

Enthalogenierung und regioselektive Phosphiniden-Fragmentierung unsymmetrisch substituierter Methylenbisphosphane $RXP - CH_2 - PR'X$ mit $Fe_2(CO)_9$

Stephan Adelt^a, Frank Bitterer^a, Jörg Fischer^a, Jürgen Rothe^a, Othmar Stelzer^{a*} und William S. Sheldrick^b

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-GH Wuppertal^a,
Gaußstraße 20, W-5600 Wuppertal 1

Lehrstuhl für Analytische Chemie, Ruhr-Universität Bochum^b,
Universitätsstraße, W-4630 Bochum 1

Eingegangen am 21. Januar 1992

Key Words: Methylenbisphosphanes / Clusters / Phosphinidene fragmentation / Regioselectivity / Phosphaalkene

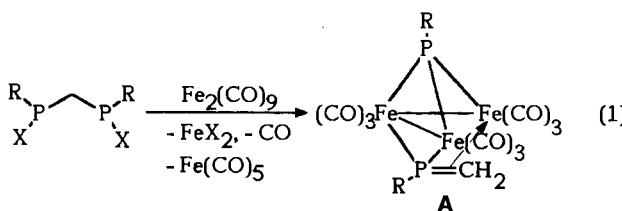
Dehalogenation and Regioselective Phosphinidene Fragmentation of Unsymmetrically Substituted Methylenbisphosphanes $RXP - CH_2 - PR'X$ with $Fe_2(CO)_9$

Reductive dehalogenation of the unsymmetrically substituted methylenbisphosphanes $RXP - CH_2 - PR'X$ [$X = Cl, Br; R = tBu, NEt_2; R' = 2,4,6-R_3C_6H_2$ ($R' = Me, tBu, NEt_2, 2,6-iPr_2C_6H_3O, 2,6,4-tBu_2MeC_6H_2O$)] with $Fe_2(CO)_9$ affords, depending on the reaction conditions employed, phosphido complexes [$\mu_2-(RP - CH_2 - PR')Fe_2(CO)_6$ (2) or phosphaalkene clusters ($\mu_3-PR'(\eta^2-PRCH_2)Fe_3(CO)_9$ (6) or $[(\mu_3-PR)(\eta^2-PR'CH_2)]Fe_3-$

$(CO)_9$ (7), respectively, by regioselective phosphinidene fragmentation of the $RP - CH_2 - PR'$ skeletons. The unstable cluster compounds $[\mu_3-(PR' - CH_2 - PR)]Fe_3(CO)_9$ (4) are formed as intermediate products. X-ray structural analysis of 6c ($R = tBu; R' = NEt_2$) reveals a flat butterfly ($\mu_3-PR)Fe_3$ structure bridged by the phosphaalkene ligand $tBuP = CH_2$ with a short $P = C$ distance [177.2(4) pm].

Funktionelle Methylenbisphosphane $R_{2-m}X_mP - CH_2 - PR_{2-n}$ ($m, n = 0 - 2; X = H, SiMe_3, Cl, Br; R = Alkyl, Aryl$) stellen Synthone großer Anwendungsbreite für den gezielten Aufbau neuartiger Ligandsysteme^[1,2] und $P - C - P$ -verbrückter Mehrkernkomplexe^[3] bzw. Cluster^[4] dar.

Bei den Umsetzungen $P - H$ - und P -halogenfunktioneller Derivate mit Übergangsmetallcarbonylen, wie $Fe_2(CO)_9$, $Fe_3(CO)_{12}$, $Ru_3(CO)_{12}$ u.a., kommt es bereits unter milden Bedingungen zum Bruch des $P - C - P$ -Gerüsts. Die Fragmente – Phosphinidene { PR }, Phosphaalkene { $R - P = CH_2$ }, sowie „nackte“ substituentenfreie P -Atome { P } – werden durch Integration in die sich bildenden Clusterverbände stabilisiert^[4-6a]. So führt etwa die Enthalogenierung der symmetrisch substituierten Methylenbisphosphane $XRP - CH_2 - PRX$ ($X = Cl, Br$) mit $Fe_2(CO)_9$ unter $P - C$ -Bindungsbruch zu den Phosphaalkenclustern des Typs A (Gl. 1)^[6a].

