

Halogenverbrückte Carbonyleisenverbindungen

Kaspar Evertz und Gottfried Huttner*

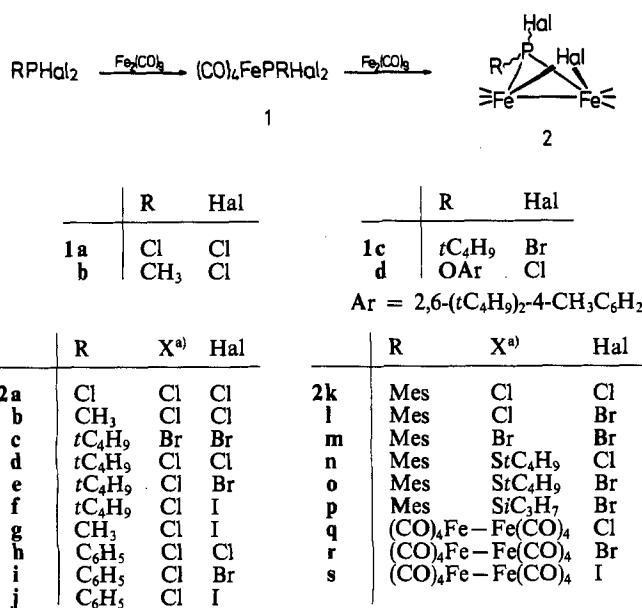
Institut für anorganische Chemie der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Lehrstuhl für synthetische anorganische Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 19. Dezember 1986

Die Synthese von $(CO)_4FePRHal_2$ (1) und $Fe_2(CO)_6(\mu-PRHal)(\mu-Hal)$ (2) wird ausgehend von $RPHal_2$ und $Fe_2(CO)_9$ für verschiedene Substituenten R (R = Alkyl, Aryl, Halogen) ausgearbeitet. Die Bedingungen für das Auftreten dreikerniger Produkte wie $(\mu_3-PR)Fe_3(CO)_{10}$ (4) oder $(\mu_3-PR)_2Fe_3(CO)_9$ (5) werden untersucht. Die Stereoisomerie der Verbindungen 2 wird im Detail analysiert. Verschiedene Möglichkeiten für den selektiven Austausch phosphorständiger und brückenständiger Halogen-Reste werden aufgezeigt. Die Aussagen werden durch Röntgenstrukturanalysen an 2i und 2o belegt. Die Auswertung eines umfangreichen Beobachtungsmaterials erlaubt die systematische Einordnung der ^{31}P -NMR- und der UV/VIS-spektroskopischen Daten.

Halogenverbrückte Eisencarbonyl-Komplexe sind als Edukte für den systematischen Aufbau von Clustern geeignet¹⁾. Die Anwendung dieses Syntheseprinzips ist dadurch sehr eingeschränkt, daß nur wenige Carbonylverbindungen mit einer $(\mu\text{-Hal}Fe_2)$ -Gruppierung bekannt sind¹⁻¹⁰⁾. Wir haben versucht, das für die Synthese von $Fe_2(CO)_6(\mu\text{-PRCl})(\mu\text{-Cl})$ entwickelte Synthesekonzept¹⁾ auszuweiten und berichten hier über die Darstellung der Verbindungen 2, $Fe_2(CO)_6(\mu\text{-PRX})(\mu\text{-Hal})$ (Hal = Cl, Br, I; X = Hal, SR), sowie über Substitutions- und Isomerisierungsreaktionen dieser Systeme.



^{a)} Gebunden an P.

Mes = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂

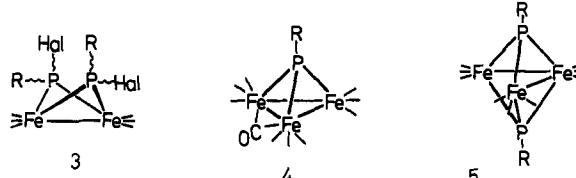
Halogen-bridged Carbonyliron-Compounds

The synthesis of $(CO)_4FePRHal_2$ (1) and $Fe_2(CO)_6(\mu-PRHal)(\mu-Hal)$ (2) starting from $RPHal_2$ and $Fe_2(CO)_9$ is verified for different substituents R (R = alkyl, aryl, halogen). The conditions for the formation of trinuclear products such as $(\mu_3-PR)Fe_3(CO)_{10}$ (4) or $(\mu_3-PR)_2Fe_3(CO)_9$ (5) are investigated. The stereoisomerism of compounds 2 is analyzed in detail. Different possibilities for the selective exchange of phosphorus- or bridge-bound halogen are demonstrated. The results are documented by two X-ray analyses (2i and 2o). Based on a broad range of observations the ^{31}P -NMR- and the UV/VIS-spectroscopical data are put in a systematic order.

Synthese von $(\mu\text{-Hal})(\mu\text{-P(R)X})Fe_2(CO)_6$ (2)

Die Verbindungen 2 werden für X = Hal aus der Umsetzung von $(CO)_4FePRHal_2$ mit $Fe_2(CO)_9$ erhalten¹⁾.

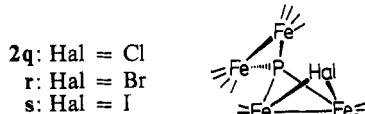
Diese Darstellungsweise verlangt die sorgfältige Einhaltung der richtigen Reaktionsbedingungen¹⁾, um die Bildung von Nebenprodukten wie 3, 4 oder 5 möglichst zu unterdrücken.



	R	Hal		R		R
3a	Cl	Cl		4a	CH ₃	
b	CH ₃	Cl		b	Mes	
c	tC ₄ H ₉	Cl		c	tC ₄ H ₉	
d	CH ₃	Cl		d	CH(SiMe ₃) ₂	

Da bisher die Bildung von 1 und 2 nur für eine Auswahl von Aryl- und Alkyldichlorphosphanen beschrieben worden war¹⁾, wollten wir untersuchen, welchen Einfluß der Rest R und die Art des Halogens in $RPHal_2$ auf das Reaktionsgeschehen haben. Als einziges Beispiel dafür, daß R bei diesen Synthesen auch eine funktionelle Gruppe sein kann, war bisher die Umsetzung von $(C_2H_5)_2NPtCl_2$ mit $Fe_2(CO)_9$ zu Verbindungen des Typs 1 oder 2 beschrieben worden⁹⁾. Wir zeigen hier, daß auch PCl_3 analog reagiert und die Verbindungen 1a bzw. 2a ergibt: 1a entsteht als Hauptprodukt, wenn PCl_3 mit $Fe_2(CO)_9$ im stöchiometrischen Verhältnis $> 1:1$ bei $40^\circ C$ umgesetzt wird. Die weitere Umsetzung von 1a mit $Fe_2(CO)_9$ zu 2a ist unter allen angewendeten Bedingungen wenig selektiv.

Neben **2a** fällt stets der Komplex **2q** an, der schon früher als eine der wenigen Verbindungen, welche ein Phosphoratom als Spiro-Zentrum enthalten, direkt aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und PCl_3 erhalten worden war^{7a)}.



Bei der früher beschriebenen Synthese von **2q**^{7a)} war aus dem Produktgemisch chromatographisch eine rote Zone nicht näher definierter Zusammensetzung abgetrennt worden. Diese rote Zone erweist sich als ein Gemisch von **2a** und **3a**. Unter allen hier angewendeten Reaktionsbedingungen entsteht **2a** stets im Gemisch mit **3a**; es läßt sich von diesem durch Chromatographie an Kieselgel nicht abtrennen. Die Trennung gelingt jedoch durch fraktionierte Kristallisation des chromatographisch abgetrennten Gemisches.

Die Bildung von **1a** und **2a** zeigt, daß die P—Cl-Funktion noch unreaktiv genug ist, um die Reaktionssequenz auf dieser Stufe anhalten zu können. Mit PBr_3 als Edukt wird weder eine Verbindung des Typs **1** oder **2** noch auch eine vom Typ **3** erhalten; einziges identifiziertes Reaktionsprodukt ist hier die Verbindung **2r**, in der keine Phosphor-Halogen-Bindung mehr vorliegt^{7b)}. (Zur Bildung von **2s** siehe später.)

Nach diesen Erfahrungen könnte man erwarten, daß auch Edukte vom Typ RPBr_2 zu halogenfreien Clustern wie zum Beispiel **4** oder **5** reagieren sollten, ohne daß Verbindungen mit P—Br-Bindungen wie etwa **1**, **2** oder **3** isoliert werden könnten. In diesem Zusammenhang wurde die Reaktion von RPBr_2 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $t\text{C}_4\text{H}_9$, Mes) untersucht. Mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ beobachtet man bei der Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter allen Reaktionsbedingungen die rasche Bildung gelber Pentan-unlöslicher Festkörper, die sich in Aceton mit rotoranger Farbe lösen. Die Zusammensetzung dieser Substanzen ist nicht geklärt; mit Sicherheit kann jedoch das Entstehen von Produkten des Typs **1** bis **3** sowie auch **4** und **5** ausgeschlossen werden.

Mit dem sterisch anspruchsvollen Mesitylrest beobachtet man bei analoger Umsetzung zwar in keinem Fall **1** als stabiles Endprodukt, dagegen läßt sich hier als Verbindung vom Typ **2** der Komplex **2m** sehr selektiv erhalten; erst bei größerem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ -Überschuß oder auch bei der Umsetzung mit $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ bildet sich daraus in guter Ausbeute der Cluster **4b**¹⁾. Nebenprodukt der Reaktion ist eine weitere dreikernige Verbindung, der Cluster **5b**.

Die Sperrigkeit der Mesitylgruppe reicht offenbar aus, um die Reaktivität der Phosphor-Brom-Bindung in **2m** soweit herabzusetzen, daß diese Verbindung isoliert werden kann; sie reicht nicht aus, um auch die Isolierung eines Komplexes vom Typ **1** zu ermöglichen. Erst mit $\text{R} = t\text{C}_4\text{H}_9$ läßt sich die Reaktivität der Br-Funktion soweit vermindern, daß die einkernige Verbindung **1c** gefaßt werden kann. Wie bei der Darstellung von **1a** ist auch hier ein Überschuß des Halogenphosphans notwendig. Der Komplex **1c** ist bei -30°C über Monate beständig; er ist im Gegensatz zu den Verbin-

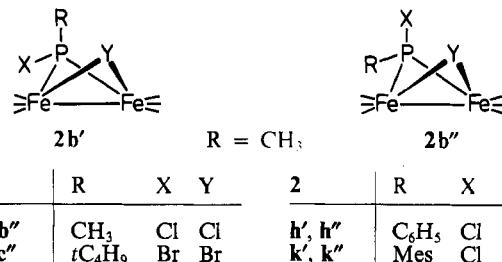
dungen $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{Alkyl})\text{Cl}_2$ ¹⁾, die unter Normalbedingungen ausnahmslos Öle sind, ein Feststoff und schmilzt bei 32°C .

Mit weiterem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ reagiert **1c** zu **2c**; als untergeordnete Nebenprodukte entstehen zugleich die Cluster **4c**¹⁾ und **5c**¹⁾. Verbindung **2c** wird erst dann Hauptprodukt dieser Reaktion, wenn man mit einem größeren Überschuß an $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ arbeitet: Während bei den meisten Alkyl- und Arylverbindungen **1** ein 2,5facher Überschuß an $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zur Synthese von **2** ausreicht, muß bei **1c** [wie auch bei $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(t\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$ ¹⁾] ein fünffacher Überschuß an $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ eingesetzt werden, um keine Nebenprodukte vom Typ **3** zu erhalten. (**2c** entsteht unter den hier angewendeten Reaktionsbedingungen als Isomerengemisch aus **2c'** und **2c''** im Verhältnis von ca. 6:1, s. u.).

Insgesamt zeigen die Untersuchungen mit den drei verschiedenen Edukten RPBr_2 , daß der sterische Anspruch des Restes R das Reaktionsergebnis wesentlich mitbestimmt. Dieser sterische Einfluß wird auch bei der Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit $[2,6-(t\text{C}_4\text{H}_9)_2-4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2]\text{OPCl}_2$ als RPCl_2 -Komponente offenbar: Unter Bedingungen $[\text{RPCl}_2/\text{Fe}_2(\text{CO})_9, 1:1]$, unter denen sonst **1** überhaupt nicht oder nur neben größeren Mengen **2** entsteht¹⁾, bildet sich hier ausschließlich der einkernige Komplex **1d**. Die Reaktivität der P—Cl-Funktion ist durch den sperrigen Substituenten so modifiziert, daß aus **1d** und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ keine Verbindung vom Typ **2** erhalten wird.

Stereoisomerie von **2**

Bei der Umsetzung von **1b** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ erhält man wie erwartet in guten Ausbeuten **2b**. Bei der chromatographischen Aufarbeitung werden die beiden möglichen Stereoisomeren von **2b** (**2b'**, **2b''**) sauber getrennt erhalten, die im Gleichgewichtsgemisch bei 20°C im Verhältnis 1:1 vorliegen.



2	R	X	Y	2	R	X	Y
b', b''	CH_3	Cl	Cl	h', h''	C_6H_5	Cl	Cl
c', c''	$t\text{C}_4\text{H}_9$	Br	Br	k', k''	Mes	Cl	Cl
d', d''	$t\text{C}_4\text{H}_9$	Cl	Cl	l', l''	Mes	Cl	Br
f', f''	$t\text{C}_4\text{H}_9$	Cl	I	m', m''	Mes	Br	Br
g', g''	CH_3	Cl	I				

Die beiden Isomeren unterscheiden sich deutlich in ihren spektroskopischen Eigenschaften. Ihr Bandenmuster im ν_{CO} -Bereich des IR-Spektrums zeigt im langwelligen Teil deutliche Unterschiede (s. Tab. 1, Abb. 1).

Während die kürzerwelligen Banden bei beiden Isomeren nach Form und Lage nahezu übereinstimmen, ist die Wellenzahldifferenz zwischen den beiden langwelligen Banden des jeweiligen Absorptionsmusters für das Isomer **2b''** deutlich größer als in **2b'**. Die hier für das Isomerengemisch **2b'** und **2b''** gemachten Aussagen können auf andere Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $(\mu\text{-RPHal})(\mu\text{-Y})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ($\text{Y} = \text{Hal}$, diese Arbeit; $\text{Y} = \text{SR}$ Lit.¹¹⁾) übertragen werden (s. dort und Tab. 1).

