2)	3.73 (2)	7.81 (4)	1.31 (2)	1.20 (3)	0.83 (3)
Fe	0.4403 (2)	-0.1544 (1)	0.12908 (6)	3.50 (5)	2.07 (4)	4.89 (6)	-0.27 (4)	-0.13 (5)	0.66 (4)
S	0.6665 (4)	-0.2340 (2)	0.2097 (1)	5.2 (1)	3.01 (8)	4.6 (1)	1.52 (8)	-0.5 (1)	-0.39 (9)
P	0.7083 (4)	-0.1175 (2)	0.2798 (1)	3.74 (9)	2.17 (7)	4.5 (1)	0.15 (8)	0.45 (9)	0.07 (8)
F (1)	0.6241 (9)	-0.3864 (4)	0.1075 (3)	7.6 (3)	2.2 (2)	5.6 (3)	0.8 (2)	0.5 (3)	0.5 (2)
F (2)	0.391 (1)	-0.3317 (5)	0.0350 (3)	6.2 (3)	3.8 (2)	10.6 (5)	-1.8 (2)	-2.6 (3)	-1.2 (3)
F (3)	0.613 (1)	-0.1498 (5)	0.0011 (3)	8.6 (4)	4.0 (2)	6.3 (3)	-1.1 (3)	1.0 (3)	1.6 (2)
F (4)	0.8470 (9)	-0.1979 (6)	0.0758 (3)	4.1 (2)	6.8 (3)	9.3 (4)	-1.7 (2)	0.9 (3)	-4.0 (3)
F (5)	0.901 (1)	-0.2880 (8)	-0.0299 (4)	14.7 (5)	7.4 (4)	13.4 (5)	-3.2 (4)	9.5 (3)	-3.7 (4)
F (6)	0.856 (1)	-0.4321 (8)	0.0290 (4)	14.3 (5)	9.0 (4)	8.7 (4)	5.8 (4)	4.2 (4)	0.4 (4)
F (7)	0.637 (2)	-0.3887 (8)	-0.0407 (4)	16.3 (7)	7.6 (4)	8.3 (5)	-2.6 (5)	-1.0 (5)	-3.5 (3)
O (1)	0.166 (1)	-0.3508 (7)	0.1583 (4)	6.6 (4)	5.2 (3)	10.8 (6)	-2.6 (3)	0.0 (4)	3.1 (4)
O (2)	0.177 (1)	-0.0713 (7)	0.0232 (4)	4.8 (3)	5.3 (3)	8.4 (4)	-0.9 (3)	-2.1 (3)	2.9 (3)
O (3)	0.716 (1)	0.0540 (6)	0.1183 (4)	4.8 (3)	3.0 (2)	8.6 (5)	-1.3 (2)	0.8 (3)	-0.3 (3)
C (1)	0.271 (2)	-0.2767 (9)	0.1468 (5)	4.9 (5)	3.5 (4)	6.7 (6)	-0.2 (4)	0.4 (4)	1.6 (4)
C (2)	0.277 (1)	-0.1026 (8)	0.0648 (5)	4.2 (4)	3.1 (3)	6.5 (5)	-1.2 (3)	-1.0 (4)	1.6 (4)
C (3)	0.613 (1)	-0.0262 (8)	0.1215 (5)	3.9 (4)	2.6 (3)	5.0 (5)	0.3 (3)	-0.0 (4)	0.2 (3)
C (4)	0.542 (2)	-0.2806 (8)	0.0769 (5)	5.6 (5)	2.7 (3)	4.9 (5)	-0.4 (4)	-0.3 (4)	0.3 (3)
C (5)	0.685 (2)	-0.244 (1)	0.0382 (5)	6.2 (5)	3.9 (4)	5.7 (6)	-0.1 (4)	0.6 (5)	0.2 (4)
C (6)	0.770 (2)	-0.341 (1)	-0.0017 (5)	8.4 (7)	5.5 (5)	4.6 (5)	-1.1 (5)	1.1 (5)	-1.2 (4)
C (7)	0.958 (1)	-0.137 (1)	0.3154 (5)	3.8 (4)	4.5 (4)	6.0 (5)	0.5 (4)	-1.0 (4)	-0.6 (4)
C (8)	0.554 (1)	-0.1418 (9)	0.3353 (5)	5.0 (4)	3.9 (4)	6.1 (5)	0.7 (4)	2.4 (4)	0.5 (4)
Atome von <b>4b</b>	x/a	y/b	z/c	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
Fe	0.65516 (3)	0.0819 (1)	0.06794 (5)	2.40 (3)	1.73 (3)	2.22 (3)	-0.25 (3)	0.51 (2)	-0.10 (3)
S	0.68737 (7)	0.1602 (3)	0.2083 (1)	3.29 (6)	2.77 (6)	2.64 (5)	-0.77 (6)	0.35 (5)	-0.81 (5)
