

Übergangsmetall-substituierte Diphosphene, IX¹⁾

Synthese und Struktur von metallierten 1,3-Diphospha-2-propanonen. — Carbonylierung von Diphosphenyl-Komplexen

Lothar Weber*, Klaus Reizig, Dagmar Bungardt und Roland Boese²⁾

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

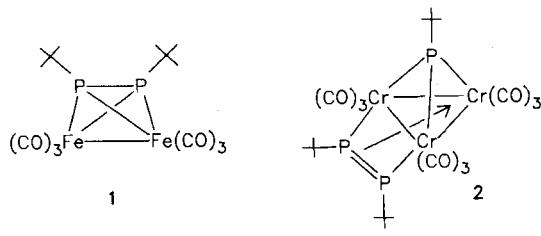
Eingegangen am 6. März 1987

Die Diphosphenyl-Komplexe ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂M – P=P – Ar (3) (M = Fe, Ru, Os; Ar = 2,4,6-t-Bu₃C₆H₂) reagieren mit Fe₂(CO)₉ zu Addukten des Typs ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂M[Fe₂(CO)₉]P=P – Ar (4) und den 1,3-Diphospha-2-propanon-Komplexen [$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ (CO)₂M – P(CO)PAr]Fe₂(CO)₆ (5). Offensichtlich entsteht 5 aus 3 durch katalytische Carbonylierung der aktivierte P=P-Funktion. Von 4a und 5a wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Transition Metal-Substituted Diphosphenes, IX¹⁾. — Synthesis and Structure of Metallated 1,3-Diphospha-2-propanones. — Carbonylation of Diphosphenyl Complexes

The diphosphenyl complexes ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂M – P=P – Ar (3) (M = Fe, Ru, Os; Ar = 2,4,6-t-Bu₃C₆H₂) react with Fe₂(CO)₉ to yield adducts such as ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂M[Fe₂(CO)₉]P=P – Ar (4) as well as the 1,3-diphospha-2-propanone complexes [$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ (CO)₂M – P(CO)PAr]Fe₂(CO)₆ (5) by catalytic carbonylation of the activated P=P double bond. The structures of 4a and 5a are established by X-ray diffraction studies.

Diphosphen-Liganden können in vielfacher Weise an Übergangsmetallzentren gebunden sein, wobei sowohl die freien Elektronenpaare am Phosphor als auch die π -Elektronen der P=P-Funktion koordinativ betätigt werden^{3–6)}. Der Diphosphen-Baustein wird ebenfalls in Clustermolekülen wie z. B. 1⁷⁾ und 2⁸⁾ angetroffen.



In vielen Fällen wird das Diphosphen erst in der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls aufgebaut, so daß für die Synthese solcher Komplexe die Existenz des freien Liganden nicht notwendig ist.

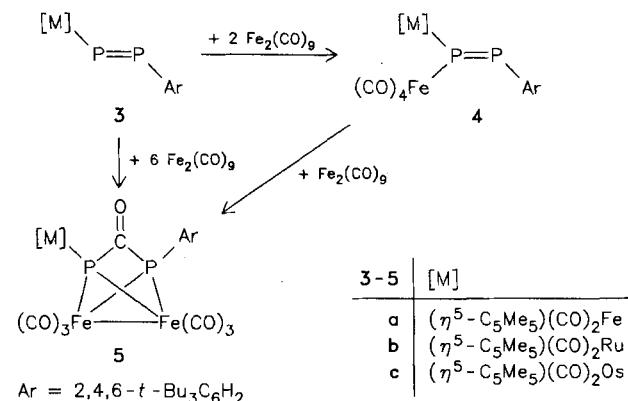
Wir haben kürzlich Übergangsmetall-substituierte Diphosphene (Diphosphenyl-Komplexe) vom Typ 3 (siehe Schema 1)⁹⁾ vorgestellt. Zur Zeit wird die Chemie dieser Substanzklasse intensiv untersucht. Wir berichten hier über das Reaktionsverhalten dieser Systeme gegenüber Enneacarbonyldieisen.

Präparative Ergebnisse

Die Reaktion des Eisenkomplexes 3a mit dem sechsfachen Überschuß an Fe₂(CO)₉ in Toluol bei 20°C liefert den 1,3-Diphospha-2-propanon-Komplex 5a in 45proz. Ausbeute. Der Tetracarbonyleisen-Komplex 4a wird dabei als Nebenprodukt identifiziert. Er entsteht als Hauptprodukt bei der Behandlung von 3a mit Fe₂(CO)₉ im Molverhältnis 1:2 (55% Ausbeute). 4a ist als Primärprodukt bei der Um-

wandlung von 3a in 5a zu werten. Folgerichtig wird 4a durch weiteres Fe₂(CO)₉ in 5a übergeführt. Die Herstellung der Rutheniumderivate 4b und 5b erfolgt analog. Die Thermolabilität von 3c erfordert die Umsetzung mit Fe₂(CO)₉ in situ. Man versetzt die THF-Lösung von frisch aus ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂OsP(SiMe₃)₂ und ArPCl₂ hergestelltem 3c mit zwei Äquivalenten Fe₂(CO)₉, wobei dunkelrotes 4c (38% Ausbeute) neben gelbem 5c (6%) gebildet wird. Es ist auffällig, daß die Umwandlungstendenz 4 → 5 beim Übergang von Fe zum Os deutlich steigt. Es gelingt daher nicht, unrein anfallendes 4c nachträglich zu reinigen.

Schema 1



Ein solches Reaktionsverhalten von Diphosphenen gegenüber Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen ist unerwartet. Kürzlich berichtete Vahrenkamp über die Bildung eines ähnlichen 1,3-Diphospha-2-propanon-Komplexes B durch Carbonylierung des η^2 -Diphosphen-Komplexes 1 bei 80°C und 50 bar CO^{7b)}.

Den gleichen Verbindungstyp synthetisierte King durch Umsetzung von Dichlor(dialkylamino)phosphanen mit

$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ in Ether¹⁰, wie auch durch Dehydrochlorierung von $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{H})(\text{Cl})\text{N}(i\text{-Pr})_2$ mit Triethylamin¹¹. Beim erstgenannten Verfahren sind sperrige Reste am Aminosubstituenten unerlässlich, denn gewöhnlich bilden sich bei der Reaktion von Organodichlorphosphananen mit Carbonylmetallaten Diphosphen- oder Phosphandiyyl-Komplexe^{6,12}. Organisch substituierte 1,3-Diphosphapha-2-propanone sind selten. Neben instabilem $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CO}$ ¹³ wurde kürzlich das stabile cyclische (*t*-BuP)₄CO¹⁴ beschrieben.