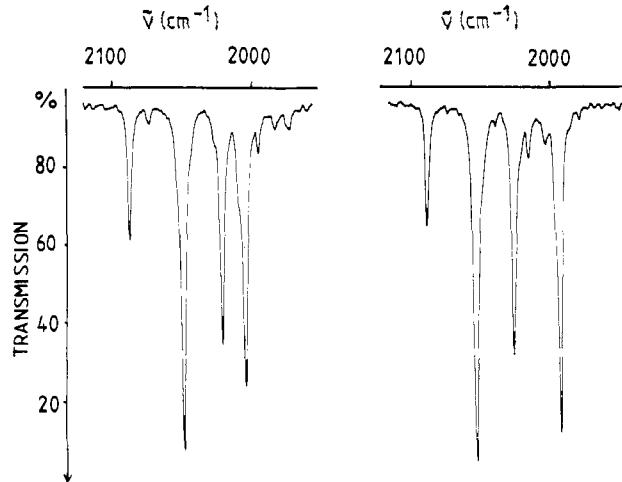
Tab. 1. Spektroskopische Daten der neuen Verbindung 1–5. Ein oder zwei Apostrophe bezeichnen die Stereoisomeren entsprechend den für **2b'** und **2b''** angegebenen Formeln

Verbindung	Nr.	IR ^{a,b)} ν_{CO} (cm ⁻¹)	¹ H-NMR ^{c,d)} δ (ppm)	³¹ P{ ¹ H}- NMR ^{e)} δ (ppm)
Fe(CO) ₄ PCl ₃	1a	2090 (m), 2079 (m), 2022 (s), 2017 (vs), 1998 (vs), 1986 (s) ³⁵⁾	—	182.0
Fe(CO) ₄ P(CH ₃)Cl ₂	1b'	2079 (w), 2072 (s), 2008 (s), 1977 (vs), 1965 (vs), 1938 (vw)	2.83 (d, ² J _{PH} = 4.8 Hz)	216.6
Fe(CO) ₄ P(tC ₄ H ₉)Br ₂	1c	2076 (m), 2068 (m), 2003 (vs), 1976 (vs), 1962 (s)	1.46 (d, ³ J _{PH} = 22.5 Hz)	227.0
Fe(CO) ₄ P[OC ₆ H ₂ -2,6-(tC ₄ H ₉)- 4-CH ₃]Cl ₂	1d	2084 (m), 2075 (m), 2010 (vs), 1986 (vs), 1952 (w)	1.43 (s, 18 H), 2.29 (d, Δv = 2.4 Hz, 3 H) ³⁶⁾ , 7.07 (s, 2 H)	187.4
Fe ₂ (CO) ₆ [PCl ₂]Cl	2a	2094 (m), 2061 (vs), 2035 (s), 2015 (s), 2000 (vw), 1989 (vw)	—	299.7
Fe ₂ (CO) ₆ [P(CH ₃)Cl]Cl	2b'	2086 (m), 2048 (vs), 2020 (s), 2004 (s), 1994 (w)	2.24 (d, ² J _{PH} = 10.9 Hz)	228.6
	2b''	2087 (m), 2052 (vs), 2026 (s), 2015 (w), 1993 (s)	2.67 (d, ² J _{PH} = 9.3 Hz)	259.7
Fe ₂ (CO) ₆ [P(tC ₄ H ₉)Br]Br	2c'	2081 (m), 2044 (vs), 2017 (s), 2001 (s), 1990 (w)	1.42 (d, ³ J _{PH} = 18.2 Hz)	289.9 ^{c)}
	2c''	2081 (m), 2048 (vs), 2020 (s), 2011 (w), 1990 (s)	1.63 (d, ³ J _{PH} = 18 Hz)	341.4 ^{c)}
Fe ₂ (CO) ₆ [P(tC ₄ H ₉)Cl]Cl	2d'	2083 (m), 2045 (vs), 2016 (s), 2006 (sh), 2000 (vs), 1992 (vw)	1.36 (d, ³ J _{PH} = 18 Hz)	290.1 ^{c)}
	2d''			330.2 ^{c)}
Fe ₂ (CO) ₆ [P(tC ₄ H ₉)Cl]Br	2e	2082 (m), 2044 (vs), 2016 (s), 2001 (s), 1991 (w)	1.40 (d, ³ J _{PH} = 18 Hz)	296.7
Fe ₂ (CO) ₆ [P(tC ₄ H ₉)Cl]I	2f'	2076 (m), 2040 (vs), 2003 (s), 2000 (s), 1998 (w)	1.48 (d, ³ J _{PH} = 18 Hz)	311.2
	2f''			343.5
Fe ₂ (CO) ₆ [P(CH ₃)Cl]I	2g'	2079 (m), 2043 (vs), 2016 (s), 2012 (w), 1994 (m)	2.67 (d, ² J _{PH} = 10.3 Hz)	242.6
	2g''	2080 (m), 2046 (vs), 2019 (s), 2012 (s), 1995 (w)	2.78 (d, ² J _{PH} = 8.7 Hz)	268.4
Fe ₂ (CO) ₆ [P(C ₆ H ₅)Cl]Cl	2h'	2085 (m), 2048 (vs), 2020 (s), 2003 (s)	7.62–7.86 (dm, ³ J _{PH} = 13 Hz, 2 H), 7.36–7.48 (m, 3 H)	222.0 ^{g)}
	2h''			262.8 ^{g)}
Fe ₂ (CO) ₆ [P(C ₆ H ₅)Cl]Br	2i	2083 (m), 2046 (vs), 2019 (s), 2004 (s)	7.58–7.87 (m, 2 H), 7.36–7.47 (m, 3 H)	225.9
Fe ₂ (CO) ₆ [P(C ₆ H ₅)Cl]I	2j	2080 (m), 2043 (vs), 2017 (s), 2003 (s), 1992 (vw)	7.51–7.86 (m, 2 H), 7.36–7.47 (m, 3 H)	234.7
Fe ₂ (CO) ₆ [P(Mes)Cl]Cl	2k'	2085 (m), 2048 (vs), 2020 (s), 2006 (s), 1991 (w)	2.28 (s, 3 H), 2.77 (s, 6 H), 6.89 (d, ⁴ J _{PH} = 4 Hz, 2 H)	179.2
	2k''	2086 (m), 2051 (vs), 2012 (w), 2000 (s)	2.31 (s, 3 H), 2.80 (s, 6 H), 6.98 (d, ⁴ J _{PH} = 4 Hz, 2 H)	229.7
Fe ₂ (CO) ₆ [P(Mes)Cl]Br	2l'	2084 (m), 2047 (vs), 2019 (m), 2005 (s), 1991 (w)	2.27 (s, 3 H), 2.77 (s, 6 H), 6.87 (d, ⁴ J _{PH} = 4 Hz, 2 H)	181.3
	2l''	2084 (m), 2049 (vs), 2022 (m), 2010 (w), 2001 (s)	2.31 (s, 3 H), 2.82 (s, 6 H), 6.98 (d, ⁴ J _{PH} = 4 Hz, 2 H)	232.2
Fe ₂ (CO) ₆ [P(Mes)Br]Br	2m'	2082 (m), 2045 (vs), 2016 (s), 2003 (s)	2.28 (s, 3 H), 2.79 (s, 6 H), 6.87 (d, ⁴ J _{PH} = 3.3 Hz, 2 H)	159.4 ^{g)}
	2m''	2082 (m), 2047 (vs), 2020 (s), 1999 (vs)	2.33 (s, 3 H), 2.83 (s, 6 H), 6.99 (d, ⁴ J _{PH} = 4 Hz, 2 H)	227.1 ^{g)}
Fe ₂ (CO) ₆ [P(Mes)StC ₄ H ₉]Cl	2n	2077 (m), 2040 (vs), 2010 (s), 1999 (m), 1991 (s)	1.21 (s, 9 H), 2.26 (s, 3 H), 2.87 (s, 6 H), 6.91 (d, ⁴ J _{PH} = 3.4 Hz, 2 H)	126.5 ^{g)}
Fe ₂ (CO) ₆ [P(Mes)StC ₄ H ₉]Br	2o	2075 (s), 2039 (vs), 2010 (s), 1998 (m), 1991 (s)	1.21 (d, ⁴ J _{PH} = 0.5 Hz, 9 H), 2.28 (s, 3 H), 2.92 (s, 6 H), 6.93 (d, ⁴ J _{PH} = 3.2 Hz, 2 H)	127.5 ^{g)}
Fe ₂ (CO) ₆ [P(Mes)SiC ₃ H ₇]Br	2p	2069 (m), 2036 (vs), 2000 (s), 1996 (s)	1.16 (d, ³ J _{HH} = 6.9 Hz, 6 H), 2.28 (s, 3 H), 2.5–2.8 (m, 1 H), 2.82 (s, 6 H), 6.95 (d, ⁴ J _{PH} = 3.4 Hz, 2 H)	147.5
Fe ₂ (CO) ₆ [P(Fe ₂ (CO) ₈)]Cl	2q^{7a)}	2115 (w), 2070 (s), 2067 (s), 2049 (vs), 2038 (m), 2032 (m), 2016 (w), 2007 (m), 1996 (w), 1981 (m)	—	432.9
Fe ₂ (CO) ₆ [P(Fe ₂ (CO) ₈)]Br	2r^{7b)}	2114 (w), 2069 (s), 2064 (s), 2047 (vs), 2036 (w), 2031 (m), 2014 (vw), 2004 (m), 1993 (vw), 1979 (m)	—	438.9
Fe ₂ (CO) ₆ [P(Fe ₂ (CO) ₈)]I	2s	2113 (w), 2068 (s), 2061 (s), 2046 (vs), 2035 (w), 2029 (w), 2013 (w), 2002 (m), 1991 (w), 1979 (m)	—	442.3 ^{g)}

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verbindung	Nr.	IR ^{a,b)} ν_{CO} (cm ⁻¹)	¹ H-NMR ^{c,d)} δ (ppm)	³¹ P ^{1} H)- NMR ^{e)} δ (ppm)
Fe ₂ (CO) ₆ (PCl ₂) ₂	3a	2088 (m), 2058 (vs), 2032 (s), 2025 (s), 2014 (w)	—	303.1
Fe ₂ (CO) ₆ [P(CH ₃)Cl] ₂	3b ₁ ^{h)}	2068 (w), 2037 (vs), 2003 (m), 1996 (s)	1.95 (vt, $J_{\text{PH}} = 9.4$ Hz)	249.9
	3b ₂	2072 (m), 2039 (vs), 2011 (s), 1996 (s), 1987 (w)	2.55 (d, $J_{\text{PH}} = 9.5$ Hz), 2.63 (dd, 8.6; 1.3 Hz)	245.7 ^{g)} (d, $J_{\text{PP}} = 131.7$ Hz), 255.9 ^{g)} (d)
Fe ₂ (CO) ₁₀ PCH[Si(CH ₃) ₃] ₂	4d	2081 (w), 2037 (s), 2029 (s), 2006 (m), 1994 (m), 1965 (w), 1850 (w, br)	0.42 (s, 18H), 2.9 (d, $J_{\text{PH}} = 20.0$ Hz)	476.8
Fe ₂ (CO) ₉ (PMes) ₂	5b ⁱ⁾	2040 (vs), 2018 (s), 2005 (s), 1986 (m), 1978 (w), 1962 (w)	2.29 (s, 6H), 2.76 (s, 6H), 2.86 (s, 6H), 5.28 [s, 1H, (CH ₂ Cl ₂)], 6.98 (s, br, 4H)	305.4 ^{o)}

^{a)} In *n*-Pentan. — ^{b)} vw = sehr schwach; w = schwach; m = mittel; s = stark; vs = sehr stark; sh = Schulter; br = breit. — ^{c)} In CDCl₃, 25°C. — ^{d)} vt virtuelles Triplet, br breit. — ^{e)} In Toluol, 0°C, Singulett. — ^{f)} Die Ursache für die Aufspaltung ist nicht geklärt. — ^{g)} In CDCl₃, 0°C. — ^{h)} 3b₁ ist nach den spektroskopischen Daten ein Isomeres, in dem die Methylgruppen äquivalent gebunden sind, während sie in 3b₂ unterschiedliche Stellungen einnehmen. Von den beiden für 3b₂ möglichen Anordnungen halten wir diejenige mit äquatorialer Stellung der Methylgruppen für wahrscheinlicher (s. Exp. Teil). — ⁱ⁾ Das ¹H-NMR-Spektrum belegt die Behinderung der Rotation der Mesitylreste.

Abb. 1. ν_{CO} -IR-Spektren von 2b' und 2b''

Die Isomeren 2b' und 2b'' unterscheiden sich erwartungsgemäß auch in ihren ¹H-NMR-Spektren deutlich. Das Signal für die Methylgruppe ist jeweils ein Dublett mit $^2J_{\text{PH}}$ um 10 Hz (s. Tab. 1). Bei 2b' findet man das Dublett bei 2.24, für 2b'' bei 2.67 ppm.

Nachdem weiter unten die Identität von 2b' und 2b'' bewiesen wird, folgt, daß die axiale Methylgruppe in 2b' gegenüber der äquatorialen Methylgruppe in 2b'' ein diamagnetisch verschobenes Signal aufweist. Mit dieser Regel, die durch entsprechende Beobachtungen an 2g gestützt wird, lassen sich die Signalgruppen jetzt auch in den Fällen zuordnen, in denen dies bisher nicht möglich war (z. B. in Fe₂(CO)₆[P(CH₃)₂]I⁶⁾.

Noch deutlicher unterscheiden sich die Isomeren 2b' und 2b'' in ihren ³¹P-NMR-Signalen. Im protonenentkoppelten ³¹P-NMR-Spektrum findet man für 2b' und 2b'' Singulets bei 228.6 bzw. 259.7 ppm.

Unter Einbeziehung anderer in dieser Arbeit und Lit.¹¹⁾ beschriebenen Ergebnisse läßt sich als Regel formulieren,

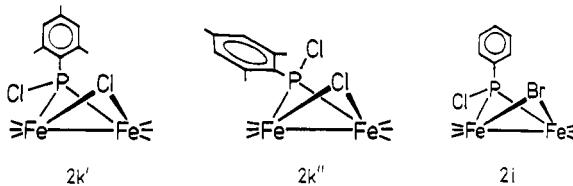
dass in einer Verbindung (μ -RPHal)(μ -Y)Fe₂(CO)₆ (Y = Hal, SR) das Isomere, in dem die Phosphor-Halogen-Bindung äquatorial liegt, gegenüber dem jeweils anderen Isomeren ein deutlich diamagnetisch, d. h. nach hohem Feld verschobenes Signal zeigt.

Die für das Isomerenpaar 2b', 2b'' getroffene Strukturzuordnung stützt sich auf eine Reihe spektroskopischer und röntgenstrukturanalytischer Ergebnisse:

2h entsteht bei der Umsetzung von Fe₂(CO)₉ mit C₆H₅PCl₂ oder bei der Reaktion von (CO)₄FeP(C₆H₅)Cl₂ mit Fe₂(CO)₉ nur in Form eines Isomeren¹⁾. Für dieses Isomere ist durch Strukturanalyse gesichert, daß die P—Cl-Gruppierung äquatorial steht¹²⁾. Das Phosphorresonanzsignal für dieses Isomere liegt bei 222.6 ppm (Toluol). Erwärmst man eine Toluollösung von **2h** auf 60°C, so beobachtet man in wenigen Minuten die Entstehung eines neuen ³¹P-NMR-Signals bei 261.9 ppm. Eine Erklärung für dieses Phänomen findet man in der Annahme, daß bei der Synthese von **2h** das Isomere mit äquatorialer P—Cl-Bindung als kinetisch kontrolliertes Produkt entsteht. Beim Erwärmen dieses Isomeren tritt Isomerisierung unter Bildung der thermodynamischen Gleichgewichtsmischung ein. Ein ganz analoges Verhalten zeigt **2d**: Bei seiner Synthese aus Fe(CO)₄P(tC₄H₉)Cl₂ und Fe₂(CO)₉ entsteht bei 45°C nur ein Isomeres. Das Produkt wird unter diesen Bedingungen offenbar unter kinetischer Kontrolle gebildet. Chloroformlösungen dieses Produktes zeigen bei 20°C nur ein ³¹P-NMR-Signal (290.1 ppm); bei Erwärmen bildet sich hier ebenfalls ein zweites Signal (330.2 ppm). Die Differenz der chemischen Verschiebungen der beiden Signale entspricht wieder sehr gut dem Wert, den man für die zwei isomeren Formen von **2** erwartet. Das Isomere mit der größeren Hochfeldverschiebung ist danach dasjenige, bei dem die P—Cl-Funktion äquatorial steht, in Übereinstimmung mit den beiden in Substanz isolierten Isomeren von **2b** (s. o.). Das Isomere **2b'** (P—Cl-Gruppierung äquatorial) wandelt sich schon bei

25°C langsam in das Isomere **2b''** um (³¹P-NMR-Signale s. Tab. 1). Bei frisch dargestelltem **2b'** beobachtet man zunächst nur dessen NMR-Signal. Nach 4.5 Stunden liegt ein 2:1-Gemisch von **2b'** und **2b''** vor. Nach drei Tagen hat sich mit einem Verhältnis von 7:6 die Gleichgewichtskonzentration eingestellt. Interessant ist, daß frisch hergestellte kristalline Proben von **2b'** eindeutig nur die NMR-Signale (¹H; ³¹P) von **2b'** zeigen (s. Tab. 1), daß jedoch Kristalle, die zehn Tage unter Inertgas und Lichtausschluß bei 25°C aufbewahrt wurden, nach dem Auflösen NMR-Spektren ergeben, welche das Vorliegen eines 2:1-Gemisches von **2b'** und **2b''** beweisen: Die Isomerisierung von **2b'** zu **2b''** findet also auch im Festkörper statt.

Die Reaktion von MesPCl₂ mit Fe₂(CO)₉ läßt sich so führen, daß je nach der Reaktionstemperatur selektiv das Isomer **2k'** oder **2k''** entsteht.