P	0.64055 (5)	-0.0660 (2)	0.17124 (8)	2.31 (5)	1.90 (5)	1.99 (5)	0.01 (5)	0.41 (4)	-0.07 (5)
F (1)	0.5896 (2)	0.0967 (6)	-0.0915 (2)	5.0 (2)	2.7 (2)	2.7 (1)	0.1 (2)	-0.4 (1)	0.8 (1)
F (2)	0.6546 (1)	-0.0876 (7)	-0.0791 (2)	3.7 (1)	5.3 (2)	3.0 (1)	-0.6 (2)	1.4 (1)	-1.1 (2)
F (3)	0.6161 (2)	-0.3495 (6)	0.0060 (3)	7.7 (3)	2.5 (2)	3.7 (2)	-1.4 (2)	-2.0 (2)	1.0 (1)
F (4)	0.5501 (2)	-0.1626 (8)	-0.0130 (2)	4.4 (2)	7.1 (3)	3.8 (2)	-2.9 (2)	1.6 (1)	-1.5 (2)
F (5)	0.5953 (2)	-0.3708 (9)	-0.1567 (3)	5.9 (2)	8.9 (3)	8.0 (2)	-0.9 (2)	1.4 (2)	-6.2 (2)
F (6)	0.5320 (2)	-0.1945 (8)	-0.1727 (3)	6.3 (2)	5.5 (3)	3.5 (2)	-0.0 (2)	-1.9 (2)	-0.4 (2)
F (7)	0.5359 (2)	-0.4606 (8)	-0.1123 (3)	10.8 (3)	5.8 (2)	4.3 (2)	-5.4 (2)	-1.0 (2)	-0.2 (2)
O (1)	0.7388 (2)	-0.1935 (7)	0.0806 (3)	3.0 (2)	3.5 (2)	3.8 (2)	0.4 (2)	0.9 (1)	-0.6 (2)
O (2)	0.5628 (2)	0.3119 (8)	0.0512 (3)	3.8 (2)	3.3 (2)	5.6 (2)	1.2 (2)	1.8 (2)	1.1 (2)
O (3)	0.7061 (2)	0.3897 (8)	0.0067 (3)	5.4 (2)	3.5 (2)	5.5 (2)	-1.4 (2)	2.4 (2)	0.3 (2)
C (1)	0.7069 (2)	-0.088 (1)	0.0756 (3)	2.7 (2)	2.7 (2)	2.6 (2)	-0.8 (2)	0.6 (2)	-0.9 (2)
C (2)	0.5981 (3)	0.2252 (9)	0.0573 (4)	3.4 (2)	2.0 (2)	3.3 (2)	-0.4 (2)	0.9 (2)	-0.1 (2)
C (3)	0.6857 (3)	0.269 (1)	0.0285 (4)	3.4 (2)	2.7 (3)	2.7 (2)	-0.3 (2)	0.9 (2)	-0.1 (2)
C (4)	0.6208 (2)	-0.0335 (9)	-0.0394 (3)	2.9 (2)	2.1 (2)	2.1 (2)	-0.0 (2)	0.3 (2)	0.5 (2)
C (5)	0.5877 (2)	-0.211 (1)	-0.0417 (3)	3.3 (2)	2.6 (2)	1.9 (2)	-0.5 (2)	-0.0 (2)	0.3 (2)
C (6)	0.5627 (3)	-0.314 (1)	-0.1227 (4)	4.2 (3)	3.1 (3)	2.7 (2)	-0.8 (3)	-0.1 (2)	-0.1 (2)
C (7)	0.5827 (2)	-0.041 (1)	0.2005 (4)	2.8 (2)	3.0 (3)	2.9 (2)	0.4 (2)	1.2 (2)	0.3 (2)
C (8)	0.6675 (3)	-0.2994 (9)	0.2115 (4)	3.5 (3)	2.4 (2)	2.6 (2)	0.6 (2)	0.5 (2)	0.4 (2)
C (9)	0.6776 (3)	-0.316 (1)	0.3026 (4)	4.7 (3)	4.5 (3)	2.4 (2)	1.3 (3)	0.6 (2)	1.3 (2)
C (10)	0.5460 (3)	-0.213 (1)	0.1728 (5)	3.4 (3)	4.7 (4)	4.4 (3)	-1.0 (3)	1.5 (2)	-0.1 (3)

Tab. 5 (Fortsetzung)

Atome von $\frac{G}{H}$	x/a	y/b	z/c	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
Fe	0,2107 (1)	0,79142 (8)	0,0475 (1)	2,63 (3)	1,21 (3)	4,42 (7)	1,31 (2)	1,29 (4)	1,06 (3)
S	0,1038 (2)	0,9098 (2)	0,0116 (2)	3,78 (6)	2,32 (5)	5,2 (1)	2,46 (4)	2,34 (7)	1,94 (6)
