

Übergangsmetall-substituierte Diphosphene, IX<sup>1)</sup>

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

Lothar Weber\*, Klaus Reizig, Dagmar Bungardt und Roland Boese<sup>2)</sup>Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

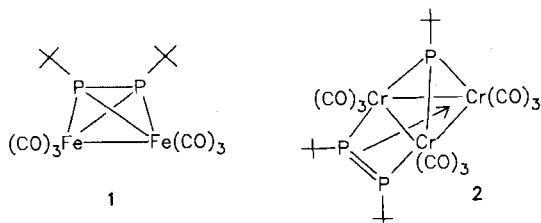
Eingegangen am 6. März 1987

Die Diphosphenyl-Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M}-\text{P}=\text{P}-\text{Ar}$  (3) ( $\text{M} = \text{Fe, Ru, Os}$ ;  $\text{Ar} = 2,4,6\text{-}t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) reagieren mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  zu Addukten des Typs  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M}[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{P}=\text{P}-\text{Ar}$  (4) und den 1,3-Diphospha-2-propanon-Komplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M}-\text{P}(\text{CO})\text{PAr}]\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  (5). Offensichtlich entsteht 5 aus 3 durch katalytische Carbonylierung der aktivierten  $\text{P}=\text{P}$ -Funktion. Von 4a und 5a wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Transition Metal-Substituted Diphosphenes, IX<sup>1)</sup>. — Synthesis and Structure of Metalated 1,3-Diphospha-2-propanones. — Carbonylation of Diphosphenyl Complexes

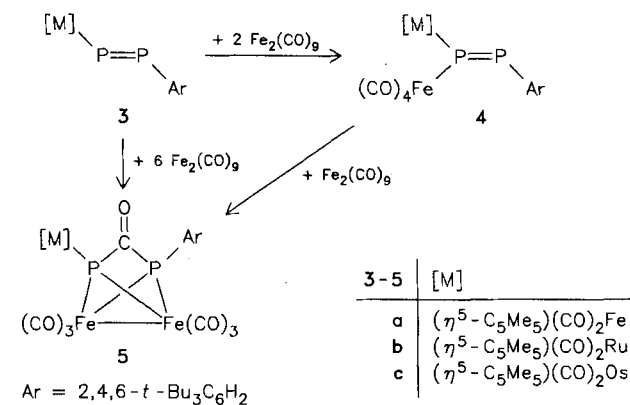
The diphosphenyl complexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M}-\text{P}=\text{P}-\text{Ar}$  (3) ( $\text{M} = \text{Fe, Ru, Os}$ ;  $\text{Ar} = 2,4,6\text{-}t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) react with  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  to yield adducts such as  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M}[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{P}=\text{P}-\text{Ar}$  (4) as well as the 1,3-diphospha-2-propanone complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M}-\text{P}(\text{CO})\text{PAr}]\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  (5) by catalytic carbonylation of the activated  $\text{P}=\text{P}$  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  $\pi$ -Elektronen der  $\text{P}=\text{P}$ -Funktion koordinativ betätigt werden<sup>3–6)</sup>. Der Diphosphen-Baustein wird ebenfalls in Clustermolekülen wie z. B. 1<sup>7)</sup> und 2<sup>8)</sup> angetroffen.



wandlung von 3a in 5a zu werten. Folgerichtig wird 4a durch weiteres  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in 5a übergeführt. Die Herstellung der Rutheniumderivate 4b und 5b erfolgt analog. Die Thermolabilität von 3c erfordert die Umsetzung mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in situ. Man versetzt die THF-Lösung von frisch aus  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsP}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{ArPCl}_2$  hergestelltem 3c mit zwei Äquivalenten  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , wobei dunkelrotes 4c (38% Ausbeute) neben gelbem 5c (6%) gebildet wird. Es ist auffällig, daß die Umwandlungstendenz  $4 \rightarrow 5$  beim Übergang von Fe zum Os deutlich steigt. Es gelingt daher nicht, unrein anfallendes 4c nachträglich zu reinigen.

Schema 1



In vielen Fällen wird das Diphosphen erst in der Koordinationssphäre des Übergangsmetall 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)<sup>9)</sup> vorgestellt. Zur Zeit wird die Chemie dieser Substanzklasse intensiv untersucht. Wir berichten hier über das Reaktionsverhalten dieser Systeme gegenüber Enneacarbonyldisen.