Die $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexe **4a–c** sind rote kristalline, diamagnetische Feststoffe, die sich mäßig in gesättigten Kohlenwasserstoffen und gut in Benzol, Ether und THF lösen. Die gelben diamagnetischen 1,3-Diphosphapha-2-propanon-Komplexe **5** besitzen ähnliche Löslichkeitseigenschaften. Sie sind thermisch erstaunlich stabil. So konnte **5a** nach mehrstündigem Erhitzen in Decalin auf 180°C unzersetzt zurückgewonnen werden.

Spektren

Die Lage der ³¹P-NMR-Signale der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Addukte **4** (437.5–546.3 ppm) und die Größe der Kopplungskonstanten ¹J_{P1,P2} (553.3–581.9 Hz) der AB-Spinsysteme sind typisch für unsymmetrische Diphosphene mit freier P=P-Doppelbindung³. Der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Rest muß daher am bereits metallierten Atom P-1 über dessen freies Elektronenpaar gebunden sein, was durch die Röntgenstrukturanalyse von **4a** belegt wird. Die Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta\text{P-1}$ betragen dabei –168.9 bis –194.5 ppm, während für die Hochfeldverschiebung von P-2 Werte von –38.9 bis –55.7 ppm ermittelt werden.

Die Kopplungskonstante $J_{\text{P1,P2}}$ wird beim Übergang von **4** nach **5** um 12.3 bis 31.1 Hz erniedrigt.

Die beiden nichtäquivalenten Phosphoratome von **5a** und **5b** werden als Doublets bei deutlich höherem Feld (**5a**: δP-1 = 234.3, δP-2 = 155.1; **5b**: δP-1 = 202.7, δP-2 = 157.5) registriert. Die Kopplungskonstanten ²J_{P,P} betragen dabei nur noch 66.0 bzw. 69.6 Hz. Die Osmiumverbindung **5c** zeigt dagegen ein AB-Spektrum (δP-1 = 143.1; δP-2 = 159.8; ²J_{P,P} = 77.0 Hz).

In den ¹³C-NMR-Spektren von **5a–c** geben sich die P_2CO -Funktionen durch Doppeldoublets bei 205.4 bis 209.8 ppm mit Kopplungskonstanten von 81.5 bis 78.8 bzw. 60.2 bis 53.3 Hz zu erkennen.

In den IR-Spektren von **4b** und **4c** (Cyclopentan-Lösung) werden zwei starke ν(CO)-Banden bei 2036 und 1990 cm^{−1} (**4b**) bzw. 2027 und 1978 cm^{−1} (**4c**) registriert. Die $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit in diesen Komplexen führt zu vier starken bis mittelstarken ν(CO)-Banden im Bereich von 2055 bis 1925 cm^{−1}. Im IR-Spektrum von **4a** (Cyclopentan-Lösung) werden neun ν(CO)-Banden für die terminalen CO-Liganden gemessen, was mit dem Vorliegen von mindestens zwei Rotationsisomeren vereinbar ist.

Die CO-Valenzschwingung der P_2CO -Funktion in **5** tritt als mittelstarke Bande bei 1692 cm^{−1} auf, während die ν(CO)-Banden der terminalen Liganden des $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Bausteins und der M(CO)₂-Gruppe zwischen 2063 und 1942 cm^{−1} erscheinen.

Röntgenstrukturanalysen von **4a** und **5a**

Die Röntgenstrukturanalyse von **4a** (Abb. 1, Tab. 1) bestätigt die aus den spektroskopischen Daten gewonnenen Schlüsse. **4a** zeigt das Bild eines Übergangsmetall-substituierten Diphosphens mit freier P=P-Doppelbindung, in dem ein $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Rest am freien Elektronenpaar von P1 gebunden ist. Der Abstand P1–P2 [203.2(5) pm] unterscheidet sich nicht von dem im freien **3a** [202.7(3) pm] und unterstreicht den Mehrfachbindungscharakter. Durch die

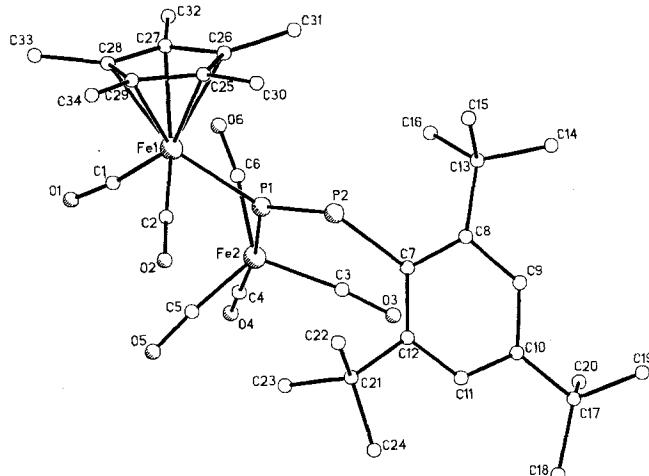


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** im Kristall

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von **4a**

Fe 1 - P1	230.2(4)	P1 - Fe1 - C1	92.0(6)
Fe1 - C1	177.7(16)	P1 - Fe1 - C2	87.0(6)
Fe1 - C2	178.5(18)	C1 - Fe1 - C2	96.2(8)
Fe2 - P1	226.8(4)	P1 - Fe2 - C3	97.4(5)
Fe2 - C3	182.4(16)	P1 - Fe2 - C4	172.9(5)
Fe2 - C4	176.1(17)	C3 - Fe2 - C4	89.6(7)
Fe2 - C5	177.9(14)	P1 - Fe2 - C5	87.1(5)
Fe2 - C6	176.9(18)	C3 - Fe2 - C5	117.6(7)
P1 - P2	203.2(5)	C4 - Fe2 - C5	90.5(7)
P2 - C7	186.2(13)	P1 - Fe2 - C6	87.5(6)
C1 - O1	114.9(21)	C3 - Fe2 - C6	118.1(8)
C2 - O2	112.6(22)	C4 - Fe2 - C6	88.3(8)
C3 - O3	112.7(20)	C5 - Fe2 - C6	124.2(9)
C4 - O4	116.3(21)	Fe1 - P1 - Fe2	122.8(2)
C5 - O5	116.0(17)	Fe1 - P1 - P2	106.0(2)
C6 - O6	114.6(26)	Fe2 - P1 - P2	130.3(2)
		P1 - P2 - C7	112.2(4)
		Fe1 - C1 - O1	173.3(15)
		Fe1 - C2 - O2	178.4(16)
		Fe2 - C3 - O3	171.3(13)
		Fe2 - C4 - O4	177.3(13)
		Fe2 - C5 - O5	173.2(14)
		Fe2 - C6 - O6	171.6(20)