P	0,1548 (2)	0,9296 (1)	-0,1188 (2)	2,88 (6)	1,25 (4)	4,3 (1)	1,43 (4)	1,47 (7)	1,16 (6)
F (1)	0,0532 (4)	0,8404 (4)	0,1869 (5)	3,5 (1)	3,4 (1)	5,9 (3)	2,5 (1)	2,4 (2)	2,3 (1)
F (2)	0,1387 (5)	0,7202 (3)	0,2157 (5)	5,9 (2)	2,0 (1)	6,5 (3)	2,2 (1)	3,0 (2)	2,5 (1)
F (3)	0,3024 (6)	1,0373 (4)	0,2973 (5)	6,8 (3)	1,6 (1)	6,7 (3)	0,9 (2)	2,6 (2)	1,3 (2)
F (4)	0,3900 (5)	0,9176 (5)	0,3263 (6)	4,1 (2)	6,6 (2)	5,9 (4)	3,2 (1)	0,8 (2)	1,2 (2)
F (5)	0,1440 (6)	0,9807 (5)	0,4145 (6)	7,3 (2)	7,0 (2)	6,9 (4)	4,6 (2)	3,3 (2)	1,2 (3)
F (6)	0,2195 (8)	0,8597 (5)	0,4412 (6)	16,2 (5)	4,9 (2)	7,2 (4)	5,7 (2)	5,6 (3)	3,4 (2)
F (7)	0,3533 (7)	1,0507 (6)	0,5093 (6)	6,7 (3)	5,3 (3)	5,1 (4)	1,6 (2)	0,9 (3)	-0,0 (3)
O (1)	-0,0583 (7)	0,5771 (5)	-0,0758 (7)	4,2 (3)	2,4 (2)	7,1 (4)	0,1 (2)	1,1 (3)	1,0 (2)
O (2)	0,4693 (6)	1,0122 (5)	0,1399 (7)	3,4 (2)	2,9 (2)	7,6 (4)	0,8 (2)	1,9 (3)	1,4 (2)
O (3)	0,3410 (6)	0,6504 (5)	0,1129 (7)	7,0 (2)	5,5 (2)	8,4 (4)	5,4 (1)	3,2 (3)	3,9 (2)
O (4)	0,2261 (6)	0,8652 (4)	-0,3258 (6)	7,0 (2)	3,6 (1)	6,1 (3)	4,4 (1)	3,8 (2)	3,0 (2)
O (5)	0,2847 (5)	0,7154 (4)	-0,3150 (6)	5,9 (2)	2,2 (1)	5,8 (3)	3,1 (1)	3,8 (2)	2,0 (2)
O (6)	0,4195 (5)	0,7055 (4)	-0,1029 (6)	2,8 (2)	1,7 (1)	6,6 (4)	1,5 (1)	1,5 (2)	1,1 (2)
O (7)	0,2054 (5)	0,5562 (4)	-0,1995 (5)	3,1 (2)	1,1 (1)	5,8 (3)	1,7 (1)	2,0 (2)	1,1 (2)
C (1)	0,0457 (8)	0,6591 (6)	-0,0284 (9)	3,6 (3)	2,3 (2)	4,5 (5)	1,8 (2)	1,5 (3)	1,2 (3)
C (2)	0,3692 (7)	0,9279 (6)	0,1086 (9)	2,8 (2)	2,5 (2)	4,8 (5)	2,0 (2)	1,3 (3)	0,9 (3)
C (3)	0,2914 (8)	0,7034 (6)	0,0841 (9)	3,9 (3)	3,2 (2)	6,7 (6)	2,8 (2)	2,3 (3)	2,4 (3)
C (4)	0,1714 (8)	0,8235 (6)	0,1917 (8)	3,2 (3)	1,7 (2)	4,7 (5)	1,1 (2)	1,4 (3)	1,9 (2)
C (5)	0,2737 (8)	0,9292 (7)	0,3082 (9)	3,7 (3)	2,9 (3)	4,7 (5)	1,6 (2)	1,3 (3)	1,7 (3)
C (6)	0,2488 (9)	0,9558 (7)	0,4185 (9)	5,5 (4)	3,4 (3)	5,1 (6)	2,6 (2)	2,3 (4)	1,7 (3)
C (7)	0,2868 (7)	1,0819 (6)	-0,0722 (8)	3,0 (2)	1,3 (2)	5,2 (5)	1,3 (2)	2,0 (3)	1,1 (2)
C (8)	0,0130 (8)	0,9072 (6)	-0,2296 (9)	3,6 (3)	2,0 (2)	4,3 (5)	1,9 (2)	1,2 (3)	0,8 (3)
C (9)	-0,101 (1)	0,7775 (8)	-0,289 (1)	4,2 (4)	3,3 (3)	6,6 (7)	1,4 (3)	0,6 (4)	1,1 (4)
C (10)	0,2548 (8)	1,1869 (6)	-0,0043 (9)	3,9 (3)	1,2 (2)	7,5 (6)	1,5 (2)	2,6 (3)	1,0 (3)