## Präparative Ergebnisse

Die Reaktion des Eisenkomplexes 3a mit dem sechsfachen Überschuß an  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in Toluol bei 20°C liefert den 1,3-Diphospha-2-propanon-Komplex 5a in 45proz. Ausbeute. Der Tetracarbonylisen-Komplex 4a wird dabei als Nebenprodukt identifiziert. Er entsteht als Hauptprodukt bei der Behandlung von 3a mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  im Molverhältnis 1:2 (55% Ausbeute). 4a ist als Primärprodukt bei der Um-

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  $\eta^2$ -Diphosphen-Komplexes 1 bei 80°C und 50 bar  $\text{CO}$ <sup>7b)</sup>.

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

$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  in Ether<sup>10)</sup>, wie auch durch Dehydrochlorierung von  $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{H})(\text{Cl})\text{N}(i\text{-Pr})_2$  mit Triethylamin<sup>11)</sup>. Beim erstgenannten Verfahren sind sperrige Reste am Aminosubstituenten unerlässlich, denn gewöhnlich bilden sich bei der Reaktion von Organodichlorphosphanen mit Carbonylmetallaten Diphosphen- oder Phosphandiyl-Komplexe<sup>6,12)</sup>. Organisch substituierte 1,3-Diphospha-2-propanone sind selten. Neben instabilem  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CO}$ <sup>13)</sup> wurde kürzlich das stabile cyclische  $(t\text{-BuP})_4\text{CO}$ <sup>14)</sup> 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-Diphospha-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  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Addukte **4** (437.5–546.3 ppm) und die Größe der Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{P-1,P-2}}$  (553.3–581.9 Hz) der AB-Spinsysteme sind typisch für unsymmetrische Diphosphene mit freier  $\text{P}=\text{P}$ -Doppelbindung<sup>3)</sup>. 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  $J_{\text{P-1,P-2}}$  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 Dubletts bei deutlich höherem Feld (**5a**:  $\delta\text{P-1} = 234.3$ ,  $\delta\text{P-2} = 155.1$ ; **5b**:  $\delta\text{P-1} = 202.7$ ,  $\delta\text{P-2} = 157.5$ ) registriert. Die Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{P,P}}$  betragen dabei nur noch 66.0 bzw. 69.6 Hz. Die Osmiumverbindung **5c** zeigt dagegen ein AB-Spektrum ( $\delta\text{P-1} = 143.1$ ;  $\delta\text{P-2} = 159.8$ ;  $^2J_{\text{P,P}} = 77.0$  Hz).

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **5a–c** geben sich die  $\text{P}_2\text{CO}$ -Funktionen durch Doppeldubletts 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  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2036 und 1990  $\text{cm}^{-1}$  (**4b**) bzw. 2027 und 1978  $\text{cm}^{-1}$  (**4c**) registriert. Die  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit in diesen Komplexen führt zu vier starken bis mittelstarken  $\nu(\text{CO})$ -Banden im Bereich von 2055 bis 1925  $\text{cm}^{-1}$ . Im IR-Spektrum von **4a** (Cyclopentan-Lösung) werden neun  $\nu(\text{CO})$ -Banden für die terminalen CO-Liganden gemessen, was mit dem Vorliegen von mindestens zwei Rotationsisomeren vereinbar ist.

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

## Röntgenstrukturanalysen von 4a und 5a

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

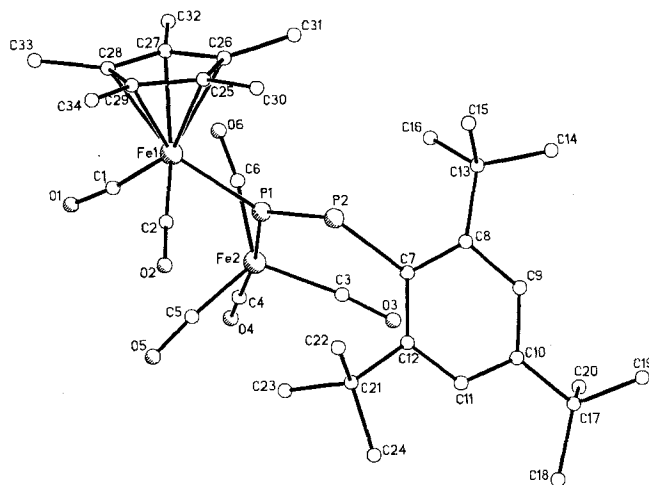


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** im Kristall

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  $\text{Fe1} - \text{P1} - \text{P2}$  auf 106.0(2)° verkleinert [in **3a**: 109.8(1)°]. Der Winkel  $\text{P1} - \text{P2} - \text{C7}$  [112.2(4)°] wird dadurch aber gegenüber jenem in **3a** [102.4(1)°] deutlich auf-