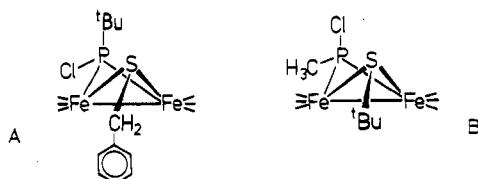


Das Isomer **2k'** mit der äquatorialen P—Cl-Bindung bildet sich unter kinetischer Kontrolle bei 45°C. Unter thermodynamischer Kontrolle bei 70°C entsteht ausschließlich das Isomer **2k''** mit axialer P—Cl-Bindung. Erwärmt man eine Lösung von **2k'** zehn Minuten auf 80°C, so läßt sich ³¹P-NMR-spektroskopisch **2k''** nachweisen.

Die für die Bildung von **2** beobachtete Stereoselektivität, d. h. die Beobachtung, daß bei niedriger Temperatur, also unter kinetischer Kontrolle, häufig nur ein Isomer entsteht, beweist, daß der Übergangszustand, aus dem heraus **2** gebildet wird, eine fest fixierte Struktur haben muß.

Auf die Korrelation zwischen der Lage des ³¹P-NMR-Signals und der Struktur von $[\mu\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PCl}](\mu\text{-Cl})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ¹² war bereits hingewiesen worden. Als weiteres Belegstück dient die Struktur von **2i**, die röntgenstrukturanalytisch ermittelt wurde (Abb. 2, Tab. 2 und 3).

Völlig schlüssig wird die getroffene Zuordnung durch die Strukturanalyse der Verbindungen **A** und **B**¹¹, die sich von den Verbindungen **2** nur dadurch unterscheiden, daß anstelle der μ -Halogenbrücke eine μ -RS-Brücke vorliegt. Für



die Verbindung **A** findet man das ³¹P-NMR-Signal bei 309.2 ppm, für das Strukturisomere von **A** mit axialer P—Cl-Bindung bei 334.5 ppm. Der Vergleich mit den für **2c**—**2f** beobachteten ³¹P-NMR-Verschiebungen zeigt, daß der Ersatz einer μ -Hal-Funktion gegen eine μ -RS-Gruppe kaum einen Einfluß auf die Lage des ³¹P-NMR-Signals hat (s. Tab. 1).

Für **B** wurde die Struktur des Isomeren mit axialer P—Cl-Bindung bestimmt; seine ³¹P-NMR-Resonanz liegt bei 262.1 für das ebenfalls isolierte Isomer mit äquatorialer P—Cl-Bindung bei 240.0 ppm. Die oben getroffene Aussage über die Richtung, in der das ³¹P-NMR-Signal beim Übergang vom Isomeren mit axialer P—Cl-Bindung in das Isomer mit äquatorialer P—Cl-Bindung verschoben wird, findet hier ihre klarste Dokumentation.

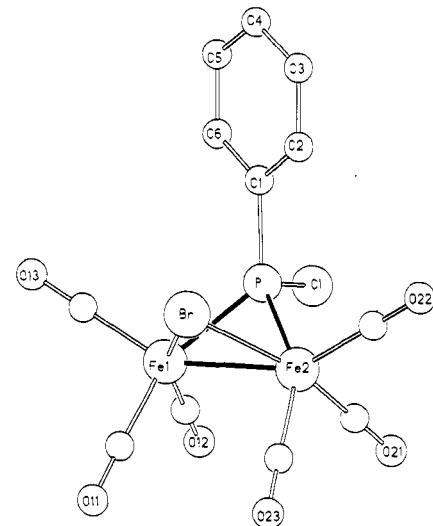


Abb. 2. Struktur von **2i** im Festkörper

Tab. 2. Strukturparameter von **2i** und **2o**. Die Temperaturfaktoren *U* beziehen sich auf den Ausdruck $T = \exp(-8\pi^2 U^2 \sin^2 \theta / \lambda^2)$

Verbindung 2i	X/A	Y/B	Z/C	U
FE1	0.0311(1)	0.6560(1)	0.3166(1)	0.015(2)
FE2	0.3010(1)	0.7584(1)	0.3607(1)	0.041(2)
BR	0.1100(1)	0.6707(1)	0.1313(1)	0.033(2)
CL	0.3134(2)	0.4637(2)	0.5004(2)	0.060(2)
P	0.2370(2)	0.5239(2)	0.3314(2)	0.043(2)
C1	0.2559(9)	0.345(1)	0.1904(9)	0.087(2)
C2	0.358(1)	0.339(1)	0.116(1)	0.042(2)
H2	0.414(1)	0.433(1)	0.138(1)	0.08000
C3	0.377(1)	0.201(1)	0.011(1)	0.050(3)
H3	0.445(1)	0.199(1)	-0.040(1)	0.08000
C4	0.297(1)	0.467(1)	-0.019(1)	0.050(3)
H4	0.309(1)	-0.030(1)	-0.092(1)	0.08000
C5	0.200(1)	0.070(1)	0.054(1)	0.044(2)
H5	0.145(1)	-0.025(1)	0.033(1)	0.08000
C6	0.179(1)	0.205(1)	0.159(1)	0.037(2)
H6	0.110(1)	0.211(1)	0.209(1)	0.08000
C11	-0.0717(9)	0.830(1)	0.3290(9)	0.028(2)
C12	0.0405(9)	0.586(1)	0.4867(9)	0.027(2)
C13	-0.124(1)	0.507(1)	0.221(1)	0.034(2)
O11	-0.1347(7)	0.9408(7)	0.3384(7)	0.078(2)
O12	0.0495(8)	0.7072(8)	0.6019(7)	0.077(2)
O13	-0.2212(8)	0.4149(8)	0.1641(8)	0.088(2)
C21	0.388(1)	0.815(1)	0.5440(9)	0.030(2)
C22	0.471(1)	0.741(1)	0.311(1)	0.034(2)
C23	0.253(1)	0.958(1)	0.3870(9)	0.031(2)
O21	0.4438(8)	0.8546(8)	0.6627(7)	0.075(2)
O22	0.5771(8)	0.7299(9)	0.2768(8)	0.100(2)
O23	0.2233(8)	1.0807(8)	0.4054	0.097(2)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verbindung 2o

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U
BR1	0.47082	0.83550	0.09649	0.01943
FE1	0.60118	0.87574	0.09340	0.05297
C14	0.68194	0.83487	0.14958	0.03372
O14	0.73293	0.80572	0.18478	0.08109
C15	0.63666	1.05393	0.09278	0.04004
O15	0.65972	1.16349	0.09387	0.12793
C16	0.68450	0.79183	0.08093	0.05112
O16	0.73454	0.73769	0.07274	0.16899
FE2	0.47721	0.68578	0.07377	0.04882
C17	0.52101	0.60172	0.12366	0.03534
O17	0.55027	0.54152	0.15531	0.09069
C18	0.35029	0.63013	0.04614	0.03440
O18	0.27169	0.59350	0.03062	0.08369
C19	0.53408	0.55649	0.05847	0.04213
O19	0.57147	0.47261	0.04998	0.11541
P1	0.47374	0.88865	0.10312	0.02482
C1	0.49019	0.90040	0.15707	0.02431
C2	0.56235	0.98382	0.19025	0.03295
C3	0.57920	0.97574	0.23199	0.03786
C4	0.52756	0.88894	0.24286	0.03629
C5	0.45201	0.81364	0.20921	0.03861
C6	0.43153	0.81717	0.16670	0.03003
C7	0.62263	1.08961	0.18415	0.04726
C8	0.55120	0.87892	0.28907	0.05758
C9	0.34372	0.73150	0.13311	0.03843
S1	0.33880	0.98217	0.05870	0.05524
C10	0.33963	1.17024	0.06452	0.03514
C11	0.42058	1.23407	0.06105	0.07003
C12	0.24293	1.21673	0.02659	0.06131
C13	0.34893	1.20925	0.10649	0.07488
BR2	1.03402	0.44608	0.22221	0.10455
FE3	0.90493	0.35482	0.15395	0.05582
C34	0.81856	0.35248	0.09609	0.03619
O34	0.76306	0.35374	0.06018	0.09784
C35	0.88264	0.18728	0.16894	0.03895
O35	0.86438	0.08334	0.17713	0.09793
C36	0.81532	0.45136	0.16009	0.04753
O36	0.75772	0.50715	0.16285	0.14109
FE4	1.01081	0.55132	0.15692	0.06169
C37	0.95320	0.59270	0.10259	0.04420
O37	0.91324	0.61949	0.06542	0.11567
C38	1.13213	0.62169	0.17686	0.04772
O38	1.20777	0.66606	0.18955	0.10968
C39	0.95255	0.69472	0.16621	0.05286
O39	0.91630	0.78852	0.17163	0.15518
P2	1.02965	0.33060	0.14256	0.03064
C21	1.00725	0.27770	0.08943	0.02936
C22	0.94222	0.16758	0.06609	0.03668
C23	0.91932	0.13953	0.02389	0.04217
C24	0.95802	0.21099	0.00355	0.03833
C25	1.02591	0.31459	0.02795	0.04043
C26	1.05054	0.34672	0.06953	0.03375
C27	0.89722	0.07050	0.08320	0.04537
C28	0.93270	0.17647	-0.04138	0.05455
C29	1.13175	0.45348	0.09390	0.04500
S2	1.17488	0.27747	0.18995	0.06657
C30	1.19076	0.08718	0.19670	0.04053
C31	1.17771	0.02139	0.15688	0.05871
C32	1.29792	0.07656	0.23430	0.07005
C33	1.12781	0.02826	0.21040	0.06942

Halogenau austausch an 2

Die präparativen Untersuchungen zur Synthese von **2** zeigen, daß die Auswahl der möglichen Dihalogenphosphane-Edukte durch die unterschiedliche Reaktionsweise der Verbindungen $R\text{PHal}_2$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) eingeschränkt wird. Für weitere von **2** ausgehende Untersuchungen wären aber gerade jene Verbindungen interessant, welche anstelle von μ -Cl-Brücken μ -Br- oder μ -I-Brücken enthielten. Die Synthese solcher Verbindungen gelingt durch selektiven Austausch der Brückenhalogenfunktion in **2**.

Als geeignetes Reagenz erweist sich $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}/\text{NaHal}$ ($\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$); das eigentliche Reagenz ist in diesen Fällen das *in situ* gebildete $(\text{CH}_3)_3\text{SiHal}^{13)}$. Daß die Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{SiHal}$ die aktiven Reagenzien sind, erkennt man unter

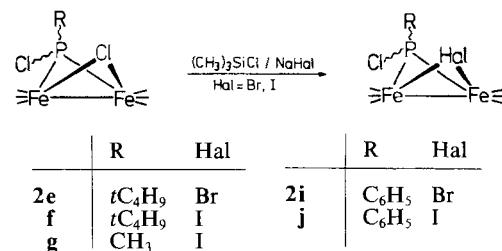
Tab. 3. Struktur von **2i** und **2o**^{a)}: Ausgewählte Abstände und Winkel

Abstände [pm]	2i	2o
Fe1 - Fe2	255.9 (2)	252.5 (3) / 252.3 (4)
Fe1 - P	218.7 (2)	225.9 (4) / 226.4 (5)
Fe2 - P	218.8 (2)	226.0 (4) / 226.9 (4)
Fe1 - Br	240.1 (2)	240.4 (3) / 240.2 (3)
Fe2 - Br	239.7 (2)	241.5 (3) / 242.8 (4)
P - C	181.0 (6)	184.1(11) / 184.3(11)
P - X ^{b)}	203.9 (3)	209.9 (4) / 209.6 (4)
P - Br	293.2 (3)	306.7 (3) / 307.7 (3)
Fe - CO	175.6(9)-181.0(7)	176.1(11)-182.9(11) / 172.7(12)-183.0(14)
C - O	111.8(9)-114.1(9)	112.2(13)-114.7(13) / 112.2(18)-115.5(16)

Winkel [°]	2i	2o
Fe1-P-Fe2	71.6 (1)	67.9 (1) / 67.6 (1)
Fe1-Br-Fe2	64.5 (0)	63.2 (1) / 63.0 (1)
C-P-X ^{b)}	100.7 (3)	107.3 (3) / 107.7 (3)
Fe1-P1-C1-C2	109.5 (6)	41.9 (1)
Fe1-P1-C1-C6	-72.3 (7)	-134.8 (1)
Faltung*	100.7 (1)	96.0 (1) / 95.5 (1)
Fe1(3)-P-S-C	-	-82.5 (1) / 85.3 (1)
Fe2(4)-P-S-C	-	-156.8 (1) / 158.8 (1)
Fe1-Fe2-P-X ^{b)}	-111.2 (1)	120.0 (1) / -122.4 (1)

* Winkel zwischen den Ebenen Fe1-Fe2-P und Fe1-Fe2-Br
^{a)} Die für **2o** jeweils nach dem Schrägstrich angegebenen Werte entsprechen dem äquivalenten Wert in dem zweiten kristallographisch unabhängigen Molekül in der Zelle. – ^{b)} **2i**: X = Cl, **2o**: X = S.

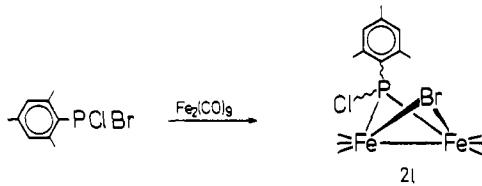
anderem daran, daß der Halogenau austausch mit NaBr allein nicht gelingt, während frisch hergestelltes $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ bei der Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}]\text{Cl}$ glatt $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}]\text{Br}$ liefert.



Die Reaktionen verlaufen sehr glatt und führen vollständig selektiv nur zum Austausch der Brückenhalogenfunktion. Die phosphorständige Halogengruppe wird nicht angegriffen. Mit Alkalihalogeniden alleine läßt sich der hier beschriebene Halogenau austausch nicht durchführen. Dies zeigen die eigenen Untersuchungen für die Natriumhalogenide; in der Literatur beschriebene Experimente belegen dies für

LiI als Reagenz⁴⁾. Für die $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -vermittelte Reaktion erweist sich CH_2Cl_2 als das beste Lösungsmittel. In Diethylether oder THF verlaufen die Reaktionen langsamer und mit schlechteren Ausbeuten.

Verbindungen **2** mit verschiedenen Halogengruppen in der μ -Brückenposition und in der phosphorständigen Lage lassen sich direkt dann synthetisieren, wenn das gemischtsubstituierte Phosphan $\text{RP}(\text{Hal})\text{Hal}'$ zugänglich ist. So wird die Bildung von **2l** beobachtet, wenn man als Phosphan-Produkt ein Mesitylhalogenphosphan einsetzt, das durch Umsetzung von PCl_3 mit einer aus Mesitylbromid und Magnesium hergestellten Grignard-Lösung gewonnen wurde.



Es ist bekannt¹⁴⁾, daß auf diese Weise gewonnenes Diclhormesylphosphan mit ca. 10% MesP(Cl)Br verunreinigt ist. Aus einem Gemisch von Mes PCl_2 und MesP(Cl)Br entsteht bei der Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ vor allem **2l** und weniger **2k**. Es wurde nicht untersucht, ob diese Tatsache darauf zurückzuführen ist, daß MesP(Cl)Br rascher reagiert, oder ob von den beiden Produkten **2l** und **2k** das letztere sich rascher als **2l** zu **4b** umsetzt. Eher wahrscheinlich ist allerdings die erste Alternative. Bei der Bildung von **2l** aus MesP(Cl)Br und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ist die Selektivität bemerkenswert, mit der ausschließlich das μ -Bromderivat gebildet wird.