C (30)	0,2131 (7)	0,8131 (6)	-0,1741 (8)	3,6 (2)	1,8 (2)	3,5 (4)	1,9 (2)	2,2 (3)	1,4 (2)
C (31)	0,2402 (8)	0,8039 (6)	-0,2750 (9)	3,9 (3)	2,1 (2)	5,2 (5)	2,0 (2)	2,5 (3)	1,2 (3)
C (32)	0,3225 (8)	0,7018 (6)	-0,4149 (9)	5,2 (3)	2,3 (2)	5,8 (5)	2,5 (2)	2,8 (3)	2,1 (2)
C (33)	0,2067 (9)	0,6047 (8)	-0,523 (1)	6,1 (3)	6,2 (3)	6,0 (6)	4,8 (2)	2,7 (4)	2,7 (4)
C (34)	0,246 (1)	0,5811 (9)	-0,628 (1)	10,3 (5)	6,4 (4)	7,0 (8)	6,1 (3)	3,0 (5)	2,5 (4)
C (35)	0,365 (1)	0,5526 (7)	-0,613 (1)	9,6 (4)	3,5 (3)	7,1 (6)	4,5 (2)	5,7 (4)	2,4 (3)
C (36)	0,481 (1)	0,6485 (7)	-0,503 (1)	7,2 (4)	2,6 (3)	8,4 (6)	2,9 (2)	5,1 (4)	2,2 (3)
C (37)	0,4397 (8)	0,6693 (7)	-0,3990 (9)	4,0 (3)	2,8 (3)	5,7 (6)	2,0 (2)	2,6 (3)	1,5 (3)
C (40)	0,2356 (7)	0,7606 (5)	-0,1040 (8)	2,8 (2)	0,9 (2)	3,1 (4)	1,1 (2)	1,1 (3)	0,4 (2)
C (41)	0,3024 (7)	0,6730 (5)	-0,1373 (8)	2,8 (2)	1,3 (2)	5,4 (5)	1,5 (1)	1,4 (3)	1,3 (2)
C (42)	0,2522 (7)	0,4594 (5)	-0,2442 (8)	3,7 (2)	1,7 (2)	6,0 (5)	2,5 (1)	2,7 (3)	1,4 (2)
C (43)	0,1339 (8)	0,3540 (6)	-0,3450 (9)	4,8 (3)	1,8 (2)	5,5 (6)	2,4 (2)	2,1 (3)	0,8 (3)
C (44)	0,1684 (9)	0,2433 (6)	-0,397 (1)	6,8 (3)	1,8 (2)	7,1 (6)	3,1 (2)	3,3 (4)	1,0 (3)
C (45)	0,2194 (9)	0,2100 (6)	-0,304 (1)	7,5 (3)	2,3 (2)	7,4 (6)	3,7 (2)	4,5 (3)	2,1 (3)
C (46)	0,3388 (8)	0,3191 (6)	-0,2023 (9)	5,9 (3)	3,3 (2)	8,2 (6)	4,0 (2)	3,9 (3)	3,4 (3)
C (47)	0,3004 (8)	0,4264 (6)	-0,1492 (9)	5,1 (3)	2,1 (2)	5,8 (5)	2,9 (2)	2,3 (3)	1,6 (2)

Beugungswinkel verfeinert (vgl. Tab. 4). Die Registrierung der Intensitäten erfolgte im Beugungswinkelbereich von  $\Theta = 3 - 26^\circ$  mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) und  $\omega/\Theta$ -Scan. Von 6441 gemessenen Reflexen verblieben nach der Mittlung 2392 Reflexintensitäten mit  $I \geq 3\sigma(I)$ . Aus einer Patterson-Synthese<sup>28)</sup> ergaben sich die Lagen der I- und Fe-Atome, nachfolgende Differenz-Fourier-Synthesen zeigten die Positionen der übrigen Atome. Eine Verfeinerung des Strukturmodells mit isotropen Temperaturfaktoren führte auf einen Gütefaktor von 0.171, bei Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter ergab sich der endgültige  $R$ -Wert von 0.053 ( $R_w = 0.057$ ; 199 verfeinerte Parameter).