Beanspruchung von P1 mit der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit [P1 bildet annähernd die Spitze einer trigonalen Bipyramide] wird der Winkel Fe1–P1–P2 auf 106.0(2)° verkleinert [in **3a**: 109.8(1)°]. Der Winkel P1–P2–C7 [112.2(4)°] wird dadurch gegenüber jenem in **3a** [102.4(1)°] deutlich auf-

geweitet. Der Raumspruch des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Restes führt zu einer Verlängerung des $\text{Fe}_1 - \text{P}_1$ -Abstandes [230.2(4) pm] gegenüber jenem in **3a** [226.0(1) pm]. Die $\text{Fe}_2 - \text{P}_1$ -Bindung beträgt 226.8(4) pm. Somit sind beide Eisen-Phosphor-Kontakte als Einfachbindung zu werten. Die Ebene durch die Atome Fe_1 , P_1 , P_2 und C_7 halbiert nicht den Winkel $\text{Fe}_1 - \text{C}_1 - \text{C}_2$, sondern schließt mit der Winkelhalbierenden dieses Dreiecks einen Winkel von 110° ein. In unkompliziertem **3a** beträgt der entsprechende Winkel nur 11.8° . Hierfür ist die Raumerfüllung der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ - und (C_5Me_5) $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Einheiten, die einander ausweichen (Abb.1), verantwortlich. Die durch den Arenring definierte Ebene steht orthogonal auf der Ebene durch Fe_1 , P_1 , P_2 und C_7 .

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) von **5a**

$\text{Fe}_1 - \text{Fe}_2$	256.8(1)	$\text{Fe}_2 - \text{Fe}_1 - \text{P}_1$	55.6(1)
$\text{Fe}_1 - \text{P}_1$	227.2(2)	$\text{Fe}_2 - \text{Fe}_1 - \text{P}_2$	56.0(1)
$\text{Fe}_1 - \text{P}_2$	227.8(2)	$\text{P}_1 - \text{Fe}_1 - \text{P}_2$	69.9(1)
$\text{Fe}_1 - \text{C}_1$	178.6(6)	$\text{Fe}_1 - \text{Fe}_2 - \text{P}_1$	55.6(1)
$\text{Fe}_1 - \text{C}_2$	177.9(5)	$\text{Fe}_1 - \text{Fe}_2 - \text{P}_2$	55.6(1)
$\text{Fe}_1 - \text{C}_3$	178.6(6)	$\text{P}_1 - \text{Fe}_2 - \text{P}_2$	69.7(1)
$\text{Fe}_2 - \text{P}_1$	227.2(1)	$\text{Fe}_1 - \text{P}_1 - \text{Fe}_2$	68.8(1)
$\text{Fe}_2 - \text{P}_2$	228.8(1)	$\text{Fe}_1 - \text{P}_1 - \text{C}_7$	93.3(2)
$\text{Fe}_2 - \text{C}_4$	179.2(6)	$\text{Fe}_2 - \text{P}_1 - \text{C}_7$	91.0(2)
$\text{Fe}_2 - \text{C}_5$	177.2(6)	$\text{Fe}_1 - \text{P}_1 - \text{C}_{10}$	131.0(2)
$\text{Fe}_2 - \text{C}_6$	178.4(6)	$\text{Fe}_2 - \text{P}_1 - \text{C}_{10}$	129.9(1)
$\text{Fe}_3 - \text{P}_2$	224.9(2)	$\text{C}_7 - \text{P}_1 - \text{C}_{10}$	125.4(2)
$\text{Fe}_3 - \text{C}_8$	177.7(6)	$\text{Fe}_1 - \text{P}_2 - \text{Fe}_2$	68.4(1)
$\text{Fe}_3 - \text{C}_9$	176.8(6)	$\text{Fe}_1 - \text{P}_2 - \text{Fe}_3$	140.5(1)
$\text{P}_1 - \text{C}_7$	185.5(5)	$\text{Fe}_2 - \text{P}_2 - \text{Fe}_3$	133.9(1)
$\text{P}_1 - \text{C}_{10}$	185.2(5)	$\text{Fe}_1 - \text{P}_2 - \text{C}_7$	92.3(2)
$\text{P}_2 - \text{C}_7$	188.4(5)	$\text{Fe}_2 - \text{P}_2 - \text{C}_7$	89.8(2)
$\text{C}_1 - \text{O}_1$	113.9(8)	$\text{Fe}_3 - \text{P}_2 - \text{C}_7$	115.8(2)
$\text{C}_2 - \text{O}_2$	114.4(6)	$\text{P}_1 - \text{C}_7 - \text{P}_2$	88.3(2)
$\text{C}_3 - \text{O}_3$	113.0(7)	$\text{P}_1 - \text{C}_7 - \text{O}_7$	137.7(4)
$\text{C}_4 - \text{O}_4$	114.3(8)	$\text{P}_2 - \text{C}_7 - \text{O}_7$	133.9(4)
$\text{C}_5 - \text{O}_5$	114.8(8)		
$\text{C}_6 - \text{O}_6$	114.1(8)		
$\text{C}_7 - \text{O}_7$	118.7(7)		
$\text{C}_8 - \text{O}_8$	113.6(8)		
$\text{C}_9 - \text{O}_9$	113.9(7)		

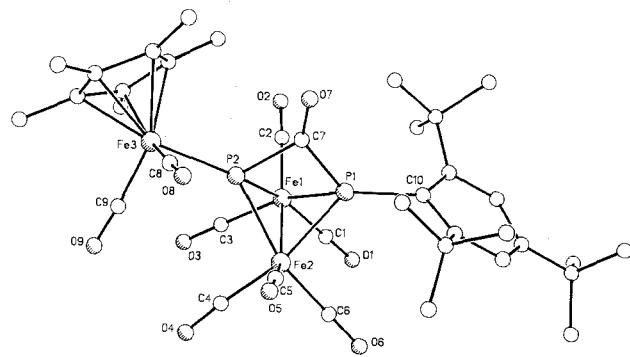
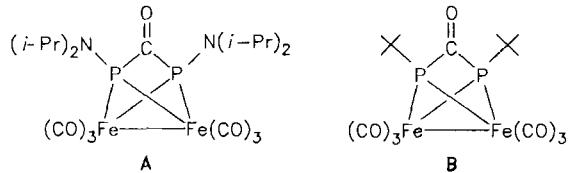


Abb. 2. Molekülstruktur von **5a** im Kristall

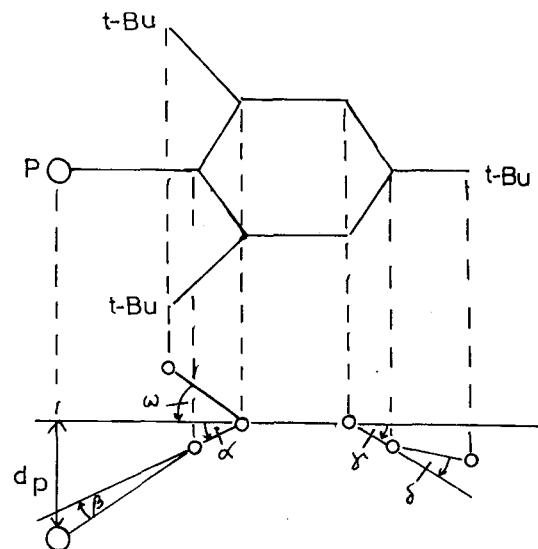
Zur vollständigen Charakterisierung von **5a** wurde ebenfalls eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt (Abb. 2, Tab. 2). Der interessanteste Molekülteil hierbei ist das Diphosphapropanon-Fragment. Die beiden Phosphoratome befinden sich in einem Abstand von 260.5 pm. Dieser Abstand ist zwar länger als eine P–P-Einfachbindung