Unter den angewendeten Reaktionsbedingungen entsteht **2l** als Gemisch der beiden stereoisomeren Formen (s. o.). Durch Niederdruckchromatographie lassen sich hier – anders als etwa in **2b** (s. o.) – die Isomeren nicht trennen; ihre Trennung gelingt – auch präparativ – durch HPLC. Für die Darstellung von **2k** und **2m** ist nach dem Vorstehenden die Synthese der reinen Verbindungen MesPHal₂ notwendig: Für die Darstellung von Mes PCl_2 eignet sich die schon von Michaelis¹⁵⁾ eingeführte Friedel-Crafts-Synthese aus MesH und $\text{PCl}_3/\text{AlCl}_3$ nur begrenzt. Die Ausbeuten an Mes PCl_2 betragen allenfalls 5%. Präparativ ergiebig, wenn gleich etwas umständlich, ist folgender Weg: Aus MesMgBr und PCl_3 wird das oben erwähnte Gemisch von Mes PCl_2 und MesP(Cl)Br hergestellt. Die Arylphosphorhalogenide werden in Wasser/Ethanol hydrolysiert¹⁶⁾. Die entstehende Phosphonsäure wird mit PCl_3 zu Mes PCl_2 umgesetzt¹⁷⁾.

Dibrommesylphosphan läßt sich aus dem Gemisch von Mes PCl_2 und MesP(Cl)Br mit HBr gewinnen. Effizient ist auch die direkte Bildung von MesPBr₂ aus MesMgBr und PBr₃.

Die reinen Verbindungen Mes PCl_2 und MesPBr₂ reagieren glatt zu den Produkten **2k** und **2m** (s. o.).

Die μ -Halogenfunktionen lassen sich auch in den Spiroverbindungen **2q**, **2r** mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}/\text{NaHal}$ austauschen. Die Reaktionen verlaufen deutlich langsamer als bei den anderen Verbindungen **2**, gelingen jedoch in guten Ausbeuten mit einem großen Überschuß an Halogenierungsreak-

genz. Am Beispiel der Umwandlung **2r** zu **2s** ließ sich zeigen, daß auch die μ -Br-Funktion in **2r** gegen eine μ -I-Gruppe austauschbar ist.

Halogen-RS-Austausch an 2

Während Halogenid-Ionen mit **2** nur auf dem Umweg über die intermediäre Bildung von reaktiven Trimethylsilylhalogeniden reagieren, setzen sich Thiolate ohne weitere Aktivierung mit **2** um. In der Regel wird hier ebenfalls – wie bei der Trimethylsilyl-vermittelten Substitution durch Halogenid-Ionen – die μ -Halogengruppe ausgetauscht¹⁸⁾.

Im speziellen Fall der Mesitylderivate **2k** – **m** erfolgt dagegen selektiver Austausch des phosphorständigen Halogens.

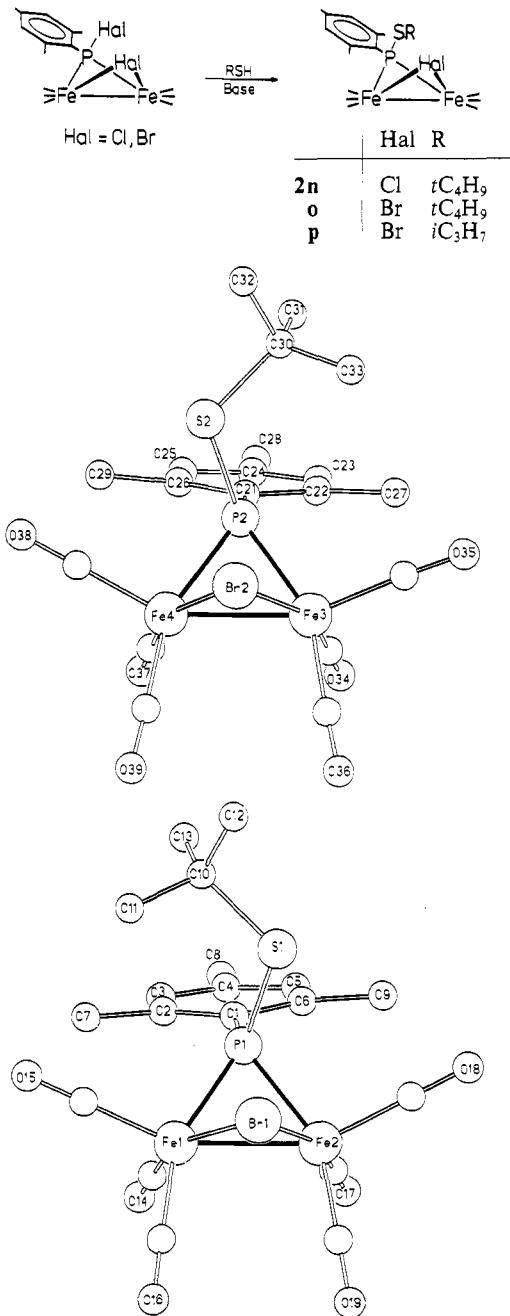
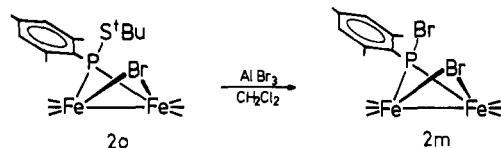


Abb. 3. Struktur der beiden unabhängigen Moleküle von **2o** im Festkörper

Bei diesen Reaktionen entsteht, unabhängig von der Konfiguration der Edukte, stets nur ein Isomeres¹¹⁾. Für **2o** belegt die Röntgenstrukturanalyse die axiale Stellung des $t\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$ -Substituenten (Abb. 3, Tab. 2 und 3).

Der Vergleich der chemischen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum von **2n**–**2p** (Tab. 1) macht deutlich, daß auch in den Verbindungen **2n** und **2p** der Alkylthio-Substituent axial steht. Setzt man bei der Umwandlung von **2k** in **2n** das Isomere **2k'** ein, in dem der Cl-Substituent äquatorial steht, so verläuft die Bildung des Produktes **2n** mit schlechteren Ausbeuten und weniger selektiv, als wenn man das Isomere **2k''** als Edukt verwendet, in dem die P–Cl-Funktion axial steht. In einem Gemisch von **2k'** und **2k''** reagiert **2k''** rascher (NMR).

Da die Umsetzung von **2k**–**2m** mit *tert*-Butylmercaptan selektiv unter Substitution des phosphorständigen Halogens verläuft, würde eine Reaktion, bei der die P–SR-Gruppierung gegen eine P–Hal-Gruppierung ausgetauscht wird, einen indirekten Weg für den selektiven Halogenaustausch am Phosphor bieten. Dieser Weg wurde mit der Umwandlung von **2o** in **2m** verifiziert.



Die Reaktion verläuft streng stereospezifisch: der axialständige RS-Rest von **2o** wird durch das axiale Bromatom in **2m** ersetzt.

UV/VIS-Spektren der Verbindungen 2

Die UV/VIS-Spektren der Verbindungen **2** sind in ihrem langwelligen Teil in Tab. 4 zusammengestellt.

Zwischen 32000 und 18000 cm^{-1} treten wenigstens drei Banden auf. Entsprechend der akzeptierten Interpretation der Elektronenspektren zweikerniger Verbindungen^{19,20)} erwartet man in diesem Bereich wenigstens zwei Banden: Eine schwächere, längerwellige Absorption sollte jeweils dem $d-\sigma^*$ -Übergang zukommen; eine kürzerwellige und intensivere Bande müßte der $\sigma-\sigma^*$ -Anregung entsprechen. Das chromophore System in **2** ist gegenüber einfachen zweikernigen Verbindungen wie zum Beispiel $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ dadurch kompliziert, daß in unmittelbarer räumlicher Nähe der Metall-Metallbindung, welche im wesentlichen HOMO und LUMO der Verbindung charakterisiert, Brückenliganden vorhanden sind. Die μ -Halogenbrückenliganden besitzen „freie“ Elektronenpaare, die zu $n-\sigma^*$ -Übergang Anlaß geben können.

Der Lage und Intensität nach ordnen wir die in Tab. 4 unter IV angegebenen Banden jeweils dem $\sigma-\sigma^*$ -Übergang zu. Die mit III bezeichneten Banden sind dann innerhalb dieses einfachen Modells den $d-\sigma^*$ -Übergängen zuzuordnen. Die Banden II sind in Lage und Intensität deutlich von der Stellungsisomerie der RPHal-Brücke abhängig; besonders deutlich belegen dies die Spektren des Isomerenpaares **2b'**, **2b''** (Tab. 4). Das Isomere **2b''** (P–Cl-Gruppierung axial) zeigt die Bande II gegenüber der entsprechenden Bande von

2b' deutlich kurzwellig verschoben. Ordnet man die Bande II einem Übergang aus einem n -Orbital des phosphorständigen Halogens in ein Orbital zu, das im Fe–P–Fe-System zentriert ist, so ist der Einfluß der Stellung des Halogen substituenten auf die Lage der entsprechenden Absorption verständlich. Für Verbindungen wie **2a**, welche sowohl axial- wie äquatorial-ständige Substituenten aufweisen, erwartet man dann das gleichzeitige Auftreten der beiden Übergänge II. Im gemessenen Spektrum von **2a** kann die erste Bande einer Überlagerung der Bande I mit der langwelligen Bande vom Typ II zugeschrieben werden; die unter II (Tab. 4) angegebene Bande entspricht dann der kürzerwelligen Absorption vom Typ II. Ähnliche Spektren wie bei **2a** beobachtet man auch für die Isomerengemische **2k**, **2m** und **2t**: Mit der Annahme, daß hier zwei Banden vom Typ II vorliegen, läßt sich das Erscheinungsbild der Spektren gut erklären. Diese Aussage findet eine zusätzliche Stütze in der Beobachtung, daß die UV/VIS-Spektren von **2b''** sich während der Isomerisierung zu einem Gleichgewichtsgemisch aus **2b'** und **2b''** in der erwarteten Richtung ändern.

Der Vergleich der Spektren homologer Verbindungsreihen mit verschiedenen μ -Hal-Brückenliganden belegt, daß in den Systemen **2** zusätzlich zu den genannten Übergängen eine langwellige Absorption I auftritt. Diese ist bei den Verbindungen mit μ -Cl-Brücken unter der Bande II (P–Cl äquatorial) verborgen. Sie verschiebt sich jedoch in der Reihe μ -Cl, μ -Br, μ -I nach kleineren Wellenzahlen (Tab. 4) und tritt bei den μ -I-Derivaten deutlich als getrennte längstwellige Bande hervor. Für die Reihe dreier homologer Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(t\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}]\text{Hal}$ (**2d** Hal = Cl, **2e** Hal = Br, **2f** Hal = I) zeigt Abb. 4 diese allgemeine Beobachtung an einem konkreten Beispiel.

Die längstwellige Bande, die im Spektrum von **2f** deutlich abgesetzt auftritt, ist im Rahmen einfacher Modellvorstellungen einem Elektronenübergang aus einem nichtbindenden Orbital des Halogen-Brückenliganden in ein Akzeptororbital des Komplexes, vermutlich das σ^* -Orbital der Metall-Metallbindung, zuzuordnen.

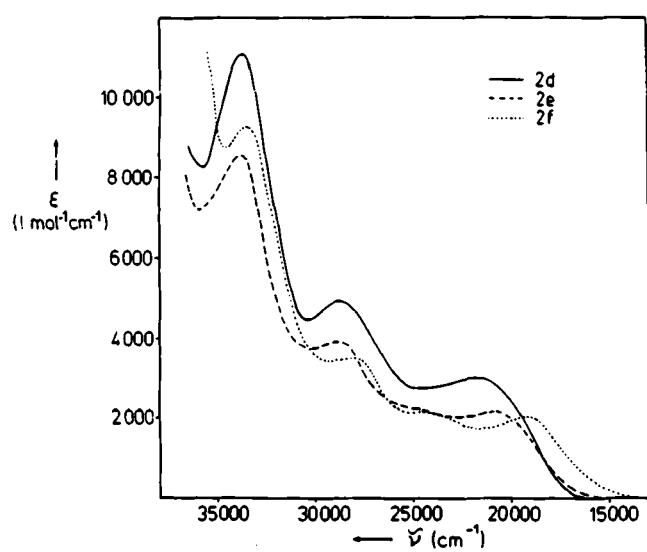
In den wenigen bisher beschriebenen μ -Hal-Eisencarbo nylverbindungen findet sich der hier beobachtete Trend ebenfalls. Die Verbindungen, für die die UV/VIS-Spektren in der Literatur beschrieben sind, sind in Tab. 5 zusammen mit den hier beschriebenen relevanten Komplexen aufgeführt. Tab. 5 zeigt, daß in allen Fällen, wo ein Vergleich möglich ist, die Wellenlänge der längstwälligen Absorption in der Reihenfolge $\mu\text{-Cl} < \mu\text{-Br} < \mu\text{-I}$ anwächst.

Diese Feststellung wurde deutlich von Koerner von Gustorf für eine Reihe vinylverbrückter Komplexe herausgearbeitet⁴⁾ (Tab. 5). Neu ist hier die Feststellung, daß diese längstwällige Absorption einem $n-\sigma^*$ -Übergang zuzuordnen ist. Diese Interpretation erfordert, daß dieser verbotene Übergang in der Reihe $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ durch Spin-Bahn-Kopplungseffekte an Intensität gewinnt. Diese Erwartung wird durch die Beobachtung nicht widerlegt: Das längstwällige Maximum ist stets der nächstfolgenden kürzerwälligen Bande mehr oder weniger überlagert. Die angegebenen Extinktionswerte enthalten keine Korrektur der dadurch hervorgerufenen Verfälschung.

Tab. 4. UV/VIS-Spektren der Verbindungen 2 (cm⁻¹, Extinktion 1 · mol⁻¹ cm⁻¹)^{a)}

Verbindung	Nr.	I	II	III	IV
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{CH}_3)\text{Cl})\text{Cl}$	<u>2b'</u>	22420 (2990)	24630 (2620)	29410 (4410)	34480 (11260)
	<u>2b''</u>	22420 (3100)	25640 (3530)	29070 (5760)	34250 (10570)
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{tC}_4\text{H}_9)\text{Cl})\text{Cl}$	<u>2d'</u>		21740 (3000) ^{b)}	28990 (4900)	33780 (11070)
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{tC}_4\text{H}_9)\text{Cl})\text{Br}$	<u>2e'</u>	20830 (2150)	24390 (2120)	28570 (3920)	33900 (8850)
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{tC}_4\text{H}_9)\text{Cl})\text{I}$	<u>2f</u>	19160 (2000)	23810 (2080)	28000 (3600)	33560 (9250)
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{CH}_3)\text{Cl})\text{I}$	<u>2g</u>	19760 (2110)	24390 (2480)	28170 (3050)	34480 (9470)
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl})\text{Cl}$	<u>2h'</u>		21500 (2400) ^{b)}	28570 (4290)	34500 (11620)
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl})\text{Br}$	<u>2i</u>	21250 (1980)	24160 (2230)	28250 (3840)	33300 (9900)
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl})\text{I}$	<u>2j</u>	19730 (1740)	24100 (1870)	27780 (3050)	33900 (8400)
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{Mes})\text{Cl})\text{Cl}$	<u>2k</u>	20200 (1700)	23100 (2460)	27700 (5600)	35200 (14650)
			25130 (3250)		32050 (13300)
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{Mes})\text{Br})\text{Br}$	<u>2l</u>	19760 (1170)	22000 (2000)	27780 (3920)	33330 (12000)
			25000 (2730)		
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{4-BrC}_6\text{H}_4)\text{Cl})\text{Cl}$ ¹⁾			22220 (2400) ^{b)}	28570 (4620)	33900 (14500)
					35700 (16200)
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)\text{Cl})\text{Cl}$	<u>2t</u>		22830 (3100) ^{b)}	29410 (4920)	34010 (11150)
			25320 (3230) ^{c)}		
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PCl}_2)\text{Cl}$	<u>2a</u>		22990 (2900) ^{b)}	28900 (4040)	34000 (12300)
			25000 (3000) ^{c)}		
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{Mes})\text{S}^{\text{tC}_4\text{H}_9})\text{Cl}$	<u>2n</u>		20830 (1680) ^{b)}		29850 (12200)
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{Mes})\text{S}^{\text{tC}_4\text{H}_9})\text{Br}$	<u>2o</u>		20000 (1370) ^{b)}		29850 (11800)

^{a)} In CH_2Cl_2 . — ^{b)} Wenn Bande I und II nicht aufgelöst sind, ist der gemessene Wert zwischen beide Spalten geschrieben (Isomere mit äq. P-Cl-Gruppe). — ^{c)} Bande II des Isomeren mit ax. P-Cl-Gruppe: 2t liegt als 1:1-Mischung der beiden Isomeren vor; 2a keine Isomerie möglich, da es sowohl eine axiale als auch eine äquatoriale P-Cl-Funktion besitzt.