geweitet. Der Raumanpruch des  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Restes führt zu einer Verlängerung des  $\text{Fe1}-\text{P1}$ -Abstandes [230.2(4) pm] gegenüber jenem in **3a** [226.0(1) pm]. Die  $\text{Fe2}-\text{P1}$ -Bindung beträgt 226.8(4) pm. Somit sind beide Eisen-Phosphor-Kontakte als Einfachbindung zu werten. Die Ebene durch die Atome  $\text{Fe1}$ ,  $\text{P1}$ ,  $\text{P2}$  und  $\text{C7}$  halbiert nicht den Winkel  $\text{Fe1}-\text{C1}-\text{C2}$ , sondern schließt mit der Winkelhalbierenden dieses Dreiecks einen Winkel von  $110^\circ$  ein. In unkomplexiertem **3a** beträgt der entsprechende Winkel nur  $11.8^\circ$ . Hierfür ist die Raumerfüllung der  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ - und  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Einheiten, die einander ausweichen (Abb.1), verantwortlich. Die durch den Arenring definierte Ebene steht orthogonal auf der Ebene durch  $\text{Fe1}$ ,  $\text{P1}$ ,  $\text{P2}$  und  $\text{C7}$ .

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

$\text{Fe1}-\text{Fe2}$	256.8(1)	$\text{Fe2}-\text{Fe1}-\text{P1}$	55.6(1)
$\text{Fe1}-\text{P1}$	227.2(2)	$\text{Fe2}-\text{Fe1}-\text{P2}$	56.0(1)
$\text{Fe1}-\text{P2}$	227.8(2)	$\text{P1}-\text{Fe1}-\text{P2}$	69.9(1)
$\text{Fe1}-\text{C1}$	178.6(6)	$\text{Fe1}-\text{Fe2}-\text{P1}$	55.6(1)
$\text{Fe1}-\text{C2}$	177.9(5)	$\text{Fe1}-\text{Fe2}-\text{P2}$	55.6(1)
$\text{Fe1}-\text{C3}$	178.6(6)	$\text{P1}-\text{Fe2}-\text{P2}$	69.7(1)
$\text{Fe2}-\text{P1}$	227.2(1)	$\text{Fe1}-\text{P1}-\text{Fe2}$	68.8(1)
$\text{Fe2}-\text{P2}$	228.8(1)	$\text{Fe1}-\text{P1}-\text{C7}$	93.3(2)
$\text{Fe2}-\text{C4}$	179.2(6)	$\text{Fe2}-\text{P1}-\text{C7}$	91.0(2)
$\text{Fe2}-\text{C5}$	177.2(6)	$\text{Fe1}-\text{P1}-\text{C10}$	131.0(2)
$\text{Fe2}-\text{C6}$	178.4(6)	$\text{Fe2}-\text{P1}-\text{C10}$	129.9(1)
$\text{Fe3}-\text{P2}$	224.9(2)	$\text{C7}-\text{P1}-\text{C10}$	125.4(2)
$\text{Fe3}-\text{C8}$	177.7(6)	$\text{Fe1}-\text{P2}-\text{Fe2}$	68.4(1)
$\text{Fe3}-\text{C9}$	176.8(6)	$\text{Fe1}-\text{P2}-\text{Fe3}$	140.5(1)
$\text{P1}-\text{C7}$	185.5(5)	$\text{Fe2}-\text{P2}-\text{Fe3}$	133.9(1)
$\text{P1}-\text{C10}$	185.2(5)	$\text{Fe1}-\text{P2}-\text{C7}$	92.3(2)
$\text{P2}-\text{C7}$	188.4(5)	$\text{Fe2}-\text{P2}-\text{C7}$	89.8(2)
$\text{C1}-\text{O1}$	113.9(8)	$\text{Fe3}-\text{P2}-\text{C7}$	115.8(2)
$\text{C2}-\text{O2}$	114.4(6)	$\text{P1}-\text{C7}-\text{P2}$	88.3(2)
$\text{C3}-\text{O3}$	113.0(7)	$\text{P1}-\text{C7}-\text{O7}$	137.7(4)
$\text{C4}-\text{O4}$	114.3(8)	$\text{P2}-\text{C7}-\text{O7}$	133.9(4)
$\text{C5}-\text{O5}$	114.8(8)		
$\text{C6}-\text{O6}$	114.1(8)		
$\text{C7}-\text{O7}$	118.7(7)		
$\text{C8}-\text{O8}$	113.6(8)		
$\text{C9}-\text{O9}$	113.9(7)		