(222–225 pm)¹⁵), aber deutlich kürzer als der nichtbindende P–P-Van-der-Waals-Abstand von 380 pm¹⁶. Dieser Wert ist noch kürzer als der RP···PR-Abstand von 281 pm in $\text{P}_2(\text{PR})_2$ [$\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁷], einem Molekül mit Schmetterlingsstruktur. Im cubanartigen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Co})(\mu_3\text{-P})]_4$ findet man im Mittel kurze P···P-Abstände von 256.8 pm¹⁸. Die beiden P-Atome in **5a** werden von einer Carbonylgruppe mittels P–C-Einfachbindung [$\text{P}_1 - \text{C}_7 = 185.5(5)$ pm, $\text{P}_2 - \text{C}_7 = 188.4(5)$ pm] überspannt. Der C–O-Doppelbindungsabstand in der Brücke beträgt 118.7(7) pm und der $\text{P}_1 - \text{C}(\text{CO}) - \text{P}_2$ -Winkel am trigonal-planaren Kohlenstoff ist mit $88.3(2)^\circ$ stark komprimiert. Die im Molekül vorliegenden Fe–P-Kontakte [224.9(2)–228.8(1) pm] wie auch der Fe1–Fe2-Abstand [256.8(1) pm] sind als Einfachbindungen zu verstehen.

Als Vergleichssubstanzen bieten sich die analogen Komplexe **A**¹⁰ und **B**^{7b} an.



Hier zeigen sich merkliche Unterschiede zu **5a**. In **A** und **B** stimmen sowohl die Fe1–Fe2-Abstände [260.3(2) bzw. 262.3(2) pm], die P1, P2–C(CO)-Bindungslängen [**A**: 188.4(9) pm, **B**: 187.5(9) und 187.8(9) pm] sowie der Winkel $\text{P}_1 - \text{C}(\text{CO}) - \text{P}_2$ [$84.4(4)$ bzw. $84.6(6)^\circ$] gut überein. Demgegenüber ist der Fe1–Fe2-Abstand in **5a** mit 256.8(1) pm signifikant kürzer. Bedingt durch die unsymmetrische Substitution an beiden P-Atomen sind die Bindungslängen



$$\alpha = 15.6^\circ, \beta = 15.7^\circ, \gamma = 8.1^\circ, \delta = 8.3^\circ, \omega = 33.7^\circ, d_p = 115.9 \text{ pm}$$

Abb. 3. Deformation des Arylringes von **5a** in die Boot-Form und Definition der Winkel α , β , γ , δ , ω und des Abstandes d_p . Die Methylgruppen der tert-Butylreste sind nicht eingezeichnet

P1—C7 [185.5(5) pm] und P2—C7 [188.4(5) pm] unterschiedlich lang. Auch die Winkel P1—C7—O7 [137.7(4) $^\circ$] und P2—C7—O7 [133.9(4) $^\circ$] sind verschieden groß. Der Winkel P1—C7—P2 in **5a** ist dagegen um 4 $^\circ$ aufgeweitet.

Der Arenring in **5a** ist nicht planar, sondern zeigt eine Boot-Konformation. Diese Deformation wird wahrscheinlich durch Wechselwirkungen zwischen den Fe(CO)₃-Resten und den *o-tert*-Butylgruppen des Aromaten hervorgerufen. Abb. 3 zeigt die Seitenansicht des Arylrestes und gibt die Deformationsparameter an. Die quartären Kohlenstoffatome der *o-tert*-Butylgruppen werden um 33.7 $^\circ$ aus der Aren-Hauptebene herausgedrückt, was von einer erheblichen Deformation des Arengerüstes begleitet wird. Das Phosphoratom P1 liegt 115.9 pm unter der Hauptebene, so daß die Gesamtabweichung von der idealen linearen Anordnung P1 … C13 31.3 $^\circ$ beträgt.

Über ähnliche Deformationen von Arylsubstituenten in die Boot-Form wurde auch von anderer Seite berichtet¹⁹⁾.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sowie den Firmen *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, und *Degussa*, Hanau, für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen und Spektrenaufnahmen wurden unter N₂-Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolut wasserfrei und N₂-gesättigt. Die Komplexe **3a**, **3b** und **3c**⁹⁾, Fe₂(CO)₉²⁰⁾, (η^5 -C₅Me₅)(CO)₂OsP(SiMe₃)₂²¹⁾ und 2,4,6-*t*-Bu₃C₆H₂PCl₂²²⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 597 und 283 B. — Sämtliche NMR-Spektren wurden in C₆D₆ bei 22°C registriert. ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren: Varian XL 200. ¹H-NMR: 200 MHz, int. TMS-Standard; ¹³C{¹H}-NMR: 50.309 MHz, int. TMS-Standard; ³¹P{¹H}-NMR: 80.984 MHz, ext. 85proz. H₃PO₄-Standard. — Massenspektren (CI): Varian MAT 312. — Schmelzpunkte: Bestimmungsgrät Electrothermal der Firma Brand, unkorrigiert.

Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(tetracarbonyleisen)- μ -[2-(2,4,6-*tri-tert*-butylphenyl)diphosphorylidene]-eisen (4a**):** Man röhrt 0.86 g (1.56 mmol) **3a** mit 1.01 g (3.12 mmol) Fe₂(CO)₉ in 80 ml Toluol 1 h bei 45°C, entfernt alle flüchtigen Anteile i. Vak. und nimmt den dunkelbraunen Rückstand in 80 ml Cyclopantan auf. Es wird abfiltriert, das Filtrat auf ca. 20 ml eingeengt und über Nacht bei -28°C verwahrt. Hierbei fällt dunkelbraunes festes **4a** an, das abfiltriert und zweimal aus Cyclopantan bei -28°C umkristallisiert wird. Ausb. 0.62 g (55%), Schmp. 150°C (Zers.). — IR (Nujol): 2040 cm⁻¹ sst, 2023 sst, 1982 sst, 1954 st, 1938 sst [v(CO)], 1600 s, 1358 m, 1242 s, 1218 s, 1130 s, 1035 s, 885 s, 620 st, 578 m, 560 s, 530 s. — IR (Cyclopantan): 2048 cm⁻¹ st, 2025 st, 2018 st, 1980 st, 1973 m, 1961 m, 1948 m, 1942 m, 1927 m [v(CO)]. — ¹H-NMR: δ = 1.40 (s, 9H, *p-t*-Bu), 1.45 (s, 15H, C₅Me₅), 1.73 (s, 18H, *o-t*-Bu), 7.65 (s, 2H, *m*-H-Aryl). — ¹³C{¹H}-NMR: δ = 9.76 [s, C₅(CH₃)₅], 31.37 [s, *p*-C(CH₃)₃], 33.63 [d, ⁴J_{PC} = 5.2 Hz, *o*-C(CH₃)₃], 35.22 [s, *p*-C(CH₃)₃], 38.89 [s, *o*-C(CH₃)₃], 97.79 [s, C₅(CH₃)₅], 123.16 (s), 150.87 (d, ⁴J_{PC} = 3.1 Hz), 152.30 (d, ⁴J_{PC} = 10.3 Hz, C-Aryl), 214.17–215.59 (m, FeCO). — ³¹P{¹H}-NMR: AB-Signal [δ_A = 546.3 (P—Fe), δ_B = 514.6 (P—C_{Ar}), ¹J_{AB} = 581.9 Hz].