Abb. 4. UV/VIS-Spektren von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-P}(\text{tC}_4\text{H}_9)\text{Cl}](\mu\text{-Hal})$
2d: Hal = Cl, 2e: Hal = Br, 2f: Hal = ITab. 5. Längstwellige UV/VIS-Banden in μ -Hal-verbrückten Eisen-carbonylverbindungen

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	ϵ (l · mol ⁻¹ cm ⁻¹)
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{CH}_3)\text{Cl}]\text{Cl}$	22420	2990
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{CH}_3)\text{Cl}]\text{I}$	19760	2110
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{tC}_4\text{H}_9)\text{Cl}]\text{Cl}$	21740	3000
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{tC}_4\text{H}_9)\text{Cl}]\text{Br}$	20830	2150
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{tC}_4\text{H}_9)\text{Cl}]\text{I}$	19160	2000
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}]\text{Cl}$	21500	3000
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}]\text{Br}$	21250	1980
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}]\text{I}$	19730	1740
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})_2$	21700	900 ^{a)}
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-I})_2$	19500	700 ^{a)}
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CH} = \text{CHCl})(\text{Cl})^4$	19550	1700 ^{b)}
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CH} = \text{CHBr})(\text{Br})^4$	19200	1510 ^{b)}
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CH} = \text{CHI})(\text{Br})^4$	19400	1560 ^{b)}
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CH} = \text{CHBr})(\text{I})^4$	18400	1300 ^{b)}
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CH} = \text{CHI})(\text{I})^4$	18400	1250 ^{b)}

^{a)} In *n*-Pentan. — ^{b)} In *n*-Hexan.

Die stärkste Überlappung (s. Abb. 4) tritt für μ -Cl als Brückenelement auf; die gemessene Extinktion entspricht daher etwa der Summe der Extinktionswerte der zwei überlagerten Banden. Die schwächste Überlappung findet man für die Verbindung mit μ -I-Brücken (s. Abb. 4); die hier gemessene Extinktion ist nahezu ausschließlich auf den $n-\sigma^*$ -Übergang alleine zurückzuführen. Mit dieser Analyse wird verständlich, daß die gemessenen Extinktionswerte den wahren Sachverhalt nicht richtig wiedergeben (vgl. Abb. 4, Tab. 5). Die Extinktionswerte machen dennoch klar, daß es sich bei den längstwelligen Übergängen um verbotene Übergänge handelt. Sie widersprechen der Annahme nicht, daß der längstwellige Übergang für sich gesehen in der Reihe μ -Cl < μ -Br < μ -I an Intensität gewinnt. Der für die Reihe der homologen halogenverbrückten Komplexe **2** beobachtete Gang der längstwelligen Absorption findet sein Gegenstück in der systematischen Abfolge der ^{31}P -NMR-Resonanzen für diese Verbindungen (s. Tab. 1). Die ^{31}P -NMR-Signale werden mit zunehmender Kernladungszahl des Halogenbrückenliganden nach tiefem Feld verschoben. Dieser Gang widerspricht dem, den man aufgrund des induktiven Effektes erwarten würde. Er läßt sich deuten, wenn man annimmt, daß mit zunehmender Ordnungszahl des Halogenbrückenelements nicht besetzte Orbitale der Komplexe, an denen Phosphor-Atomorbitale beteiligt sind, energetisch abgesenkt werden^{21,22}. Der Einfluß des phosphorständigen Halogensubstituenten ist dazu genau gegenläufig; er ent-

spricht dem, was man aufgrund des induktiven Effektes erwarten würde.

Die hier beschriebenen Beiträge zur Kenntnis der Systeme **2** sollten sich in verschiedener Richtung für die Clusterchemie nutzbar machen lassen²³.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. K. E. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Kekulé-Stipendium. Für die Aufnahme und Diskussion von Massenspektren danken wir Herrn Dr. K. Knoll und Herrn E. Pilz. Frau M. Glas sind wir für die Durchführung der Elementaranalysen dankbar. Die Ausführung der HPLC-Arbeiten verdanken wir Frau M. Bader.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Schlenk-Technik unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter gereinigtem Stickstoff (H_2O -Entfernung durch Molekularsieb 3 Å der Fa. Merck, O_2 -Entfernung durch einen CuO-Katalysator BTS der Fa. BASF) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden unter Stickstoff getrocknet und frisch destilliert verwendet. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Korngröße 0,06–0,2 mm; Fa. Merck) wurde bei ca. 10^{-2} mbar, 20°C, von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt.

Die zu den Synthesen verwendeten Dichlorphosphane und Thiole sind entweder im Handel erhältlich oder werden nach den in Lit.²⁴ zitierten Methoden synthetisiert. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ²⁵, $t\text{C}_4\text{H}_9\text{PBr}_2$ ²⁶, MePCl_2 ^{15–17,27}, $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ ²⁸, $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ ²⁹, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CHPCl}_2$ ³⁰ und $[\text{2,6}-(t\text{C}_4\text{H}_9)_2-4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}] \text{PCl}_2$ ³¹ wurden frisch hergestellt.

Tab. 6. Massenspektren der neuen Verbindung **2**. m/z (rel. Intensität in %)

Ion ^{a)}	<u><u>2a</u></u>	<u><u>2b^{b)}</u></u>	<u><u>2e</u></u>	<u><u>2f</u></u>	<u><u>2g</u></u>	<u><u>2i</u></u>	<u><u>2j</u></u>
M^+	416(19)	396(13)	482(12)	530(6)	488(39)	502(2)	550(33)
$\text{M}^+ - \text{CO}$	388(32)	368(24)	454(21)	502(7)	460(32)	474(5)	522(27)
$\text{M}^+ - 2\text{CO}$	360(23)	340(14)	426(16)	474(6)	432(31)	446(6)	494(30)
$\text{M}^+ - 3\text{CO}$	332(19)	312(16)	398(23)	446(14)	404(45)	418(7)	466(42)
$\text{M}^+ - 4\text{CO}$	304(68)	284(39)	370(42)	418(17)	376(35)	390(10)	438(33)
$\text{M}^+ - 5\text{CO}$	276(62)	256(64)	342(61)	390(30)	348(72)	362(12)	410(19)
$\text{M}^+ - 6\text{CO}$	248(100)	228(81)	314(70)	362(49)	320(100)	334(42)	382(100)
$\text{Fe}_2\text{PRHal}^+$	213(14)	193(7)	279(5)	327(8)	–	–	347(3)
FePRClHal^+	–	–	258(11)	306(17)	–	–	–
$\text{Fe}_2\text{C1Hal}^+$	182(18)	182(25)	226(12)	274(14)	274(80)	–	274(5)
FePRHal^+	–	–	223(14)	271(14)	–	–	–
Fe_2PHal^+	178(8)	178(8)	222(30)	270(43)	–	–	270(3)
$\text{Fe}_2\text{Hal}^{+•}$	147(17)	147(26)	191(7)	239(8)	239(16)	–	239(4)
FePR^+	122(27)	102(100)	144(100)	144(60)	102(7)	164(100)	164(82)
Fe_2^+	112(5)	112(7)	–	112(9)	–	112(8)	112(8)
FeHal^+	91(15)	91(17)	–	183(14)	183(11)	135(2)	183(6)
FeP^+	87(28)	–	87(26)	87(43)	–	–	–
R^+	–	–	57(35)	57(82)	–	–	–
Fe^+	56(32)	56(89)	56(24)	56(100)	–	56(40)	56(33)

^{a)} Neben den in der Tabelle angeführten Fragment-Ionen treten zusätzlich auf: **2a** Fe_2Cl_3^+ 217(14), **2e** Fe_2PCl^+ 178(9), **2f** Fe_2PCl^+ 178(14), **2i** PC_6H_4^+ 107(24), **2j** PC_6H_4^+ 107(26). – ^{b)} Die Massenspektren der beiden Isomeren **2b'** und **2b''** zeigen keine wesentlichen Unterschiede.

Tab. 6 (Fortsetzung)

Ion ^{c)}	<u>2k</u>	<u>2l</u>	<u>2m</u>	<u>2n</u>	<u>2o</u>	<u>2p</u>
M^+	500(2)	544(2)	588(1)	554(2)	598(3)	584(1)
$M^+ - CO$	472(8)	516(12)	560(1)	526(6)	570(5)	556(6)
$M^+ - 2CO$	444(12)	488(13)	532(3)	498(14)	542(16)	528(12)
$M^+ - 3CO$	416(11)	460(14)	504(6)	470(14)	514(11)	500(15)
$M^+ - 4CO$	388(5)	432(12)	476(3)	442(5)	486(7)	472(12)
$M^+ - 5CO$	360(9)	404(18)	448(5)	414(15)	458(13)	444(27)
$M^+ - 6CO$	332(97)	376(90)	420(35)	386(56)	430(47)	416(100)
$M^+ - 6CO-Hal+H$	298(6)	342(9)	342(2)	-	350(11)	-
$Fe_2P(Mes)SH(Hal)^+$				330(100)	374(100)	374(90)
$Fe_2P(Mes)S^+$				294(28)	294(50)	294(27)
$Fe_2P MesS^+ - 2H$				292(14)	292(33)	292(22)
$Fe_2P(Mes)^+$	262(4)	262(7)	262(4)	-	-	-
$Fe(CO)P(Mes)^+$	234(16)	234(26)	234(26)	-	-	-
Fe_2PSHal^+				210(10)	254(29)	254(36)
$FeP(Mes)SH^+$				239(18)	239(40)	239(40)
Fe_2SHal^+				179(7)	223(14)	223(27)
$FeP(Mes)^+$	206(100)	206(100)	206(100)	206(4)	206(15)	206(9)
$FeP Mes^+ - 2H$	204(54)	204(93)	204(53)	204(7)	204(19)	204(18)
Fe_2PSH^+				176(5)	176(15)	176(20)
$FeC_8H_{10}^+$	162(16)	162(36)	162(24)	162(3)	162(7)	162(11)
$PMes^+ - H$				149(11)	149(11)	149(12)
Fe_2S^+				144(3)	144(18)	144(16)
$PC_8H_8^+$	135(6)	135(13)	135(10)	135(4)	135(14)	135(14)
$Mes^+/FePS^+$	119(5)	119(16)	119(12)	119(13)	119(45)	119(42)
$C_8H_9^+$	105(8)	105(37)	105(19)	105(8)	105(24)	105(34)
$C_7H_7^+$	91(24)	91(20)	91(10)	91(3)	91(13)	91(25)
$C_4H_9^+$				57(17)	57(88)	
Fe^+	56(2)	56(63)	56(46)	56(5)	56(25)	56(46)

^{c)} Neben den in der Tabelle angeführten Fragment-Ionen treten zusätzlich auf: **2n** $M^+ - 5CO - C_4H_8$ 358(11); **2o** $M^+ - 5CO - C_4H_8$ 402(10).

IR-Spektren: ν_{CO} -Schwingungsbereich, Zeiss IR-Gerät Typ IMR-40, CaF_2 -Küvetten (Tab. 1). Ihr Erscheinungsbild entspricht dem in Abb. 1. — Massenspektren: Spektrometer Finnigan MAT (Typ 312, SS 200 Datensystem) mit Direkteinlaßsystem, 70 eV, Ionenquellentemperatur 200°C. Neben den Molekül-Ionen M^+ treten bis zu zwei Decarbonylierungsserien auf, von denen eine von M^+ ausgeht; die andere — untergeordnete — Serie entspricht der primären Abspaltung des phosphorständigen Halogens (s. Tab. 6); sie wird für die Verbindungen 1 beobachtet. Die m/z -Werte beziehen sich immer auf das häufigste Isotop (^{35}Cl , ^{79}Br). Die Isotopenverteilung halogenreicher Fragment-Ionen stimmt mit den berechneten genau überein. — NMR-Spektren: 1H -NMR: Bruker HX 90 FT (90 MHz), Jeol JNM-GX 400 FT (400 MHz); $\delta = 7.24$ für Chloroform (interner Standard). — ^{31}P -NMR: Bruker WP 80 (32.438 MHz), Jeol JNM-GX 400 FT (161.70 MHz); $\delta = 139$ für $P(OCH_3)_3$ rel. zu ext. 85proz. H_3PO_4 (0 ppm). — UV/VIS-Spektren: Spektralphotometer der Fa. Philips, Typ Pye Unicam SP 80-

500. — HPLC: Präparative HPLC-Anlage der Fa. Knauer; Trennsäulen der Fa. Molnar. — CHN-Elementaranalysen: CHN-Analysator der Fa. Carlo Erba Modell 1106, CHN-Analysator CHN-O-Rapid der Fa. Heraeus. Eisen und Phosphor wurden nach klassischen colorimetrischen Methoden bestimmt.

Strukturbestimmung von 2i und 2o: Geeignete Einkristalle mit maximal 0.5 mm Kantenlänge wurden für **2i** und **2o** aus *n*-Pentan durch langsames Abkühlen auf -80°C erhalten. Die Bestimmung der Elementarzelle und die Sammlung der Meßdaten erfolgten auf einem Syntex (Nicolet) P3-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $Mo-K\alpha$ -Strahlung ($\lambda_1 = 0.71069 \text{ \AA}$). Die Messung der Intensitäten wurde im ω -scan-Verfahren durchgeführt ($\Delta\omega = 1$). Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgten mit dem Programmsystem SHEL-XTL³²⁾. Weitere Daten zur Strukturanalyse enthalten die Tabellen 2, 3 und 7. Die beiden im Kristall von **2o** kristallographisch unabhängigen Moleküle unterscheiden sich im wesentlichen nur in der Rotationsstellung, welche die phosphor-

ständigen Substituenten einnehmen. Die beobachteten Konformationen entsprechen den beiden, aufgrund der C_s -Symmetrie des Fe—P—Fe—Br-Gerüsts äquivalenten, zueinander enantiomeren Stellungen³³⁾. Die Wasserstoffatome in **2i** und **2o** wurden mit geometrisch idealisierten Lagen [$d(C—H) = 96$ pm] in die Struktur faktorberechnungen einbezogen.

Synthese der Verbindungen

Dibrommesitylphosphoran

1. Methode: Eine Lösung von 40 g Dichlormesitylphosphoran in 100 ml Toluol wird in einem Schlenkgefäß auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77 K) abgekühlt. Nach der Methode von Hinke und Kuchen²⁶⁾ wird die doppelte stöchiometrische Menge Bromwasserstoff aufkondensiert. Anschließend lässt man das Gemisch auf Raumtemp. kommen, wobei Halogenwasserstoff entweicht, der in einer nachgeschalteten Waschflasche mit wässriger KOH-Lösung neutralisiert wird. Unter ^{31}P -NMR-Kontrolle wiederholt man den Kondensationsvorgang bei unvollständiger Umsetzung noch ein- bis zweimal. Kondensiert man HBr-Gas in zu großem Überschuss auf, lässt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum als Nebenprodukt Phosphortribromid nachweisen. Die Produktlösung wird danach im Öl pumpenvakuum (10^{-1} mbar) eingeengt. Nach zweimaliger Destillation bei 1 mbar/110–120°C erhält man ein blaßgelbes Produkt, das im Kühlschrank bei –20°C erstarrt.