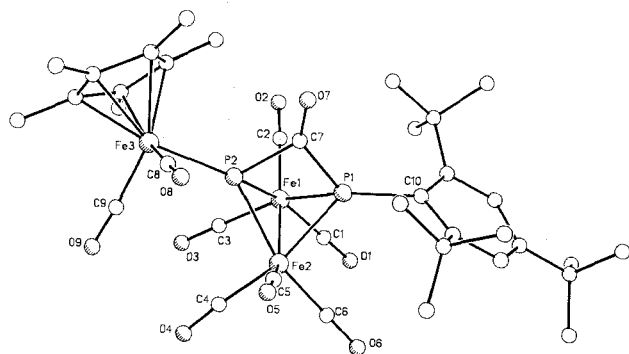
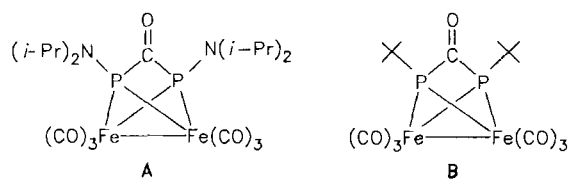


Abb. 2. Molekülstruktur von **5a** im Kristall

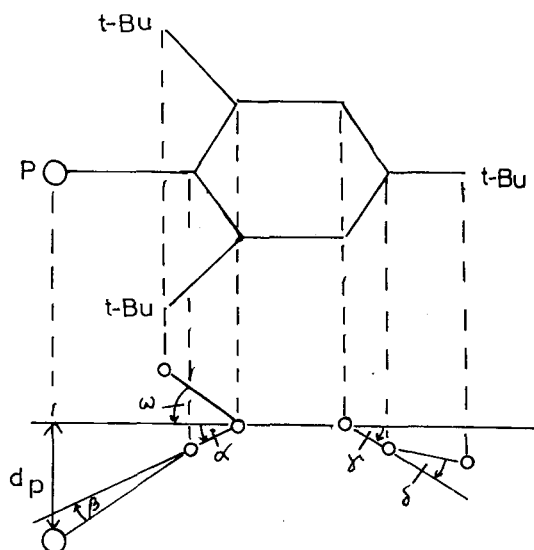
Zur vollständigen Charakterisierung von **5a** wurde ebenfalls eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt (Abb. 2, Tab. 2). Der interessanteste Molekülteil hierbei ist das Diphosphapropanon-Fragment. Die beiden Phosphor-Atome befinden sich in einen Abstand von 260.5 pm. Dieser Abstand ist zwar länger als eine  $\text{P}-\text{P}$ -Einfachbindung

(222–225 pm)<sup>15)</sup>, aber deutlich kürzer als der nichtbindende  $\text{P}-\text{P}$ -Van-der-Waals-Abstand von 380 pm<sup>16)</sup>. Dieser Wert ist noch kürzer als der  $\text{RP}\cdots\text{PR}$ -Abstand von 281 pm in  $\text{P}_2(\text{PR})_2$  [ $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>17)</sup>, 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  $\text{P}\cdots\text{P}$ -Abstände von 256.8 pm<sup>18)</sup>. Die beiden  $\text{P}$ -Atome in **5a** werden von einer Carbonylgruppe mittels  $\text{P}-\text{C}$ -Einfachbindung [ $\text{P1}-\text{C7} = 185.5(5)$  pm,  $\text{P2}-\text{C7} = 188.4(5)$  pm] überspannt. Der  $\text{C}-\text{O}$ -Doppelbindungsabstand in der Brücke beträgt 118.7(7) pm und der  $\text{P1}-\text{C7}-\text{P2}$ -Winkel am trigonal-planaren Kohlenstoff ist mit  $88.3(2)^\circ$  stark komprimiert. Die im Molekül vorliegenden  $\text{Fe}-\text{P}$ -Kontakte [224.9(2)–228.8(1) pm] wie auch der  $\text{Fe1}-\text{Fe2}$ -Abstand [256.8(1) pm] sind als Einfachbindungen zu verstehen.