C₃₄H₄₄Fe₂O₆P₂ (722.4) Ber. C 56.33 H 6.14 Fe 15.46
Gef. C 56.46 H 6.18 Fe 15.55
Molmasse 723 (MS/CI)

Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(tetracarbonyleisen)- μ -[2-(2,4,6-*tri-tert*-butylphenyl)diphosphorylidene]-ruthenium (4b**):** Analog **4a** wurde aus 1.52 g (2.53 mmol) **3b** und 1.64 g (5.06 mmol) Fe₂(CO)₉, 0.46 g (24%) rotes, mikrokristallines **4b** vom Schmp. 155°C (Zers.) erhalten. — IR (Nujol): 2049 cm⁻¹ sst, 2033 sst, 1990 sst, 1957 st, 1937 sst, 1919 sst [v(CO)], 1602 m, 1370 st, 1245 s, 1218 s, 1132 s, 1042 s, 888 s, 762 s, 732 m, 635 m, 620 st, 556 m, 542 s, 500 m. — IR (Cyclopantan): 2052 cm⁻¹ sst, 2036 st, 1990 st, 1973 m, 1950 m, 1928 m [v(CO)]. — ¹H-NMR: δ = 1.39 (s, 9H, *p-t*-Bu), 1.58 (s, 15H, C₅Me₅), 1.76 (s, 18H, *o-t*-Bu), 7.65 (s, 2H, *m*-H-Aryl). — ¹³C{¹H}-NMR: δ = 10.03 [s, C₅(CH₃)₅], 31.33 [s, *p*-C(CH₃)₃], 33.56 [m, *o*-C(CH₃)₃], 35.24 [s, *p*-C(CH₃)₃], 38.88 [s, *o*-C(CH₃)₃], 101.24 [s, C₅(CH₃)₅], 123.05 (d, ⁴J_{PC} = 2.2 Hz), 151.01 (s), 152.83 (s, C-Aryl), 200.21 (s, br, RuCO), 214.90 (m, FeCO). — ³¹P{¹H}-NMR: AB-Signal [δ_A = 503.9 (P—Ru), δ_B = 495.9 (P—C_{Ar}), ¹J_{AB} = 571.6 Hz].

C₃₄H₄₄FeO₆P₂Ru (767.6) Ber. C 53.20 H 5.78 Fe 7.28
Gef. C 53.82 H 6.03 Fe 7.12
Molmasse 768 (MS/CI)

Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(tetracarbonyleisen)- μ -[2-(2,4,6-*tri-tert*-butylphenyl)diphosphorylidene]-osmium (4c**) und Hexacarbonyl- μ -[1-[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-osmio]-2-oxo-3-[2,4,6-*tri-tert*-butylphenyl]-1,3-diphospho-1,3-propandiyli-P¹→Fe²⁺; P³→Fe²⁺/dieisen (Fe—Fe) (**5c**):** Zur Lösung von 0.64 g (1.15 mmol) (η^5 -C₅Me₅)(CO)₂OsP(SiMe₃)₂ in 15 ml THF werden bei -30°C 0.40 g (1.15 mmol) festes 2,4,6-*t*-Bu₃C₆H₂PCl₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 20°C gerührt, wobei sich die anfangs gelbe Lösung rotbraun färbt. Nach Zugabe von 10 ml THF und 0.84 g (2.30 mmol) Fe₂(CO)₉ wird der Ansatz 4 h bei 20°C gerührt. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile i. Vak. wird der rotbraune Rückstand in 30 ml Cyclopantan aufgenommen und von Ungelöstem abfiltriert. Die Mutterlauge wird auf ca. 15 ml konzentriert und bei -28°C 24 h verwahrt, wobei sich dunkelrotes kristallines **4c** (0.38 g, 38%) bildet. — IR (Nujol): 2039 cm⁻¹ st, 2020 st, 1976 st, 1952 m, 1935 st, 1918 st [v(CO)], 1599 s, 1031 s, 878 s, 840 s, 725 s, 614 st. — IR (Cyclopantan): 2048 cm⁻¹ st, 2027 st, 1978 st, 1947 m, 1940 m, 1925 m [v(CO)]. — ¹H-NMR: δ = 1.39 (s, 9H, *p-t*-Bu), 1.68 (d, ⁴J_{PH} = 0.8 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.77 (s, 18H, *o-t*-Bu), 7.66 (s, 2H, *m*-H-Aryl). — ³¹P{¹H}-NMR: AB-Signal [δ_A = 437.5 (P—Os), δ_B = 491.8 (P—C_{Ar}), ¹J_{AB} = 553.3 Hz].

C₃₄H₄₄FeO₆OsP₂ (856.8) Ber. C 47.66 H 5.19 Fe 6.52
Gef. C 47.88 H 4.98 Fe 6.68
Molmasse 859 (MS/CI)