2. Methode: Nach Weil, Prijs und Erlenmeyer³⁴⁾ wird eine filtrierte Grignardlösung, hergestellt aus 20 g Mesitylbromid (0.10 mol) und 50 g Magnesiumspänen (2.06 mol) in 200 ml Diethylether, bei 0°C in eine Lösung von 13.6 g (0.10 mol) frisch geschmolzenem Zinkchlorid in 100 ml Diethylether getropft. Die entstehende blaßgelbe Suspension wird anschließend 60 min bei Raumtemp. gerührt und dann portionsweise zu einer siedenden Etherlösung von 0.50 mol (136 g) Phosphortribromid gegeben. Das vereinigte Gemisch wird noch 2 h unter Rückfluß gekocht, ehe es zügig über einen Büchnertrichter filtriert wird. Überschüssiges PBr_3 wird abdestilliert und das Rohprodukt im Öl pumpenvakuum anschließend fraktioniert destilliert: der Vorlauf wird großzügig abgenommen, da er laut ^{31}P -NMR-Spektrum noch MesPClBr enthält ($\delta = 160.2$ in Toluol, 0°C). Ausb. 18 g (58%, bez. auf MesBr), Schmp. 33°C. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.30$ (s; $p\text{-CH}_3$, 3H), 2.70 (d; $^4J_{\text{PH}} = 4.5$ Hz, $o\text{-CH}_3$, 6H), 6.90 (d; $^4J_{\text{PH}} = 4.2$ Hz, $m\text{-H}$, 2H). — ^{31}P -NMR (Toluol, 0°C): $\delta = 151.9$.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{P}$ (310.0) Ber. C 34.87 H 3.58
Gef. C 35.09 H 3.93

Tetracarbonyl(trichlorphosphoran)eisen (1a): Die Synthese erfolgte nach Tripathi und Bigorgne³⁵⁾ unter modifizierten Reaktionsbedingungen und geänderter Aufarbeitung: 10 mmol (3.64 g) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden in 200 ml Toluol suspendiert. Unter Röhren gibt man 10 mmol (1.37 g; 0.87 ml) PCl_3 hinzu. Das Gemisch wird 1 h bei 40°C gerührt, wobei unter Gasentwicklung ein Farbwechsel nach tiefrot auftritt. Anschließend wird die Lösung, aus der sich ein gelber Niederschlag abgeschieden hat, im Öl pumpenvakuum vollständig eingeengt. Das rote Öl wird in 10 ml *n*-Pentan aufgenommen und über eine mit Kieselgel gefüllte Säule (40 × 3 cm; –20°C) chromatographiert. Mit *n*-Pentan läuft zunächst eine kleine hellgelbe Zone [$\text{Fe}(\text{CO})_5$], die verworfen wird, dann eine orangefarbene Zone, aus der beim Abziehen des Laufmittels 0.60 g (20%, bez. auf PCl_3) **1a** als rotes Öl anfällt. Dreimaliges Gefriertrocknen befreit das Produkt von Lösungsmittelresten und liefert analysenreines **1a**. Mit *n*-Pentan eluiert man weiter eine tiefrote Zone, die neben wenig **3a** hauptsächlich **2a** enthält. Je nach der Güte der Trennung fällt beim Abziehen des Laufmittels ein gelbrotes Kristallgemisch oder ein rotes Öl an. Vollständige Trennung von **2a** und **3a** gelingt erst durch fraktionierte Kristallisation aus *n*-Pentan bei –30°C. Ausb.

2a 0.12 g (3%); **3a** 0.05 g (1%). Beide Verbindungen fallen hier nur als Nebenprodukte an und können bei Änderung der Stöchiometrie in besserer Ausbeute erhalten werden (s. u.). Mit *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 (10:1) eluiert man schließlich eine kleine rotbraune Zone, die die Verbindung **2q**^{7a)} enthält (0.05 g, 1%, bez. auf PCl_3).

Tab. 7. Strukturbestimmung von **2i** und **2o**. Zelldaten und Meßparameter

	2i	2o
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{BrClFe}_2\text{O}_6\text{P}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{BrFe}_2\text{O}_6\text{PS}$
Molmasse	503.20	599.00
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$\text{P}\bar{1}$ (2)	$\text{P}\bar{2}_1/\text{c}$ (14)
a (pm)	921.2 (4)	1606.3 (18)
b (pm)	939.5 (5)	973.1 (8)
c (pm)	1086.2 (6)	3642.1 (65)
α (°)	114.20 (4)	90
β (°)	108.41 (4)	122.22 (10)
γ (°)	85.74 (4)	90
$v \cdot 10^{-6}$ (pm ³)	812	4816
z	2	8
d_{ber} (g · cm ^{−3})	2.01	1.65
T (K)	243	250
θ-Bereich (°)	1<θ<48	2<θ<46
scan-Geschwindigkeit (° min ^{−1})	1.8<ω<29.3	2.0<ω<29.3
unabhäng. Refl.	2551	5915
beobacht. Refl.	2238 I≥2σ	4552 I≥2σ
F ₀₀₀	476	2400
u-Mo-K _α (cm ^{−1})	47.1	30.3
verfeinerte Parameter	148	377
R ₁	0.052	0.063
R _w	0.065	0.075
w	0.0002	0.0002

Von Verbindung **1a** ist in der Literatur³⁵⁾ das IR-Spektrum angegeben; die spektroskopischen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt. — MS: m/z (rel. Int. in %) = M^+ 304 (80), $\text{M}^+ - \text{CO}$ 276 (54), $\text{M}^+ - \text{Cl}$ 269 (37), $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ 248 (15), $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{Cl}$ 241 (28), $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ 220 (30), $\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{Cl}$ 213 (13), $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ 192 (100), $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Cl}$ 185 (11), FePCl_2^+ 157 (25), FePCl^+ 122 (11).

Darstellung von 1c: 10 mmol (3.64 g) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden in einer Lösung aus 100 ml Toluol und 20 mmol (4.96 g) Dibrom-*tert*-butylphosphoran, das zuvor in Toluol mit Na_2CO_3 gerührt worden war, um Säurespuren zu neutralisieren, suspendiert und 70 min bei 60°C gerührt. Unter Gasentwicklung färbt sich die Lösung rot, wobei sich das $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ auflöst. Im Laufe der Reaktion entsteht eine geringe Menge eines orangefarbenen Niederschlags, der über 5 cm Kieselgel abfiltriert wird. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels im Öl pumpenvakuum zurückbleibende rote Öl wird in wenig Pentan gelöst und auf 10 g Kieselgel aufgezogen. Nach Trocknen bis zur Rieselfähigkeit wird über eine 40 × 3 cm Kieselgelsäule bei

–20°C chromatographiert. Mit *n*-Pentan erhält man eine langgestreckte orangefarbene Zone, aus der beim Abziehen des Laufmittels im Hochvakuum orangefarbene Kristalle von **1c** ausfallen. Durch Umkristallisieren aus *n*-Pentan bei –30°C gewinnt man analysenreine Kristalle, Schmp. 32°C, Ausb. 2.06 g (25%, bez. auf $t\text{C}_4\text{H}_9\text{PBr}_2$). – MS: m/z (rel. Int. in %) = M^+ 414 (5), M^+ – CO 386 (7), M^+ – 2 CO 358 (3), M^+ – 3 CO 330 (24), M^+ – 4 CO 302 (42), M^+ – 2 CO – Br 279 (9), M^+ – 3 CO – Br 251 (7), FePBr_2^+ 245 (7), M^+ – 4 CO – Br 223 (35), FePBr^+ 166 (12), FeBr^+ 135 (15), FeP^+ 87 (100). – Spektroskopische Daten sind in Tab. 1 aufgeführt; analytische Daten in Tab. 8.

Darstellung von 1d: 10 mmol (3.21 g) (2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenyl)-dichlorophosphit werden in 100 ml Toluol mit 10 mmol (3.64 g) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, 120 min bei 55°C gerührt. Unter Gas-

entwicklung wechselt die Farbe der Suspension nach rotorange; es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ löst sich auf. Nach Filtrieren über 5 cm Kieselgel wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen; das zurückbleibende rote Öl wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Man gibt 5 g Kieselgel hinzu und trocknet bis zur Rieselfähigkeit. Bei –20°C wird über eine Kieselgel-Säule (30 × 3 cm) chromatographiert. Mit *n*-Pentan eluiert man eine gelbe Zone, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus *n*-Pentan analysenreines **1d** anfällt. Ausb. 2.16 g (44%, bez. auf RPtCl_2), Schmp. 74°C. – In Tab. 1 sind die spektroskopischen Daten zusammengestellt, in Tab. 8 die analytischen. – MS: m/z (rel. Int. in %) = M^+ 488 (<1), M^+ – Cl 453 (<1), M^+ – CO 460 (0), M^+ – 2 CO 432 (<1), M^+ – 3 CO 404 (4), M^+ – 4 CO 376 (22), M^+ – 4 CO – 2 Cl – C_4H_8 bzw.

Tab. 8. Analysendaten der Verbindungen 1–5

Nr.	Name	Summenformel (Molmasse)	C	H	Analysen P	Fe	Schmp. °C
1c	Tetracarbonyl(dibrom- <i>tert</i> -butylphosphoran)ei- sen	$\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}_2\text{FeO}_4\text{P}$ (415.8)	Ber. 23.11 Gef. 22.88	2.18 2.37	— —	— —	32
1d	Tetracarbonyl(2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-methyl-phenyl)-dichlorophosphit-eisen	$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{FeO}_5\text{P}$ (489.1)	Ber. 46.66 Gef. 46.58	4.74 4.76	6.33 6.79	— —	74
2a	μ -Chloro- μ -(dichlorophosphido)bis-(tricarbonyleisen)(Fe – Fe)	$\text{C}_6\text{Cl}_3\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}$ (417.1)	Ber. 17.28 Gef. 17.38	— —	— —	26.78 26.35	64
2b	μ -Chloro- μ -(chlormethylphosphido)- bis(tricarbonyleisen)(Fe – Fe)	$\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}$ (396.7)	Ber. 21.20 Gef. 20.93	0.76 0.62	7.81 7.65	28.16 27.94	55
2c	μ -Bromo- μ -(brom- <i>tert</i> -butylphosphido)- bis(tricarbonyleisen)(Fe – Fe)	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_2\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}$ (527.65)	Ber. 22.76 Gef. 23.09	1.72 1.68	— —	— —	— ^{a)}
2d	μ -Chloro- μ -(chlor- <i>tert</i> -butylphosphido)- bis(tricarbonyleisen)(Fe – Fe)	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}$ (438.75)	Ber. 27.38 Gef. 27.28	2.07 1.98	7.06 6.85	25.46 25.56	43
2e	μ -Bromo- μ -(chlor- <i>tert</i> -butylphosphido)- bis(tricarbonyleisen)(Fe – Fe)	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrClFe}_2\text{O}_6\text{P}$ (483.2)	Ber. 24.86 Gef. 25.04	1.88 1.63	6.41 6.74	23.12 23.53	50
2f	μ -(Chlor- <i>tert</i> -butylphosphido)- μ -iodo- bis(tricarbonyleisen)(Fe – Fe)	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClFe}_2\text{IO}_6\text{P}$ (530.2)	Ber. 22.65 Gef. 22.45	1.71 1.66	5.84 5.65	21.07 21.21	90 ^{b)}
2g	μ -(Chlormethylphosphido)- μ -iodo- bis(tricarbonyleisen)(Fe – Fe)	$\text{C}_7\text{H}_4\text{ClFe}_2\text{IO}_6\text{P}$ (488.1)	Ber. 17.22 Gef. 17.55	0.62 0.45	6.35 5.86	22.88 22.62	80 ^{b)}
2i	μ -Bromo- μ -(chlorphenylphosphido)- bis(tricarbonyleisen)(Fe – Fe)	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{BrClFe}_2\text{O}_6\text{P}$ (503.2)	Ber. 28.64 Gef. 28.51	1.00 1.13	6.16 6.10	22.20 21.98	83
2j	μ -(Chlorphenylphosphido)- μ -iodo- bis(tricarbonyleisen)(Fe – Fe)	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{ClFe}_2\text{IO}_6\text{P}$ (550.2)	Ber. 26.20 Gef. 26.23	0.92 0.64	5.63 5.52	20.30 20.30	81
2k	μ -Chloro- μ -(chlormesitylphosphido)- bis(tricarbonyleisen)(Fe – Fe)	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}$ (500.8)	Ber. 35.97 Gef. 36.34	2.21 2.21	6.18 5.81	22.30 22.10	102 ^{c)} 105 ^{d)}
2l	μ -Bromo- μ -(chlormesitylphosphido)- bis(tricarbonyleisen)(Fe – Fe)	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrClFe}_2\text{O}_6\text{P}$ (545.3)	Ber. 33.04 Gef. 33.33	2.03 2.09	5.68 6.03	20.48 20.11	101 ^{c)} 96 ^{d)}
2m	μ -Bromo- μ -(brommesitylphosphido)- bis(tricarbonyleisen)(Fe – Fe)	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}$ (589.7)	Ber. 30.55 Gef. 30.79	1.88 1.69	5.25 5.46	18.94 19.03	67
2n	μ -[(<i>tert</i> -Butylthio)mesitylphosphido]- μ - chlorobis(tricarbonyleisen)(Fe – Fe)	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{ClFe}_2\text{O}_6\text{PS}$ (554.5)	Ber. 41.15 Gef. 41.47	3.64 3.92	5.59 4.97	— —	99
2o	μ -Bromo- μ -[(<i>tert</i> -butylthio)mesitylphosphido]- bis(tricarbonyleisen)(Fe – Fe)	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{BrFe}_2\text{O}_6\text{PS}$ (599.0)	Ber. 38.10 Gef. 38.36	3.37 3.13	5.17 4.88	18.65 18.95	118
2p	μ -Bromo- μ -[(isopropylthio)mesitylphosphido]- bis(tricarbonyleisen)(Fe – Fe)	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{BrFe}_2\text{O}_6\text{PS}$ (585.0)	Ber. 36.96 Gef. 37.14	3.10 2.92	5.28 4.80	19.09 19.31	102
2s	Hexacarbonyl- μ -iodo-(octacarbonyldeisen)- μ_4 -phosphor-deisen(2Fe – Fe)	$\text{C}_{14}\text{Fe}_4\text{IO}_{14}\text{P}$ (773.4)	Ber. 21.74 Gef. 22.14	— —	4.00 3.66	28.88 29.22	117 ^{b)}
3a	Bis- μ -(dichlorophosphido)- bis(tricarbonyleisen)(Fe – Fe)	$\text{C}_6\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (483.5)	Ber. 14.90 Gef. 14.97	— —	12.81 12.81	23.10 22.69	130
3b	Bis- μ -(chlormethylphosphido)- bis(tricarbonyleisen)(Fe – Fe)	$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (442.7)	Ber. 21.71 Gef. 21.92	1.36 1.26 ^{e)}	— —	— —	125 ^{b)}
4d	μ_3 -[(Bis(trimethylsilyl)methyl)phosphinidin]- μ -carbonyl-tris(tricarbonyleisen)(3Fe – Fe)	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{Fe}_3\text{O}_{10}\text{PSi}_2$ (638.0)	Ber. 32.00 Gef. 32.20	3.00 3.20	4.85 4.99	26.26 25.82	78
5b^{h)}	Bis- μ_3 -(mesitylphosphinidin)- tris(tricarbonyleisen)(2Fe – Fe)	$\text{C}_{27,5}\text{H}_{23}\text{ClFe}_3\text{O}_9\text{P}_2$ (762.4)	Ber. 43.32 Gef. 42.95	3.04 3.03	8.13 8.59	— —	172 ^{b)}

^{a)} Isomerengemisch liegt als Öl vor. – ^{b)} Zers. – ^{c)} Isomeres mit eq.-P – Hal-Gruppe. – ^{d)} Isomeres mit ax.-P – Hal-Gruppe. – ^{e)} Isomerengemisch. – ^{f)} Isomeres **3b₁**. – ^{g)} Isomeres **3b₂**. – ^{h)} Mit einem halben Molekül CH_2Cl_2 pro Formeleinheit.

POAr^+ 250 (13), $\text{FePOC}_{10}\text{H}_{12}^+$ 235 (6), $\text{FePOC}_9\text{H}_9^+$ 220 (4), OAr^+ 219 (6), $\text{OC}_{14}\text{H}_{21}^+$ 205 (14), $\text{FePOC}_8\text{H}_7^+$ 194 (16), $\text{C}_{14}\text{H}_{21}^+$ 189 (17), $\text{FeOC}_8\text{H}_9^+$ 177 (10), FeC_8H_7^+ 161 (14), $\text{C}_8\text{H}_{11}^+$ 119 (8), C_8H_9^+ 105 (10), C_7H_7^+ 91 (10), C_4H_9^+ 57 (100); $\text{Ar} = 2,6-(t\text{C}_4\text{H}_9)_2-4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$.