**4b** kristallisiert bei 191 K aus *n*-Pentan. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte wie bei **3a**<sup>27)</sup>. Im Beugungswinkelbereich von  $\Theta = 3 - 29^\circ$  wurden mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung und  $\omega/\Theta$ -Scan 7144 Intensitäten gemessen, von denen 2535 symmetrieeunabhängige Intensitätswerte mit  $I \geq 3\sigma(I)$  für die Verfeinerung verwendet wurden. Die gefundenen systematischen Auslöschungen führten auf die Raumgruppen *Cc* oder *C2/c*, wobei sich letztere im Verlauf der Rechnung bestätigte. Die Lösung der Struktur gelang mit MULTAN<sup>29)</sup>. Eine Verfeinerung der Lageparameter aller Atome (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren ergab einen  $R$ -Wert von 0.106. Bei der endgültigen Verfeinerung unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter konvergierte der Gütefaktor zu 0.054 ( $R_w = 0.065$ ; 208 Parameter).

**6bz** kristallisiert aus *n*-Hexan bei 243 K. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte wie bei **3a**<sup>27)</sup>. Mit  $\omega/\Theta$ -Scan und Mo- $K_\alpha$ -Strahlung wurden im Bereich  $\Theta = 3 - 24^\circ$  3856 Reflexe vermessen, davon verblieben 2750 Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ . Für die Strukturbestimmung wurde zunächst die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P\bar{1}$  angenommen, die sich im Verlauf der Rechnung bestätigte. Mit MULTAN<sup>29)</sup> gelang die Lösung der Struktur. Eine Verfeinerung aller Atome (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren führte zu einem Gütefaktor von 0.149. Die Einführung anisotroper Temperaturparameter verbesserte den  $R$ -Wert auf 0.077. Unter Berücksichtigung der berechneten H-Atompositionen bei der Strukturfaktorrechnung ergab sich der endgültige  $R$ -Wert von 0.065 ( $R_w = 0.076$ ; 388 Parameter). Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren der Atome in **3a**, **4b** und **6bz** finden sich in Tab. 5.

- <sup>1)</sup> XLI. Mitteil.: E. Lindner, C.-P. Krieg, W. Hiller und R. Fawzi, *Angew. Chem.* **96**, 508 (1984); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **23**, 523 (1984).
- <sup>2)</sup> L. P. Yur'eva, *Russian Chem. Rev.* **43**, 48 (1974); S. Otsuka und A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* **14**, 245 (1976); P. M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.* **9**, 93 (1976); K. P. C. Vollhardt, *ebenda* **10**, 1 (1977); G. Wilke, *Pure Appl. Chem.* **50**, 677 (1978); R. G. Bergman, *ebenda* **53**, 161 (1981).
- <sup>3)</sup> H. Bönnemann, *Angew. Chem.* **90**, 517 (1978); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **17**, 505 (1978); Y. Wakatsuki und H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1278.
- <sup>4)</sup> H. Hoberg und B. W. Oster, *J. Organomet. Chem.* **252**, 359 (1983); H. Hoberg, B. W. Oster, C. Krüger und Y. H. Tsay, *ebenda* **252**, 365 (1983).
- <sup>5)</sup> E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, *Angew. Chem.* **91**, 568 (1979); **93**, 821 (1981); **93**, 822 (1981); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 534 (1979); **20**, 787 (1981); **20**, 788 (1981).