Die Mutterlauge wird auf ca. 5 ml eingeengt und auf -28°C gekühlt. Hierbei fällt gelbes **5c** aus, das abfiltriert und aus Cyclopantan bei -28°C umkristallisiert wird (0.07 g, 6%). — IR (Nujol): 2054 cm⁻¹ sst, 2025 sst, 1993 sst, 1972 sst, 1958 st, 1947 sst, 1036 st [v(CO)_{term}], 1685 sst [v(CO)_{acyl}], 1579 m, 1366 st, 1248 s, 1134 s, 1035 s, 882 s, 754 s, 730 s, 616 st, 594 st, 570 st. — IR (Cyclopantan): 2061 cm⁻¹ sst, 2033 st, 2013 sst, 1993 sst, 1976 sst, 1956 m, 1941 st [v(CO)_{term}], 1692 m [v(CO)_{acyl}]. — ¹H-NMR: δ = 1.18 (s, 9H, *p-t*-Bu), 1.68 (s, 15H, C₅Me₅), 1.72 (s, 18H, *o-t*-Bu), 7.35 (d, ⁴J_{PH} = 2.7 Hz, 2H, *m*-H-Aryl). — ¹³C{¹H}-NMR: δ = 9.58 [s, C₅(CH₃)₅], 30.81 [s, *p*-C(CH₃)₃], 32.98 [s, *o*-C(CH₃)₃], 34.67 [s, *p*-C(CH₃)₃], 39.52 [s, *o*-C(CH₃)₃], 99.69 [s, C₅(CH₃)₅], 123.06 (d, ⁴J_{PC} = 9.0 Hz), 152.48 (d, ⁴J_{PC} = 3.6 Hz), 158.47 (d, ⁴J_{PC} = 5.3 Hz, C-Aryl), 179.02 (d, ²J_{PC} = 5.5 Hz, OsCO), 205.41 (dd, ¹J_{PC} = 78.8; 53.3 Hz, P₂CO), 214.28 (m, br, FeCO). — ³¹P{¹H}-NMR: AB-Signal [δ_A = 143.1 (P—Os), δ_B = 159.8 (P—C_{Ar}), ¹J_{AB} = 77.0 Hz].

C₃₇H₄₄Fe₂O₉OsP₂ (996.7) Ber. C 44.59 H 4.46 Fe 11.21
Gef. C 44.73 H 4.50 Fe 11.34
Molmasse 996 (MS/CI)

*Hexacarbonyl- μ -[1-[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-*ferrio*]·2-oxo-3-[2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl]-1,3-diphospha-1,3-propandiyl- P' →Fe²⁺; P³⁻→Fe¹⁺]-dieisen(Fe–Fe) (5a):* Weg 1: 1.54 g (2.13 mmol) 4a werden mit 1.50 g (4.09 mmol) Fe₂(CO)₉ 96 h bei 22°C in 50 ml Toluol gerührt. Nach dem Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile wird das Filtrat zur Trockne eingeengt und der Rückstand chromatographiert (Alumina Woelm TSC). Nach einem orangefarbenen Vorlauf, der mit Petrolether/Toluol (95:5) eluiert wird, wird gelbes 5a mit Toluol eluiert. Ausb. 1.13 g (59%), Schmp. ab 215°C (Zers.). – IR (Nujol): 2045 cm⁻¹ st, 2015 sst, 1992 sst, 1975 sst, 1963 st, 1951 st, 1942 st [ν(CO)_{term}], 1688 st [ν(CO)_{acyl}], 1580 s, 1128 s, 1028 s, 620 Sch, 603 m, 590 st, 580 st. – IR (Cyclopentan): 2062 cm⁻¹ sst, 2031 sst, 2013 sst, 1995 sst, 1977 st, 1957 m, 1943 st [ν(CO)_{term}], 1692 m [ν(CO)_{acyl}]. – ¹H-NMR: δ = 1.18 (s, 9H, *p-t-Bu*), 1.44 (s, 15H, C₅Me₅), 1.72 (s, 18H, *o-t-Bu*), 7.35 (d, ⁴J_{PH} = 2.5 Hz, 2H, *m-H-Aryl*). – ¹³C{¹H}-NMR: δ = 9.42 [s, C₅(CH₃)₅], 30.86 [s, *p*-C(CH₃)₃], 33.05 [s, *o*-C(CH₃)₃], 34.71 [s, *p*-C(CH₃)₃], 39.60 [s, *o*-C(CH₃)₃], 98.48 [s, C₅(CH₃)₅], 123.11 (d, J_{PC} = 11.0 Hz), 152.57 (d, J_{PC} = 3.1 Hz), 158.57 (d, J_{PC} = 5.3 Hz, C-Aryl), 209.82 (dd, J_{PC} = 81.5; 60.2 Hz, P₂CO), 211.99 (d, ²J_{PC} = 13.8 Hz, FeCO), 214.36 (m, FeCO). – ³¹P{¹H}-NMR: AB-Signal [δ_A = 234.3 (P–Fe), δ_B = 155.1 (P–C_{Ar}), ²J_{AB} = 66.0 Hz].

C₃₇H₄₄Fe₃O₉P₂ (861.2) Ber. C 51.60 H 5.03 Fe 19.45
Gef. C 51.73 H 5.46 Fe 18.40
Molmasse 863 (MS/CI)

Weg 2: Man röhrt 0.95 g (1.72 mmol) 3a und 3.76 g (10.32 mmol) Fe₂(CO)₉ in 80 ml Toluol 24 h bei 20°C. Nach dem Abtrennen unlöslicher Bestandteile wird das Filtrat zur Trockne eingeengt und aus dem Rückstand wie beschrieben 0.69 g (47%) 5a isoliert.

*Hexacarbonyl- μ -[1-[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-*ruthenio*]·2-oxo-[2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl]-1,3-diphospha-1,3-propandiyl- P' →Fe²⁺; P³⁻→Fe¹⁺]-dieisen(Fe–Fe) (5b):* In Analogie zur Darstellung von 5a auf Weg 1 liefert die Umsetzung von 1.10 g (1.25 mmol) 4b mit 0.81 g (2.50 mmol) Fe₂(CO)₉ 0.36 g (32%) gelbes feinkristallines 5b vom Schmp. 220°C (Zers.). – IR (Nujol): 2057 cm⁻¹ sst, 2027 sst, 1994 sst, 1981 sst, 1969 sst, 1954 st, 1944 st [ν(CO)_{term}], 1691 st [ν(CO)_{acyl}], 1368 m, 1130 m, 1034 s, 735 s, 610 m, 590 st. – IR (Cyclopentan): 2063 cm⁻¹ sst, 2040 st, 2014 sst, 1979 st, 1957 m, 1942 st [ν(CO)_{term}], 1692 m [ν(CO)_{acyl}]. – ¹H-NMR: δ = 1.18 (s, 9H, *p-t-Bu*), 1.58 (d, ⁴J_{PH} = 1.6 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.71 (s, 18H, *o-t-Bu*), 7.35 (d, ⁴J_{PH} = 2.5 Hz, 2H, *m-H-Aryl*). – ¹³C{¹H}-NMR: δ = 9.48 [s, C₅(CH₃)₅], 30.82 [s, *p*-C(CH₃)₃], 33.00 [s, *o*-C(CH₃)₃], 34.67 [s, *p*-C(CH₃)₃], 39.54 [s, *o*-C(CH₃)₃], 102.11 [s, C₅(CH₃)₅], 123.05 (d, J_{PC} = 9.0 Hz), 152.44 (d, J_{PC} = 3.9 Hz), 158.44 (d, J_{PC} = 5.5 Hz, C-Aryl), 197.97 (d, J_{PC} = 11.0 Hz, RuCO), 208.06 (dd, J_{PC} = 79.5, 57.5 Hz), 214.56 (m, FeCO). – ³¹P{¹H}-NMR: AB-Signal [δ_A = 202.7 (P–Ru), δ_B = 157.5 (P–C_{Ar}), ²J_{AB} = 69.6 Hz].