Als Vergleichssubstanzen bieten sich die analogen Komplexe **A**<sup>10)</sup> und **B**<sup>7b)</sup> an.



Hier zeigen sich merkliche Unterschiede zu **5a**. In **A** und **B** stimmen sowohl die  $\text{Fe1}-\text{Fe2}$ -Abstände [260.3(2) bzw. 262.3(2) pm], die  $\text{P1}, \text{P2}-\text{C}(\text{CO})$ -Bindungslängen [**A**: 188.4(9) pm, **B**: 187.5(9) und 187.8(9) pm] sowie der Winkel  $\text{P1}-\text{C}(\text{CO})-\text{P2}$  [ $84.4(4)$  bzw.  $84.6(6)^\circ$ ] gut überein. Demgegenüber ist der  $\text{Fe1}-\text{Fe2}$ -Abstand in **5a** mit 256.8(1) pm signifikant kürzer. Bedingt durch die unsymmetrische Substitution an beiden  $\text{P}$ -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  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \omega$  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)°] und P2–C7–O7 [133.9(4)°] sind verschieden groß. Der Winkel P1–C7–P2 in **5a** ist dagegen um 4° aufgeweitet.

Der Arenring in **5a** ist nicht planar, sondern zeigt eine Boot-Konformation. Diese Deformation wird wahrscheinlich durch Wechselwirkungen zwischen den Fe(CO)<sub>3</sub>-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° aus der Aren-Hauptebene herausgedrückt, was von einer erheblichen Deformation des Arengerüsts 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° beträgt.

Über ähnliche Deformationen von Arylsubstituenten in die Boot-Form wurde auch von anderer Seite berichtet<sup>19)</sup>.

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 N<sub>2</sub>-Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolut wasserfrei und N<sub>2</sub>-gesättigt. Die Komplexe **3a**, **3b** und **3c**<sup>9)</sup>, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub><sup>20)</sup>, (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>OsP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>21)</sup> und 2,4,6-*t*-Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub><sup>22)</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 597 und 283 B. – Sämtliche NMR-Spektren wurden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 22°C registriert. <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren: Varian XL 200. <sup>1</sup>H-NMR: 200 MHz, int. TMS-Standard; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: 50.309 MHz, int. TMS-Standard; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR: 80.984 MHz, ext. 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Standard. – Massenspektren (CI): Varian MAT 312. – Schmelzpunkte: Bestimmungsgrät Electrothermal der Firma Brand, unkorrigiert.

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

C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub> (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<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)(tetracarbonyleisen)-μ-[2-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphenyliden]-ruthenium (4b):* Analog **4a** wurde aus 1.52 g (2.53 mmol) **3b** und 1.64 g (5.06 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> 0.46 g (24%) rotes, mikrokristallines **4b** vom Schmp. 155°C (Zers.) erhalten. – IR (Nujol): 2049 cm<sup>–1</sup> sst, 2033 sst, 1990 sst, 1957 st, 1937 sst, 1919 sst [ν(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 (Cyclopentan): 2052 cm<sup>–1</sup> sst, 2036 st, 1990 st, 1973 m, 1950 m, 1928 m [ν(CO)]. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.39 (s, 9H, *p*-*t*-Bu), 1.58 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.76 (s, 18H, *o*-*t*-Bu), 7.65 (s, 2H, *m*-H-Aryl). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 10.03 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 31.33 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.56 [m, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 35.24 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 38.88 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 101.24 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 123.05 (d, J<sub>PC</sub> = 2.2 Hz), 151.01 (s), 152.83 (s, C-Aryl), 200.21 (s, br, RuCO), 214.90 (m, FeCO). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR: AB-Signal [δ<sub>A</sub> = 503.9 (P–Ru), δ<sub>B</sub> = 495.9 (P–C<sub>Ar</sub>), <sup>1</sup>J<sub>AB</sub> = 571.6 Hz].