- <sup>6)</sup> E. Lindner, C.-P. Krieg, A. Rau und S. Hoehne, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 1487 (1981).
- <sup>7)</sup> E. Lindner, F. Bouachir und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **210**, C37 (1981).
- <sup>8)</sup> E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, *Chem. Ber.* **114**, 3281 (1981); E. Lindner, F. Bouachir und S. Hoehne, *ebenda* **116**, 46 (1983).
- <sup>9)</sup> E. Lindner und C.-P. Krieg, *J. Organomet. Chem.* **269**, 65 (1984).
- <sup>10)</sup> P. M. Treichel und F. G. A. Stone, *Adv. Organomet. Chem.* **1**, 143 (1964); F. G. A. Stone, *Pure Appl. Chem.* **10**, 37 (1965).
- <sup>11)</sup> R. B. King, S. L. Stafford, P. M. Treichel und F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3604 (1961).
- <sup>12)</sup> E. Lindner und H. Dreher, *J. Organomet. Chem.* **104**, 331 (1976); E. Lindner und B. Schilling, *Chem. Ber.* **110**, 3725 (1977); E. Lindner und W. P. Meier, *J. Organomet. Chem.* **114**, 67 (1976).
- <sup>13)</sup> R. A. Plowman und F. G. A. Stone, *Inorg. Chem.* **1**, 518 (1962).



- 14) E. Pitcher und F. G. A. Stone, *Spectrochim. Acta* **18**, 585 (1962); K. Stanley, R. A. Zelonka, J. Thomson, P. Fies und M. C. Baird, *Can. J. Chem.* **52**, 1781 (1974); K. Stanley und D. W. McBride, *ebenda* **54**, 1700 (1976).
- 15) M. R. Churchill, *Inorg. Chem.* **6**, 185 (1967); G. Huttner und W. Gartzke, *Chem. Ber.* **108**, 1373 (1975); U. Schubert und A. Rengstl, *J. Organomet. Chem.* **166**, 323 (1979).
- 16) J.-L. Birck, Y. Le Cars, N. Baffier, J.-J. Legendre und M. Huber, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **273**, 880 (1971); J. P. Barbier, P. Dapporto, L. Sacconi und P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **171**, 185 (1979).
- 17) W. K. Dean und D. G. Vanderveer, *J. Organomet. Chem.* **145**, 49 (1978).
- 18) H. Krohberger, J. Ellermann und H. Behrens, *Z. Naturforsch., Teil B* **27**, 890 (1972).
- 19) M. I. Bruce, *Org. Mass Spectrometry* **2**, 63 (1969).
- 20) H. P. M. M. Ambrosius, J. H. Noordik und G. J. A. Ariaans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 832; D. H. M. W. Thewissen, *J. Organomet. Chem.* **192**, 115 (1980); W. Malisch, R. Maisch, I. J. Colquhoun und W. McFarlane, *ebenda* **220**, C1 (1981); W. Malisch, M. Luksza und W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 1580 (1981).
- 21) F. W. B. Einstein und C.-H. Huang, *Acta Crystallogr., Sect. B* **34**, 1486 (1978).
- 22) W. Peters und G. Hägele, *Z. Naturforsch., Teil B* **38**, 96 (1983).
- 23) O. J. Scherer und H. Jungmann, *Angew. Chem.* **91**, 1020 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 953 (1979); O. J. Scherer, H. Jungmann, C. Krüger und G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **117**, 2382 (1984).
- 24) R. C. Petterson und R. A. Levenson, *Acta Crystallogr., Sect. B* **32**, 723 (1976); F. H. Herbststein und M. Kraftory, *ebenda* **33**, 3318 (1977); K. Hoffmann und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **128**, 399 (1977); L. F. Dahl, R. J. Doedens, W. Hübel und J. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 446 (1966).
- 25) E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, *J. Organomet. Chem.* **218**, 41 (1981).
- 26) R. B. King und M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **2**, 15 (1964); W. A. Herrmann und M. Huber, *Chem. Ber.* **111**, 3124 (1978).
- 27) Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Firma Enraf-Nonius, Delft, mit PDP 11/60-Rechner am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Tübingen.
- 28) Structure Determination Package (SDP) von B. A. Frenz & Ass., Inc., College Station, Texas, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- 29) MULTAN 80, P. Main et al., Department of Physics, University of York, York, England.

[108/84]