Röntgenstrukturanalyse von 4a und 5a²⁴

Ein Kristall der Größe 0.32 × 0.25 × 0.13 mm (4a) bzw. 0.34 × 0.28 × 0.16 mm (5a) wurde in Cyclopentan bei –28°C gezüchtet. Nicolet-R-3-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K_α-Strahlung. Graphitmonochromator. Zelldimensionen für C₃₄H₄₄Fe₂O₆P₂ (4a): *a* = 1032.5(5), *b* = 1268.8(9), *c* = 1457.3(8) pm, α = 98.87(5)°, β = 100.77(4)°, γ = 98.66(5)°, *V* = 1.8212(18) · 10⁹ pm³ aus 25 Reflexen (13° ≤ 2Θ ≤ 20°). Triklin, Raumgruppe *P*1, *Z* = 2, *D*_{ber.} = 1.31 g · cm⁻³, *F*₀₀₀ = 752, μ = 9.20 cm⁻¹. Zelldimensionen für C₃₇H₄₄Fe₃O₉P₂ (5a): *a* = 1255.1(4), *b* = 1440.8(5), *c* = 2272.3(6) pm, β = 98.75(2)°, *V* = 4.061(2) · 10⁹ pm³ aus 25 Reflexen (20° ≤ 2Θ ≤ 25°). Monoklin, Raumgruppe *P*2₁/c, *Z* = 4, *D*_{ber.} = 1.41 g · cm⁻³, *F*₀₀₀ = 1776, μ = 11.8 cm⁻¹. Datensammlung nach der ω-scan-Methode mit variabler Scan-Geschwindigkeit von

2–30°/min und einem Meßzeitverhältnis Peak zu Untergrund von 1:0.5. Datensatz 4a: 5415 unabhängige Intensitäten (3° ≤ 2Θ ≤ 50°), davon 3492 beobachtet [*F*_o ≥ 7.5 × σ(*F*)]. Datensatz 5a: 7167 unabhängige Intensitäten (3° ≤ 2Θ ≤ 50°), davon 5179 beobachtet [*F*_o ≥ 3.5 × σ(*F*)]. Strukturlösung nach Direkten Methoden, Strukturverfeinerung nach Block-Kaskaden-Methoden und Darstellung mit SHELXTL-Programmsystem²³ auf einem NOVA-3/12-Rechner (Data General).

Tab. 3. Atomkoordinaten (× 10⁴) und isotrope Temperaturparameter (pm² × 10⁻¹) von 4a

Atom	x/a	y/b	z/c	U*
Fe1	2498(2)	6071(1)	2330(1)	42(1)
Fe2	-785(2)	6663(2)	3268(1)	47(1)
P1	974(3)	7169(3)	2606(2)	39(1)
P2	1381(3)	8442(3)	1948(2)	40(1)
C1	1451(15)	4921(12)	2531(14)	73(7)
O1	884(12)	4133(10)	2675(14)	130(9)
C2	1771(16)	5915(13)	1094(13)	67(7)
O2	1313(14)	5842(12)	318(9)	111(7)
C3	-1473(14)	7906(12)	3268(11)	61(6)
O3	-2047(11)	8594(9)	3270(8)	78(5)
C4	-2063(15)	6127(11)	3807(11)	59(6)
O4	-2880(11)	5800(10)	4196(8)	87(6)
C5	-1386(13)	5607(13)	2253(11)	51(6)
O5	-1904(13)	4925(8)	1606(9)	80(5)
C6	397(17)	6569(18)	4287(13)	87(9)
O6	1094(15)	6376(20)	4924(11)	174(12)
C7	115(12)	9342(9)	1973(9)	38(5)
C8	335(12)	10272(10)	2720(9)	42(5)
C9	-692(14)	10915(11)	2711(10)	54(6)
C10	-1872(13)	10669(12)	2035(12)	61(6)
C11	-1995(13)	9808(11)	1321(10)	54(5)
C12	-1013(13)	9150(11)	1232(9)	48(5)
C13	1605(11)	10666(10)	3516(9)	42(5)
C14	1603(16)	11815(11)	4088(12)	68(7)
C15	2897(14)	10823(13)	3147(11)	67(7)
C16	1676(15)	9894(13)	4234(11)	66(7)
C17	-2979(16)	11359(13)	2094(13)	79(8)
C18	-4192(41)	10911(32)	1259(29)	97(12)
C18a	-4348(33)	10170(27)	1728(24)	72(9)
C19	-2322(31)	12581(25)	2166(23)	63(8)
C19a	-3077(61)	11859(45)	1157(28)	160(21)
C20	-3344(31)	11306(25)	3112(17)	65(8)
C20a	-2602(48)	12301(41)	2811(36)	119(15)
C21	-1300(14)	8265(10)	293(9)	48(5)
C22	-89(17)	8329(14)	-206(11)	76(8)
C23	-1725(16)	7116(12)	481(11)	70(7)
C24	-2460(18)	8437(15)	-467(11)	82(8)
C25	4387(10)	6965(8)	2252(7)	50(6)
C26	4200	7200	3198	52(5)
C27	4043	6211	3543	55(6)
C28	4133	5365	2810	78(8)
C29	4346	5831	2012	68(7)
C30	4654(18)	7894(19)	1699(14)	104(10)
C31	4402(18)	8315(12)	3754(14)	91(8)
C32	3973(22)	6185(21)	4568(14)	121(12)
C33	4157(19)	4207(14)	2930(18)	110(10)
C34	4649(20)	5321(21)	1100(14)	123(12)

* Äquivalente isotrope *U*, berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{ij}-Tensors.

Verfeinerung von 4a: Alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop außer C18–C20 bzw. C18A–C20A, die fehlgeordnet sind und mit halbem Besetzungs faktor gerechnet wurden. Der Cyclopentadienylring sowie die Methyl-Wasserstoffatome und H9 und H11 wurden als starre Gruppen (C–C–C 108° und C–C 142 pm bzw. H–C–H 109.5° und C–H 96 pm bzw. H–C–C 120° für H9 und H11) einbezogen und die isotropen *U*-Werte der Wasserstoffatome auf das 1.2fache der äquivalenten *U*_{ij}-Werte des zugehörigen C-Atoms gesetzt. 424 Parameter, *R* = 0.095, *R*_w = 0.100, *w*⁻¹ = $(F_o)^2 + 4 \cdot 10^{-4} F_o^2$, maximale Restelektronendichte 1.05 e/Å³ im Abstand von 142 pm von H23B.