C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>FeO<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Ru (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<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)(tetracarbonyleisen)-μ-[2-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphenyliden]-osmium (4c) und Hexacarbonyl-μ-[1-[dicarbonyl(η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)-osmio]-2-oxo-3-[2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl]-1,3-diphospha-1,3-propanediyl-P' → Fe<sup>2</sup>; P<sup>3</sup> → Fe<sup>1</sup>]-diseisen(Fe–Fe) (5c):* Zur Lösung von 0.64 g (1.15 mmol) (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>OsP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 15 ml THF werden bei –30°C 0.40 g (1.15 mmol) festes 2,4,6-*t*-Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub> 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) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> wird der Ansatz 4 h bei 20°C gerührt. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile i. Vak. wird der rotbraune Rückstand in 30 ml Cyclopentan 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<sup>–1</sup> st, 2020 st, 1976 st, 1952 m, 1935 st, 1918 st [ν(CO)], 1599 s, 1031 s, 878 s, 840 s, 725 s, 614 st. – IR (Cyclopentan): 2048 cm<sup>–1</sup> st, 2027 st, 1978 st, 1947 m, 1940 m, 1925 m [ν(CO)]. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.39 (s, 9H, *p*-*t*-Bu), 1.68 (d, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 0.8 Hz, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.77 (s, 18H, *o*-*t*-Bu), 7.66 (s, 2H, *m*-H-Aryl). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR: AB-Signal [δ<sub>A</sub> = 437.5 (P–Os), δ<sub>B</sub> = 491.8 (P–C<sub>Ar</sub>), <sup>1</sup>J<sub>AB</sub> = 553.3 Hz].

C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>FeO<sub>6</sub>OsP<sub>2</sub> (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 eingengt und auf –28°C gekühlt. Hierbei fällt gelbes **5c** aus, das abfiltriert und aus Cyclopentan bei –28°C umkristallisiert wird (0.07 g, 6%). – IR (Nujol): 2054 cm<sup>–1</sup> sst, 2025 sst, 1993 sst, 1972 sst, 1958 st, 1947 sst, 1036 st [ν(CO)<sub>term</sub>], 1685 sst [ν(CO)<sub>acyl</sub>], 1579 m, 1366 st, 1248 s, 1134 s, 1035 s, 882 s, 754 s, 730 s, 616 st, 594 st, 570 st. – IR (Cyclopentan): 2061 cm<sup>–1</sup> sst, 2033 st, 2013 sst, 1993 sst, 1976 sst, 1956 m, 1941 st [ν(CO)<sub>term</sub>], 1692 m [ν(CO)<sub>acyl</sub>]. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.18 (s, 9H, *p*-*t*-Bu), 1.68 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.72 (s, 18H, *o*-*t*-Bu), 7.35 (d, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 2.7 Hz, 2H, *m*-H-Aryl). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 9.58 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 30.81 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.98 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.67 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 39.52 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 99.69 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 123.06 (d, J<sub>PC</sub> = 9.0 Hz), 152.48 (d, J<sub>PC</sub> = 3.6 Hz), 158.47 (d, J<sub>PC</sub> = 5.3 Hz, C-Aryl), 179.02 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5.5 Hz, OsCO), 205.41 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 78.8; <sup>53.3</sup> Hz, P<sub>2</sub>CO), 214.28 (m, br., FeCO). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR: AB-Signal [δ<sub>A</sub> = 143.1 (P–Os), δ<sub>B</sub> = 159.8 (P–C<sub>Ar</sub>), <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 77.0 Hz].