Darstellung der Verbindungen 2a, 2q und 3a: 5.0 mmol $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PCl}_3$ (**1a**) (1.53 g) werden in 150 ml Toluol mit 5.0 mmol (1.82 g) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 60 min bei 50°C gerührt. Die Reaktion setzt ab ca. 30°C ein, wobei sich die Farbe von rotorange nach braunrot ändert. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung über 5 cm Kieselgel filtriert, um den entstandenen orangefarbenen Niederschlag abzutrennen, und bis auf ca. 20 ml eingeengt. Man gibt 15 g Kieselgel hinzu und trocknet bis zur Rieselfähigkeit. Bei -20°C wird über eine Kieselgelsäule (40 × 3 cm) chromatographiert. Nach einem gelben Vorlauf, der verworfen wird, eluiert man mit *n*-Pentan eine erste rote Zone, die **2a** und **3a** enthält. Die beiden Verbindungen fallen in solchen stöchiometrischen Verhältnissen an, daß sie weder durch eine erneute Normaldruckchromatographie noch durch HPLC getrennt werden können. Die Trennung von rotem **2a** von gelbem **3a** gelingt durch Kristallisation aus einer *n*-Pentan-Lösung, die langsam auf -30°C abgekühlt wird. **2a** und **3a** kristallisieren nebeneinander aus und können von Hand getrennt werden. Ausb. **2a** 0.10 g (5%), Schmp. 64°C, Ausb. **3a** 0.18 g (7%), Schmp. 130°C. Mit *n*-Pentan/CH₂Cl₂ (10:1) eluiert man weiterhin eine rotbraune Zone, die **2q** enthält. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum fällt ein rotbraunes Kristallpulver an, aus dem durch Umkristallisation bei -30°C aus *n*-Pentan/Toluol (1:1) analysenreines **2q**^{7a)} erhalten wird. Ausb. 0.27 g (8%).

Führt man die Reaktion unter Literaturbedingungen^{7a)} ausgehend von PCl_3 und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ durch, erhält man 0.48 g des Gemisches von **2a** und **3a**, aus dem durch Kristallisation 0.15 g **2a** (4.9%, bez. auf PCl_3) und 0.23 g **3a** (6.5%) rein isoliert werden können.

2a, 3a: Spektroskopische Daten in Tab. 1, Massenspektrum von **2a** in Tab. 6. — **3a:** MS: *m/z* (rel. Int. in %) = M^+ 482 (13), $\text{M}^+ - \text{CO}$ 454 (25), $\text{M}^+ - \text{Cl}$ 447 (7), $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ 426 (30), $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ 398 (13), $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ 370 (23), $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ 342 (11), $\text{M}^+ - 6\text{CO}$ 314 (87), $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{CO}^+$ 272 (19), Fe_2Cl_4^+ 252 (78), $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Cl}_2^+$ 244 (15), Fe_2Cl_3^+ 217 (24), $\text{FeP}_2\text{Cl}_2^+$ 188 (29), FeP_2Cl^+ 153 (14), FeCl_2^+ 126 (26), FeP_2^+ 118 (14), FeCl^- 91 (35), Fe^+ 56 (26). — Analysenwerte von **2a** und **3a** in Tab. 8.

Darstellung der Verbindungen 2b und 3b: In 250 ml Toluol werden 5.0 mmol **1b** (1.42 g) mit 12.5 mmol (4.55 g) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 180 min bei 40°C gerührt. Die orangefarbene Eduktlösung färbt sich im Laufe der Reaktion braunrot, wobei unter Auflösung des $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ -Gasentwicklung auftritt. Nach Filtrieren des Produktgemisches über 5 cm Kieselgel wird die Toluollösung i. Vak. bis zur Trockne eingeengt. Das zurückbleibende zähe braune Öl wird in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und auf 12 g Kieselgel aufgezogen. Nach Trocknen bis zur Rieselfähigkeit gibt man das Produkt auf eine Kieselgelsäule (40 × 3 cm) und chromatographiert bei -20°C. Mit *n*-Pentan eluiert man zunächst eine tiefrote Zone, die **2b'** enthält. Deutlich davon getrennt erhält man anschließend ebenfalls mit *n*-Pentan eine zweite tiefrote Zone, die hauptsächlich aus **2b''** besteht. Als Verunreinigung ist in dieser Fraktion und besonders im orangefarbenen Nachlauf die Verbindung **3b** enthalten. Der Nachlauf wird großzügig abgenommen und erneut chromatographiert (s. u.). Aus den beiden ersten Zonen können die Isomeren **2b'** und **2b''** aus *n*-Pentan bei -80°C kristallisiert werden. In einer Gesamtausbeute von 1.05 g (53%) erhält man nach Trocknen im Hochvakuum analysenreine Kristalle von **2b'** und **2b''** in etwa gleichen Mengen. Mit steigender Polarität des Laufmittelgemisches (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 10:1) erhält man eine schwarzbraune Zone, aus der nach Abziehen

des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum und Umkristallisieren aus *n*-Pentan bei -30°C der Dreikerncluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}\text{PCH}_3$ **4a**¹⁾ in kristalliner Form anfällt. Ausb. 0.33 g (13%).

Bei höheren Reaktionstemperaturen (> 50°C) bzw. bei einem größeren $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ -Überschub entsteht mehr **4a** und als weiteres Nebenprodukt $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{PCH}_3)_2$ **5a**¹⁾, das als orangefarbene Zone mit *n*-Pentan nach Verbindung **2b''** läuft. Ein karminrotes Kristallpulver dieser Verbindung erhält man aus *n*-Pentan bei -20°C.

Zur Reinigung von **3b** wird der Nachlauf der zweiten Zone erneut bei -20°C auf einer Kieselgelsäule chromatographiert (30 × 3 cm). Nach einer roten Zone (**2b''**) eluiert man mit *n*-Pentan zwei gut getrennte gelborange Zonen, die verschiedene Isomere von **3b** enthalten. Gesamtausbeute an **3b**: 0.11 g (5%), Zers. > 125°C. Aus der ersten gelborangen Zone gelingt bei -30°C aus *n*-Pentan die Kristallisation des Isomeren mit unterschiedlicher Konfiguration an den Phosphoratomen (**3b₁**) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{CH}_3)\text{Cl}]_2$. Aus der zweiten gelborangen Fraktion kann ein Isomeres (**3b₂**), das die gleiche Konfiguration an beiden Phosphoratomen besitzt, aus einer *n*-Pentan-Lösung bei -30°C kristallisiert werden. Beim Trocknen im Hochvakuum verwittern die klaren orangefarbenen Einkristalle zu einem mattgelben Pulver. Bei dem hier vorliegenden Isomeren könnte es sich um das Isomere mit zwei axialen P-Cl-Funktionen handeln, da in der Literatur in einem ähnlichen Fall nie das Isomere mit zwei axialen P-CH₃-Gruppen nachgewiesen werden konnte³⁶⁾. — MS: *m/z* (rel. Int. in %) = M^+ 442 (11), $\text{M}^+ - \text{CO}$ 414 (5), $\text{M}^+ - 2\text{CO}$, 386 (7), $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ 358 (9), $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ 330 (11), $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ 302 (25), $\text{M}^+ - 6\text{CO}$ 274 (59), $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Cl}^+$ 209 (13), $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{H}_2^+$ 176 (18), Fe_2Cl^- 147 (70), FeP_2^+ 118 (100), FeCl^+ 91 (17), FeCH_3^+ 71 (35), Fe^+ 56 (71). — Spektroskopische Daten von **2b** und **3b** in Tab. 1, Analysenwerte in Tab. 8.

Darstellung von 2c: In 300 ml Toluol werden 1.66 g **1c** (4.0 mmol) mit 7.28 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (20 mmol) 80 min bei 50°C gerührt. Die Lösung färbt sich unter Gasentwicklung rasch tief rotbraun. Es entsteht ein ockerfarbener Niederschlag, der über 5 cm Kieselgel abfiltriert wird. Die braunrote Lösung wird im Hochvakuum bis auf 20 ml eingeengt. Man gibt 12 g Kieselgel hinzu und trocknet die Suspension bis zur Rieselfähigkeit. Über eine Kieselgelsäule (40 × 3 cm) wird das Reaktionsprodukt bei -20°C chromatographiert. Mit *n*-Pentan läuft eine tiefrote Zone, die die Verbindung **2c** hauptsächlich als das Isomere **2c'** enthält. IR-spektroskopisch (s. Tab. 1) läßt sich auch das Isomere **2c''** nachweisen, das besonders im Nachlauf dieser Fraktion relativ zu **2c'** angereichert ist. Als zweite Zone eluiert man mit *n*-Pentan eine orangefarbene Verbindung, die spektroskopisch als $\text{Fe}_3(\text{CO})_9[\text{P}(t\text{C}_4\text{H}_9)]_2$ **5c**¹⁾ identifiziert wurde; Ausb. 0.17 g (7%). Anschließend erhält man mit *n*-Pentan/CH₂Cl₂ (15:1) als grünschwarze Zone die ebenfalls spektroskopisch identifizierte Verbindung $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}\text{P}(t\text{C}_4\text{H}_9)$ **4c**¹⁾ als Nebenprodukt der Reaktion; Ausb. 0.15 g (7%).

2c: Ausb. 1.21 g (57%). — Spektroskopische Daten in Tab. 1. — Analytische Daten in Tab. 8. — MS: *m/z* (rel. Int. in %) = M^+ 526 (1), $\text{M}^+ - \text{CO}$ 498 (2), $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ 470 (3), $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ 442 (4), $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ 414 (7), $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ 386 (11), $\text{M}^+ - 6\text{CO}$ 358 (15), $\text{M}^+ - 6\text{CO} - \text{C}_4\text{H}_8$ 302 (3), Fe_2PBr^+ 222 (10), $\text{FePC}_4\text{H}_9^+$ bzw. Fe_2PH^+ 144 (51), PC_4H_9^+ 88 (14), FeP^- 87 (1), C_4H_9^+ 57 (100), Fe^+ 56 (30).

Darstellung der Verbindungen 2k, 2l, 2m, 4b und 5b: 10 mmol $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (3.64 g) werden in 100 ml Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 10 mmol MesPHal₂ (Hal = Cl: 2.2 g; Hal = Br: 3.1 g) röhrt man, bis die Gasentwicklung aufhört (Reaktionszeiten und -temperaturen in Tab. 9). Die schwarzrote Produktlösung und der gelbe Niederschlag werden über 5 cm Kieselgel filtriert und im Ölpumpenvakuum bis zur Trockne eingeengt. Der ölige Rückstand

Tab. 9. Darstellung der Verbindungen **2k, l, m**

Halogenphosphan	Reakt.-Temp. °C	Reakt.-Zeit h	Ausb. 2 g/%	Isomere	Ausb. 4b g/%	Ausb. 5b g/%
MesPCl ₂	45	3	1.40/28	2k'	1.31/22	0.21/3
MesPCl ₂	70	2	1.50/30	2k''	1.49/25	0.65/9
MesPBr ₂	60	2	0.89/15	2m':2m'' 1:7	0.71/12	0.14/2

wird bei -20°C über eine Kieselgel-Säule (40 \times 3 cm) chromatographiert. Mit *n*-Pantan eluiert man zunächst eine tiefrote Zone mit den Verbindungen **2**, die beim Abdampfen des Lösungsmittels auskristallisieren (Ausbeuten und Isomeren in Tab. 9). Eluiert man weiter nur mit *n*-Pantan, kann man die beiden nächsten Fraktionen sauber getrennt erhalten: Eine olivbraune Zone, die den Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}\text{P}(\text{Mes})$ **4b**¹⁾ enthält, gefolgt von einer weiteren Zone mit orangefarbener Farbe mit der Verbindung $\text{Fe}_3(\text{CO})_9[\text{P}(\text{Mes})_2]$ **5b** (Ausb. in Tab. 9). **5b** fällt als orangefarbenes Pulver an, wenn man aus *n*-Pantan kristallisiert wird; rotorange Einkristalle, die nach dem ¹H-NMR-Spektrum und elementaranalytisch ein halbes Molekül CH_2Cl_2 enthalten, können aus *n*-Pantan/ CH_2Cl_2 (20:1) bei -30°C erhalten werden. Die Hauptprodukte **2k, l** und **m** fallen nach Kristallisation aus *n*-Pantan bei -30°C analysenrein an (analytische Daten in Tab. 8). Setzt man in die Reaktion MesPCl₂ ein, das aus Mesitylbromid gewonnen wurde, entsteht ein Gemisch von Dichlor- und hauptsächlich Bromchlorverbindungen, das ebenfalls aus *n*-Pantan auskristallisiert. Analysenreine Kristalle von **2l** erhält man aber erst nach präparativer HPLC dieses Kristallgemisches, durch die sich auch die Isomeren trennen lassen.

Spektroskopische Daten von **2k, 2l, 2m** und **5b** in Tab. 1; Massenspektren von **2k, 2l** und **2m** in Tab. 6.

5b: MS: *m/z* (rel. Int. in %) = M^+ 720 (1), $\text{M}^+ - \text{CO}$ 692 (4), $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ 664 (1), $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ 636 (1), $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ 608 (1), $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ 580 (19), $\text{M}^+ - 6\text{CO}$ 552 (11), $\text{M}^+ - 7\text{CO}$ 524 (16), $\text{M}^+ - 8\text{CO}$ 496 (16), $\text{M}^+ - 9\text{CO}$ 468 (67), $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Mes}_2^+$ 412 (10), $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Mes}_2^+ - 2\text{H}$ 410 (11), $\text{Fe}_3\text{P}_2\text{Mes}^+$ 349 (19), $\text{Fe}_3\text{P}_2\text{Mes}^+ - 2\text{H}$, 347 (30), $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Mes}^+$ 293 (6), $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Mes}^+ - 2\text{H}$ 291 (11), FePMesCO^+ 234 (100), FePMes^+ 206 (10), $\text{PMes}^+ - \text{H}$ 149 (13), Mes^+ 119 (18), C_8H_9^+ 105 (17), Fe^+ 56 (28). — Analysenwerte von **5b** in Tab. 8.

Darstellung von 4d: Analog wie bei der Darstellung von **2k — m**: Aus 2.0 g $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CHPCl}_2$ (7.6 mmol) und 1.4 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (3.8 mmol) in 100 ml Toluol bei 50°C (90 min) erhält man nach analoger Aufarbeitung bei der Chromatographie über Kieselgel mit *n*-Pantan eine rote Zone, die nach dem IR- und ³¹P-NMR-Spektrum aus mehreren Verbindungen besteht; mit *n*-Pantan/ CH_2Cl_2 (10:1) eluiert man eine zweite Zone mit grünbrauner Farbe, aus der nach Umkristallisieren aus *n*-Pantan bei -80°C Kristalle von **4d** isoliert werden können. Spektroskopische Daten in Tab. 1, analytische in Tab. 8.

Wie bei den analogen Mesitylverbindungen entsteht keine einkernige Verbindung, obwohl die stöchiometrischen Verhältnisse von Dichlorphosphan zu $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ hier entsprechend gewählt waren. **4d** ist bei einer solchen Reaktionsführung nur ein Nebenprodukt, Ausb. 0.13 g (3%, bez. auf RPCl_2), Schmp. 78°C . — MS: *m/z* (rel. Int. in %) = M^+ 638 (10), $\text{M}^+ - \text{CO}$ 610 (1), $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ 582 (2), $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ 554 (16), $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ 526 (84), $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ 498 (21), $\text{M}^+ - 6\text{CO}$ 470 (60), $\text{M}^+ - 7\text{CO}$ 442 (65), $\text{M}^+ - 8\text{CO}$ 414 (7), $\text{M}^+ - 9\text{CO}$ 386 (22), $\text{M}^+ - 10\text{CO}$ 358 (72), $\text{M}^+ - 8\text{CO} - \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 342 (18), $\text{M}^+ - 6\text{CO} - 2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 324 (25), $\text{M}^+ - 8\text{CO} - 2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 270 (19), $\text{M}^+ - 8\text{CO} - 2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 268

(19), 252 (22), 193 (18), 145 (24), 91 (92), $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ 73 (47), SiCH_3^+ 43 (100).