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **5a**

Atom	x/a	y/b	z/c	U^*
Fe1	1283(1)	3485(1)	657(1)	33(1)
Fe2	2621(1)	2492(1)	1356(1)	36(1)
Fe3	3737(1)	2481(1)	-282(1)	35(1)
P1	966(1)	2008(1)	919(1)	30(1)
P2	2510(1)	2514(1)	342(1)	31(1)
C1	535(4)	3976(4)	1187(3)	47(2)
O1	55(4)	4311(4)	1517(2)	85(2)
C2	389(4)	3797(4)	3(2)	41(2)
O2	-166(3)	4058(3)	-409(2)	60(2)
C3	2175(5)	4444(4)	646(3)	49(2)
O3	2727(4)	5059(3)	640(2)	80(2)
C4	3672(5)	3336(5)	1504(3)	56(2)
O4	4339(4)	3867(4)	1637(2)	92(2)
C5	3474(4)	1525(4)	1535(3)	55(2)
O5	4072(4)	931(4)	1662(2)	94(2)
C6	2139(5)	2716(4)	2041(2)	49(2)
O6	1827(4)	2886(4)	2474(2)	85(2)
C7	1547(4)	1508(4)	287(2)	35(2)
O7	1403(3)	853(3)	-29(2)	57(2)
C8	4225(5)	1445(4)	83(3)	50(2)
O8	4524(4)	771(4)	305(2)	83(2)
C9	4590(4)	3245(4)	179(3)	52(2)
O9	5155(4)	3758(4)	448(2)	92(2)
C10	-153(4)	1502(3)	1257(2)	30(1)
C11	-1213(4)	1881(4)	1105(2)	39(1)
C12	-1865(4)	1909(4)	1553(2)	45(1)
C13	-1562(4)	1546(4)	2117(2)	46(1)
C14	-617(4)	1003(4)	2203(2)	44(1)
C15	63(4)	951(4)	1777(2)	36(1)
C16	-1769(4)	2130(4)	469(2)	47(1)
C17	-1145(5)	1846(4)	-25(2)	50(1)
C18	-2039(5)	3177(4)	434(3)	61(2)
C19	-2844(5)	1594(5)	352(3)	73(2)
C20	-2296(5)	1587(4)	2595(3)	53(1)
C21	-3070(7)	2386(5)	2495(4)	89(2)
C22	-2893(6)	672(6)	2600(4)	91(2)
C23	-1635(6)	1703(5)	3211(3)	77(2)
C24	920(4)	170(4)	1882(2)	40(1)
C25	309(5)	-707(4)	2017(3)	64(2)
C26	1773(5)	372(4)	2419(3)	57(2)
C27	1445(5)	-66(4)	1340(3)	52(1)
C28	3188(4)	3395(4)	-979(2)	44(1)
C29	2507(4)	2600(4)	-1041(2)	40(1)
C30	3151(4)	1814(4)	-1095(2)	40(1)
C31	4249(4)	2129(4)	-1094(3)	47(1)
C32	4255(5)	3095(4)	-1034(3)	49(1)
C33	2833(5)	4378(4)	-933(3)	67(2)
C34	1308(4)	2613(4)	-1116(3)	51(1)
C35	2763(5)	847(4)	-1199(3)	58(2)
C36	5157(5)	1518(5)	-1212(3)	72(2)
C37	5198(6)	3917(5)	-1062(3)	78(2)

* Äquivalente isotrope U , berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Verfeinerung von **5a**: Alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, starre Gruppen für alle Wasserstoffatome wie unter **4a**, 362 Parameter, $R = 0.061$. $R_w = 0.062$, $w^{-1} = \sigma(F_0)^2 + 6.4 \cdot 10^{-4} F_0^2$, maximale Restelektronendichte 0.71 e/ \AA^3 im Abstand von 114 pm von Fe2.

CAS-Registry-Nummern

- 3a:** 98088-31-4 / **3b:** 98088-32-5 / **4a:** 103671-25-6 / **4b:** 103671-27-8 / **4c:** 108452-09-1 / **5a:** 108452-10-4 / **5b:** 103671-26-7 / **5c:** 108471-16-5 / $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: 15321-51-4 / 2,4,6-t-Bu₃C₆H₂PCl₂: 79074-00-3 / $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsP}(\text{SiMe}_3)_2$: 106040-27-1
- ¹⁾ VIII. Mitteilung: L. Weber, G. Meine, R. Boese, N. Augart, *Organometallics*, eingereicht.
²⁾ Röntgenstrukturanalyse.
³⁾ ^{3a)} A. H. Cowley, *Polyhedron* **3** (1984) 389, und zit. Lit. — ^{3b)} O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **97** (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 924, und zit. Lit.
⁴⁾ A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, T. C. Wright, *Organometallics* **3** (1984) 1044.
⁵⁾ J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1477.
⁶⁾ K. M. Flynn, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7750.
⁷⁾ ^{7a)} H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Angew. Chem.* **95** (1983) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1984) 154. — ^{7b)} R. Lal De, D. Wolters, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 283.
⁸⁾ J. Borm, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1069.
⁹⁾ ^{9a)} L. Weber, K. Reizig, *Angew. Chem.* **97** (1985) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 865. — ^{9b)} L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Organometallics* **6** (1987) 110.
¹⁰⁾ R. B. King, F.-J. Wu, N. D. Sadani, E. M. Holt, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4449.
¹¹⁾ R. B. King, W.-K. Fu, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2384.
¹²⁾ ^{12a)} K. M. Flynn, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2085. — ^{12b)} K. M. Flynn, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7460. — ^{12c)} M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1495. — ^{12d)} A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, F. Ando, T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7751. — ^{12e)} H. Lang, O. Orama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **291** (1985) 293.
¹³⁾ H. J. Becher, E. Langer, *Angew. Chem.* **85** (1973) 910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 842.
¹⁴⁾ R. Appel, W. Paulen, *Chem. Ber.* **116** (1983) 109.
¹⁵⁾ Siehe z. B. L. Weber, D. Bungardt, K. Reizig, R. Boese, R. Benn, *Chem. Ber.* **120** (1987) 451, und zit. Lit.
¹⁶⁾ W. H. Baur, *Acta Crystallogr., Teil B*, **28** (1972) 1456.
¹⁷⁾ E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* **94** (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 544.
¹⁸⁾ G. L. Simon, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2175.
¹⁹⁾ M. Yoshifuji, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1109, und zit. Lit.
²⁰⁾ G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, S. 1827, Enke Verlag, Stuttgart 1981.
²¹⁾ L. Weber, D. Bungardt, *J. Organomet. Chem.* **311** (1986) 269.
²²⁾ K. Issleib, H. Schmidt, C. Werner, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **448** (1982) 75.
²³⁾ G. M. Sheldrick, *SHELXTL*, ein komplettes Programm zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Univ. Göttingen, 1981.
²⁴⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51149, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[82/87]