C<sub>37</sub>H<sub>44</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>9</sub>OsP<sub>2</sub> (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- $\mu$ -[1-[dicarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-ferrio]-2-oxo-3-[2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl]-1,3-diphospha-1,3-propandiy]- $P^1 \rightarrow Fe^2$ ;  $P^3 \rightarrow Fe^1$ ]-dieisen(Fe-Fe) (**5a**): Weg 1: 1.54 g (2.13 mmol) **4a** werden mit 1.50 g (4.09 mmol)  $Fe_2(CO)_9$  96 h bei 22°C in 50 ml Toluol gerührt. Nach dem Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile wird das Filtrat zur Trockne eingengt 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 [ $\nu(CO)_{term}$ ], 1688 st [ $\nu(CO)_{acyl}$ ], 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 [ $\nu(CO)_{term}$ ], 1692 m [ $\nu(CO)_{acyl}$ ]. —  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 1.18 (s, 9H, *p*-*t*-Bu), 1.44 (s, 15H,  $C_5Me_5$ ), 1.72 (s, 18H, *o*-*t*-Bu), 7.35 (d,  $^4J_{PH}$  = 2.5 Hz, 2H, *m*-H-Aryl). —  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR:  $\delta$  = 9.42 [s,  $C_5(CH_3)_5$ ], 30.86 [s, *p*-C( $CH_3$ )<sub>3</sub>], 33.05 [s, *o*-C( $CH_3$ )<sub>3</sub>], 34.71 [s, *p*-C( $CH_3$ )<sub>3</sub>], 39.60 [s, *o*-C( $CH_3$ )<sub>3</sub>], 98.48 [s,  $C_5(CH_3)_5$ ], 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,  $P_2CO$ ), 211.99 (d,  $^2J_{PC}$  = 13.8 Hz,  $FeCO$ ), 214.36 (m,  $FeCO$ ). —  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: AB-Signal [ $\delta_A$  = 234.3 (P-Fe),  $\delta_B$  = 155.1 (P- $C_{Ar}$ ),  $^2J_{AB}$  = 66.0 Hz].

$C_{37}H_{44}Fe_3O_9P_2$  (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 rührt 0.95 g (1.72 mmol) **3a** und 3.76 g (10.32 mmol)  $Fe_2(CO)_9$  in 80 ml Toluol 24 h bei 20°C. Nach dem Abtrennen unlöslicher Bestandteile wird das Filtrat zur Trockne eingengt und aus dem Rückstand wie beschrieben 0.69 g (47%) **5a** isoliert.

Hexacarbonyl- $\mu$ -[1-[dicarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-ruthenio]-2-oxo-3-[2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl]-1,3-diphospha-1,3-propandiy]- $P^1 \rightarrow Fe^2$ ;  $P^3 \rightarrow Fe^1$ ]-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)  $Fe_2(CO)_9$  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 [ $\nu(CO)_{term}$ ], 1691 st [ $\nu(CO)_{acyl}$ ], 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 [ $\nu(CO)_{term}$ ], 1692 m [ $\nu(CO)_{acyl}$ ]. —  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 1.18 (s, 9H, *p*-*t*-Bu), 1.58 (d,  $^4J_{PH}$  = 1.6 Hz, 15H,  $C_5Me_5$ ), 1.71 (s, 18H, *o*-*t*-Bu), 7.35 (d,  $^4J_{PH}$  = 2.5 Hz, 2H, *m*-H-Aryl). —  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR:  $\delta$  = 9.48 [s,  $C_5(CH_3)_5$ ], 30.82 [s, *p*-C( $CH_3$ )<sub>3</sub>], 33.00 [s, *o*-C( $CH_3$ )<sub>3</sub>], 34.67 [s, *p*-C( $CH_3$ )<sub>3</sub>], 39.54 [s, *o*-C( $CH_3$ )<sub>3</sub>], 102.11 [s,  $C_5(CH_3)_5$ ], 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,  $FeCO$ ). —  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: AB-Signal [ $\delta_A$  = 202.7 (P-Ru),  $\delta_B$  = 157.5 (P- $C_{Ar}$ ),  $^2J_{AB}$  = 69.6 Hz].

#### Röntgenstrukturanalyse von **4a** und **5a**<sup>24)</sup>

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- $K_\alpha$ -Strahlung. Graphitmonochromator. Zelldimensionen für  $C_{34}H_{44}Fe_2O_6P_2$  (**4a**):  $a$  = 1032.5(5),  $b$  = 1268.8(9),  $c$  = 1457.3(8) pm,  $\alpha$  = 98.87(5)°,  $\beta$  = 100.77(4)°,  $\gamma$  = 98.66(5)°,  $V$  = 1.8212(18) · 10<sup>9</sup> pm<sup>3</sup> aus 25 Reflexen (13° ≤ 2 $\theta$  ≤ 20°). Triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z$  = 2,  $D_{ber.}$  = 1.31 g · cm<sup>-3</sup>,  $F_{000}$  = 752,  $\mu$  = 9.20 cm<sup>-1</sup>. Zelldimensionen für  $C_{37}H_{44}Fe_3O_9P_2$  (**5a**):  $a$  = 1255.1(4),  $b$  = 1440.8(5),  $c$  = 2272.3(6) pm,  $\beta$  = 98.75(2)°,  $V$  = 4.061(2) · 10<sup>9</sup> pm<sup>3</sup> aus 25 Reflexen (20° ≤ 2 $\theta$  ≤ 25°). Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z$  = 4,  $D_{ber.}$  = 1.41 g · cm<sup>-3</sup>,  $F_{000}$  = 1776,  $\mu$  = 11.8 cm<sup>-1</sup>. Datensammlung nach der  $\omega$ -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° ≤ 2 $\theta$  ≤ 50°), davon 3492 beobachtet [ $F_o \geq 7.5 \times \sigma(F)$ ]. Datensatz **5a**: 7167 unabhängige Intensitäten (3° ≤ 2 $\theta$  ≤ 50°), davon 5179 beobachtet [ $F_o \geq 3.5 \times \sigma(F)$ ]. Strukturlösung nach Direkten Methoden, Strukturverfeinerung nach Block-Kaskaden-Methoden und Darstellung mit SHELXTL-Programmsystem<sup>23)</sup> auf einem NOVA-3/12-Rechner (Data General).