Darstellung der Verbindungen 2e — g, j, s: 3.0 mmol $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PRCl})\text{Cl}$ (**2b**, R = CH_3 ; 1.19 g; **2d**, R = $t\text{C}_4\text{H}_9$; 1.32 g; **2h**, R = C_6H_5 1.38 g) bzw. 3.0 mmol $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{PFe}_2(\text{CO})_6\text{Hal}$ (**2q**, Hal = Cl: 2.05 g; **2r**, Hal = Br: 2.18 g) werden in 100 ml Dichlormethan gelöst und mit den in Tab. 10 angegebenen Mengen Trimethylsilylchlorid versetzt. Anschließend gibt man festes NaBr bzw. NaI hinzu und röhrt bei 20°C (stöchiometrische Verhältnisse und Reaktionszeiten in Tab. 10).

Tab. 10. Darstellung der Verbindungen **2e — g, i, j** und **s**

Nr.	NaHal g (mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ g (mmol)	Reakt.-Zeit h	Ausb. g/%
2e	2.53 (24.6)	2.67 (24.6)	24	0.96/66
2f	0.54 (3.6)	0.72 (7.2)	8	1.22/77
2g	3.68 (24.6)	2.67 (24.6)	1	1.20/82
2j	0.50 (3.4)	0.74 (7.8)	8	1.37/83
2s	4.40 (30.0)	6.40 (60.0)	36	1.11/48

Die Reaktionsmischung nimmt bei Bromidsubstitution einen bronzefarbenen, bei Iodidsubstitution einen purpurroten Farbton an; bei Umsetzung von **2q** und **2r** ist der Farbwechsel nicht so deutlich. Nach dem Ende der Reaktion, das IR-spektroskopisch festgestellt werden kann, filtriert man die Reaktionslösung über 3 cm Kieselgel, um einen weißen Niederschlag (bei **2s** auch etwas Zersetzungprodukt) abzutrennen. Das Lösungsmittel wird auf 15 ml eingeengt; die Restlösung wird mit 8 g Kieselgel versetzt und bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung (-20°C ; 30 \times 3 cm Kieselgelsäule) eluiert man mit *n*-Pantan eine langgestreckte Zone, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels zunächst bronzefarbene (Bromide) bzw. purpurrote (Iodide) Öle gewonnen werden. Beim Abkühlen von *n*-Pantan-Lösungen auf -80°C kristallisieren **2g** und **2j** analysenrein aus. Die Verbindungen **2e** und **2f** kristallisieren dagegen nur schlecht (ebenso wie **2d**). Erst nach erneuter Chromatographie unter gleichen Bedingungen und mehrmaligem Gefriertrocknen kann man Kristalle gewinnen, wenn man *n*-Pantan-Lösungen langsam auf -80°C abkühlt. Ausbeuten in Tab. 10; analytische Daten der Verbindungen in Tab. 8; spektroskopische Daten in Tab. 1 und Massenspektren in Tab. 6.

Verbindung **2s** erhält man bei der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsproduktes (-20°C ; 30 \times 3 cm) mit *n*-Pantan/ CH_2Cl_2 (15:1) als rotbraune Zone. Beim Einengen des Eluats im Hochvakuum kristallisiert **2s** sofort aus (Ausb. s. Tab. 10). Analytische Daten von **2s** in Tab. 8; spektroskopische Daten in Tab. 1. — MS: *m/z* (rel. Int. in %) = M^+ 774 (4), $\text{M}^+ - \text{CO}$ 746 (26), $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ 718 (11), $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ 690 (25), $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ 662 (10), $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ 634 (22), $\text{M}^+ - 6\text{CO}$ 606 (19), $\text{M}^+ - 7\text{CO}$ 578 (71), $\text{M}^+ - 8\text{CO}$ 550 (63), $\text{M}^+ - 9\text{CO}$ 522 (24), $\text{M}^+ - 10\text{CO}$ 494 (38), $\text{M}^+ - 11\text{CO}$ 466 (42), $\text{M}^+ - 12\text{CO}$ 438 (37), $\text{M}^+ - 13\text{CO}$ 410 (45),

$M^+ - 14CO$ 382 (100), Fe_3PI^+ 326 (71), Fe_2PI^+ 270 (13), Fe_3P^+ 199 (19), Fe_2P^+ 143 (19), Fe_2^+ 112 (5), $FeCO^+$ 84 (18), Fe^+ 56 (19).

Darstellung von 2i: In 100 ml Diethylether werden 0.70 g (1.53 mmol) **2h** gelöst. Anschließend wird mit 0.76 g (5.0 mmol) Trimethylsilylbromid versetzt und bei $20^\circ C$ 5 h gerührt. Bei Reaktionsende hat die Lösung eine rotbraune Farbe. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abgezogen, der ölige Rückstand über eine 30×3 -cm-Kieselgelsäule bei $-20^\circ C$ chromatographiert. Mit *n*-Pentan eluiert man eine langgestreckte bronzenfarbene Zone, aus der analysenreine Kristalle von **2i** bei $-80^\circ C$ anfallen. Ausb. 0.65 g (85%). Analytische Daten in Tab. 8; spektroskopische Daten in Tab. 1. – Massenspektrum in Tab. 6.

Darstellung von 2m" aus 2o: In 100 ml Dichlormethan werden 0.86 g (1.44 mmol) **2o** gelöst. Bei $-78^\circ C$ wird portionsweise mit 0.50 g (1.88 mmol) $AlBr_3$ versetzt. Unter Rühen lässt man die rote Mischung auf $20^\circ C$ kommen. Nach 60 min engt man das Lösungsmittel im Ölumpenvakuum bis auf 20 ml ein und zieht das Produkt auf 6 g Kieselgel auf. Nach Trocknen bis zur Rieselfähigkeit wird bei $-20^\circ C$ über eine Kieselgelsäule (30 × 3 cm) chromatographiert. Als einziges Produkt erhält man mit *n*-Pentan eine tiefrote Zone, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum und Umkristallisieren aus *n*-Pentan bei $-30^\circ C$ analysenreines **2m"** gewonnen wird. Ausb. 0.51 g (60%). Analytische Daten in Tab. 8; spektroskopische Daten in Tab. 1.

Darstellung der Verbindungen 2n, o und p: In 100 ml THF werden 1.0 g $Fe_2(CO)_9[P(Mes)Hal](Hal')$ (**2k**, Hal = Hal' = Cl: 2.0 mmol; **2l**, Hal = Cl, Hal' = Br: 1.83 mmol; **2m**, Hal = Hal' = Br: 1.69 mmol) gelöst und unter den aus Tab. 11 ersichtlichen Bedingungen mit Thiolen gerührt. Beim Zutropfen einer Lösung aus 25 ml THF und der entsprechenden Menge 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) als Hilfsbase in die vorgekühlte tiefrote THF-Lösung der Verbindungen **2k**, **l**, **m** (s. Tab. 11) setzt langsam die Reaktion unter Farbwechsel nach orangebraun ein, wobei ein gelblicher Niederschlag entsteht. Die Lösung wird zur Vervollständigung der Reaktion auf Raumtemp. erwärmt, indem man das Kältebad entfernt. Nach der in Tab. 11 angegebenen Zeit wird die Lösung über 5 cm Kieselgel filtriert, um den Niederschlag abzutrennen. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abgezogen; das braune Öl, welches zurückbleibt, wird über eine Kieselgel-Säule (35 × 3 cm) bei $-20^\circ C$ chromatographiert. Mit *n*-Pentan erhält man zunächst eine kleine rote Fraktion, in der sich spektroskopisch Edukt (**2k** bzw. **2l** bzw. **2m**) nachweisen lässt. Darauf folgt ebenfalls mit *n*-Pentan eine langgestreckte rotbraune Zone, die das Produkt (**2n** bzw. **2o** bzw. **2p**) enthält. Nur bei der Reaktion von **2k'** mit *tert*-Butylmercaptan entsteht ein weiteres Produkt, das vor **2n** eluiert wird (*n*-Pentan). Es lässt sich spektroskopisch als **5b** identifizieren (Ausb. 0.15 g, 10%). Die Verbindungen **2n**–**p** kristallisieren erst nach mehrmaligem Gefriertrocknen der eingeengten und in *n*-Pentan aufgenommenen Eluate bei langsamem Abkühlen von *n*-Pentan-Lösungen auf $-30^\circ C$. Analytische Daten in Tab. 8; spektroskopische Daten in Tab. 1; Massenspektren in Tab. 6.

Darstellung der Verbindungen 4b und 5b: 1.0 mmol **2l** (0.55 g) wird bei $-20^\circ C$ portionsweise in eine Lösung aus 150 ml THF und $Na_2Fe_2(CO)_8$ (1.0 mmol, 0.32 g) gegeben. Die Farbe der Lösung, die man unter Rühren auf $20^\circ C$ kommen lässt, wechselt von rotbraun nach schwarzbraun. Nach 150 min wird über 5 cm Kieselgel filtriert, die Lösung im Hochvakuum eingeengt und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (50 × 3 cm) bei $-20^\circ C$ chromatographiert. Mit *n*-Pentan erhält man zuerst mit schwarzgrüner Farbe die Verbindung **4b**, ehe mit gleichem Laufmittel orangefarbenes **5b** läuft. Nur bei langsamer Chromatographie ohne polarere Laufmittelgemische gelingt die Trennung der beiden Verbindungen. **4b** (s. o.) wurde nur spektroskopisch identifiziert¹¹ (Ausb. 0.28 g, 47%); **5b** ist darüber hinaus auch analytisch charakterisiert (s. oben).

Ausb. 0.04 g (6%). Kristalle von **4b** und **5b** wurden wie oben angegeben erhalten.

Tab. 11. Darstellung der Verbindungen **2n**, **o**, **p**

Edukt	Thiol g (mmol)	Base g (mmol)	Reakt.- Temp. °C	Reakt.- Zeit min	Ausb. g / %
2k"	0.20 (2.22)	0.33 (2.17)	-70	100	0.92/83 2n
2k'	0.20 (2.22)	0.33 (2.17)	-78	220	0.23/21 2n
2l	0.26 (2.88)	0.30 (1.97)	-78	120	0.85/77 2o
2m	0.18 (2.00)	0.30 (1.97)	-78	140	0.79/78 2o
2l	0.14 (1.84)	0.28 (1.84)	-75	180	0.73/68 2p

CAS-Registry-Nummern

1a: 16388-48-0 / **1b:** 97913-26-3 / **1c:** 107576-84-1 / **1d:** 107576-85-2 / **2a:** 107576-86-3 / **2b':** 107659-01-2 / **2b":** 107576-87-4 / **2c':** 107576-88-5 / **2c":** 107656-32-6 / **2d':** 107656-33-7 / **2d":** 107739-67-3 / **2e:** 107576-89-6 / **2f':** 107576-90-9 / **2f":** 107656-34-8 / **2g':** 107657-02-3 / **2g":** 107576-91-0 / **2h':** 85539-25-9 / **2h":** 107656-35-9 / **2i:** 107576-92-1 / **2j:** 107576-93-2 / **2k':** 107576-94-3 / **2k":** 107656-36-0 / **2l':** 107576-95-4 / **2l":** 107656-37-1 / **2m':** 107576-96-5 / **2m":** 107656-38-2 / **2n:** 107576-97-6 / **2o:** 107576-98-7 / **2p:** 107576-99-8 / **2q:** 82728-04-9 / **2r:** 102412-01-1 / **2s:** 107577-00-4 / **3a:** 107577-01-5 / **3b₁:** 107577-02-6 / **3b₂:** 107656-39-3 / **4a:** 97913-12-7 / **4b:** 97913-06-9 / **4d:** 107577-03-7 / **5a:** 107598-59-4 / **5b:** 107577-04-8 / **5c:** 85737-29-7 / $Fe_2(CO)_9$: 15321-51-4 / $Na_2Fe_2(CO)_8$: 64913-30-0 / HBr : 10035-10-6 / *t*-BuSH: 75-66-1 / *i*-PrSH: 75-33-2 / **Fe:** 7439-89-6 / **Dibrommesitylphosphan:** 87437-12-5 / **Dichlormesitylphosphan:** 6781-96-0 / **Mesitylbromid:** 576-83-0 / **Phosphortribromid:** 7789-60-8 / **Chlormesitylphosphan:** 107576-82-9 / **Brommesitylphosphan:** 107576-83-0

- ¹¹ H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **282** (1985) 23.
- ² E. Koerner von Gustorf, J. C. Hogan, R. Wagner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **27** (1972) 140.
- ³ M. Kilner, C. Midcal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1620.
- ⁴ F.-W. Grevels, D. Schulz, E. Koerner von Gustorf, D. S. P. Bunnbury, *J. Organomet. Chem.* **91** (1975) 341; F.-W. Grevels, E. Koerner von Gustorf, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 547; C. Krüger, Y. H. Tsay, F.-W. Grevels, E. Koerner von Gustorf, *Isr. J. Chem.* **10** (1972) 201.
- ⁵ G. N. Mott, A. J. Carty, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2926; N. J. Taylor, G. N. Mott, A. J. Carty, *ibid.* **19** (1980) 560.
- ⁶ A. Trenkle, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **236** (1982) 71; K. Fischer, H. Vahrenkamp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **475** (1981) 109.
- ⁷ ^{7a)} G. Huttner, G. Mohr, B. Pritzlaff, J. v. Seyerl, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2044. – ^{7b)} H. Lang, G. Huttner, L. Zsolnai, G. Mohr, B. Sigwarth, U. Weber, Ö. Orama, I. Jibril, *J. Organomet. Chem.* **304** (1986) 157.
- ⁸ J. Ros, J. M. Viñas, R. Mathieu, X. Solans, M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.* **307** (1986) C 7.
- ⁹ K. Knoll, G. Huttner, K. Evertz, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- ¹⁰ K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, Ö. Orama, M. Wasiczonie, *J. Organomet. Chem.* **310** (1986) 225.
- ¹¹ G. Huttner, K. Evertz, Publikation in Vorbereitung.
- ¹² R. Lal De, J. v. Seyerl, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **243** (1983) 331.
- ¹³ A. H. Schmidt, *Chem.-Ztg.* **104** (1980) 253.
- ¹⁴ Z.-M. Xie, P. Wisian-Neilson, R. H. Neilson, *Organometallics* **4** (1985) 339.
- ¹⁵ A. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.* **294** (1897) 1.
- ¹⁶ G. M. Kosolapoff, J. S. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 4291.
- ¹⁷ A. W. Frank, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 850.
- ¹⁸ Austauschreaktionen von **2** mit RS-Reagenzien werden in einem anderen Zusammenhang in Lit.¹¹ im Detail besprochen.
- ¹⁹ M. S. Wrighton, *Top. Curr. Chem.* **65** (1976) 37.
- ²⁰ T. Madach, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2675.
- ²¹ A. J. Carty, S. A. MacLaughlin, D. Nucciarone in: *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (J. G. Verkade, L. D. Quinn, Eds.), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987.
- ²² G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) C 11.
- ²³ G. Huttner, K. Knoll, *Angew. Chem., im Druck; Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.

- ²⁴⁾ H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger, G. Huttner, *Chem. Ber.* **118** (1985) 574.
- ²⁵⁾ E. H. Braye, W. Hübel, *Inorg. Synth.* **8** (1966) 178.
- ²⁶⁾ A. Hinke, W. Kuchen, *Phosphorus Sulfur* **15** (1983) 93.
- ²⁷⁾ G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443** (1978) 42.
- ²⁸⁾ W. F. Gilliam, R. N. Meals, R. O. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 1161.
- ²⁹⁾ G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Bd. 3, S. 1830, F. Enke Verlag, Stuttgart 1978.
- ³⁰⁾ M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2428.
- ³¹⁾ E. E. Nifant'ev, D. A. Predvoditelev, A. P. Tuseev, M. K. Grachev, M. A. Zolotov, *Zh. Obshch. Khim.* **50** (1980) 1702 [*Chem. Abstr.* **94** (1981) 3822w].
- ³²⁾ SHEL-XTL: G. M. Sheldrick, *SHEL-XTL*, Revision 4, Göttingen 1984.
- ³³⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52245, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ³⁴⁾ T. Weil, B. Prijs, H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta* **36** (1953) 1314.
- ³⁵⁾ J. B. P. Tripathi, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **9** (1967) 307.
- ³⁶⁾ P. M. Treichel, D. J. Berg, *J. Organomet. Chem.* **243** (1983) 315.

[332/86]