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturparameter ( $pm^2 \times 10^{-1}$ ) 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 Besetzungsfaktor 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,  $w^{-1}$  =  $\sigma(F_o)^2 + 4 \cdot 10^{-4} F_o^2$ , maximale Restelektronendichte 1.05 e/Å<sup>3</sup> 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,  $R = 0.061$ ,  $R_w = 0.062$ ,  $w^{-1} = \sigma(F_o)^2 + 6.4 \cdot 10^{-4} F_o^2$ , maximale Restelektronendichte  $0.71 \text{ e}/\text{\AA}^3$  im Abstand von  $114 \text{ pm}$  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*-Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub>: 79074-00-3 /  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsP}(\text{SiMe}_3)_2$ : 106040-27-1

- <sup>1)</sup> VIII. Mitteilung: L. Weber, G. Meine, R. Boese, N. Augart, *Organometallics*, eingereicht.
- <sup>2)</sup> Röntgenstrukturanalyse.
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> A. H. Cowley, *Polyhedron* **3** (1984) 389, und zit. Lit. — <sup>3b)</sup> O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **97** (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 924, und zit. Lit.
- <sup>4)</sup> A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, T. C. Wright, *Organometallics* **3** (1984) 1044.
- <sup>5)</sup> J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1477.
- <sup>6)</sup> K. M. Flynn, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7750.
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Angew. Chem.* **95** (1983) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1984) 154. — <sup>7b)</sup> R. Lal De, D. Wolters, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 283.
- <sup>8)</sup> J. Borm, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1069.
- <sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> L. Weber, K. Reizig, *Angew. Chem.* **97** (1985) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 865. — <sup>9b)</sup> L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Organometallics* **6** (1987) 110.
- <sup>10)</sup> R. B. King, F.-J. Wu, N. D. Sadani, E. M. Holt, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4449.
- <sup>11)</sup> R. B. King, W.-K. Fu, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2384.
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> K. M. Flynn, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2085. — <sup>12b)</sup> K. M. Flynn, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7460. — <sup>12c)</sup> M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1495. — <sup>12d)</sup> 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. — <sup>12e)</sup> H. Lang, O. Orama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **291** (1985) 293.
- <sup>13)</sup> H. J. Becher, E. Langer, *Angew. Chem.* **85** (1973) 910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 842.
- <sup>14)</sup> R. Appel, W. Paulen, *Chem. Ber.* **116** (1983) 109.
- <sup>15)</sup> Siehe z. B. L. Weber, D. Bungardt, K. Reizig, R. Boese, R. Benn, *Chem. Ber.* **120** (1987) 451, und zit. Lit.
- <sup>16)</sup> W. H. Baur, *Acta Crystallogr., Teil B*, **28** (1972) 1456.
- <sup>17)</sup> E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* **94** (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 544.
- <sup>18)</sup> G. L. Simon, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2175.
- <sup>19)</sup> M. Yoshifuji, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1109, und zit. Lit.
- <sup>20)</sup> G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, S. 1827, Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- <sup>21)</sup> L. Weber, D. Bungardt, *J. Organomet. Chem.* **311** (1986) 269.
- <sup>22)</sup> K. Issleib, H. Schmidt, C. Werner, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **448** (1982) 75.
- <sup>23)</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXTL*, ein komplettes Programm zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Univ. Göttingen, 1981.
- <sup>24)</sup> 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]