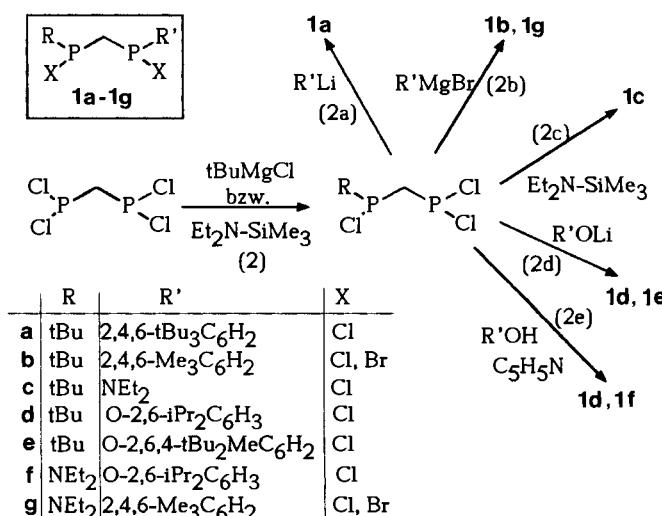


Zur Klärung der Frage, welche Substituenten R die Bildung der Phosphinidene { RP } bzw. Phosphaalkene $RP = CH_2$ bei der Fragmentierung des $P - C - P$ -Skeletts der Halogenphosphane $RXP - CH_2 - PRX$ entsprechend Gl. (1) begünstigen, wurde die Reaktion an unsymmetrisch substituierten Derivaten $RXP - CH_2 - PR'X$ untersucht.

Reduktive Enthalogenierung der unsymmetrisch substituierten Methylenbisphosphane $RXP - CH_2 - PR'X$

Für die Synthese der unsymmetrisch disubstituierten Methylenbisphosphane $RXP - CH_2 - PR'X$ (1a–g) boten sich $(NEt_2)ClP - CH_2 - PCl_2$ bzw. $(tBu)ClP - CH_2 - PCl_2$ als Ausgangssubstanzen an, die durch Reaktion von $Cl_2P - CH_2 - PCl_2$ ^[7,8] mit $tBuMgCl$ bei $-100^\circ C$ bzw. $Et_2N - SiMe_3$ bei $-60^\circ C$ in guten bis befriedigenden Ausbeuten zugänglich sind (Gl. 2, Schema 1). Das Rohprodukt der Umsetzung von $Et_2N - SiMe_3$ mit $Cl_2P - CH_2 - PCl_2$ enthält 2–3% des symmetrisch substituierten Derivats $(NEt_2)ClP - CH_2 -$

Schema 1



PCl(NEt₂). Beim Versuch, (Et₂N)ClP—CH₂—PCl₂ durch Destillation im Vakuum in reiner Form darzustellen, bildeten sich unter Liganden austausch (NEt₂)ClP—CH₂—PCl(NEt₂) und Cl₂P—CH₂—PCl₂ in zunehmender Menge. Die Einführung der Substituenten R' gelingt durch Umsetzung der Monosubstitutionsprodukte RCIP—CH₂—PCl₂ mit Organolithiumverbindungen R'Li (**1a**), Grignardverbindungen R'MgX (**1b, g**) bzw. NEt₂—SiMe₃ (**1c**) oder Phenolen bzw. Phenolaten (**1d, e, f**) (Gl. 2a—e, Schema 1). Von den nach dieser Methode dargestellten unsymmetrisch substituierten Methylenbisphosphanen wurde **1a** in analytisch reiner Form isoliert. **1c—f** fielen in ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch reiner Form an und wurden durch Vergleich

Tab. 1. ³¹P{¹H}-NMR-Daten der Verbindungen **1—7**; chemische Verschiebungen rel. zu 85proz. H₃PO₄, Kopplungskonstanten in Hz

	δ P(R) P(A)	δ P(R') P(X)	2 J(PP)
1a	113.3 ^[a,c] 112.1	72.3 69.8	205.1 166.7
1b	116—105 ^[b,d]	64—86	
1c	108.8 ^[a,f] 109.9	135.0 132.3	82.2 155.9
1d	106.3 ^[a,f] 104.5	197.4 196.3	74.1 111.9
1e	108.5 ^[a,c] 108.0	199.5 198.2	74.8 112.2
1f	128.4 ^[a,f] 127.6	195.3 194.4	84.9 75.6
1g	129—140 ^[b,d]	61—85	
2a	118.2 ^[g]	39.4	217.0
2b	121.5 ^[h]	36.1	228.7
2c	114.2 ^[h]	143.2	220.5
2e	112.2 ^[h]	211.7	191.3
2f	149.7 ^[h]	226.8	164.5
2g	147.3 ^[h]	37.3	228.3
4a	195.4 ^[f]	94.2	≤2
4b	198.5 ^[i]	105.0	≤1
4c	162.4 ^[e]	177.7	5.4
4e	203.1 ^[h]	240.5	26.1
4f	217.2 ^[e]	250.1	36.4
6b	194.4 ^[h]	440.0	39.7
6c	171.8 ^[h]	529.1	18.8
6d	171.5 ^[f] 173.6 ^[e]	603.2 603.3	5.5 5.3
6f	191.9 ^[h]	600.0	39.5
6g	208.5 ^[h]	421.6	9.0
7f	513.6 ^[h]	237.6	23.6
7g	529.9 ^[h]	108.1	4.5

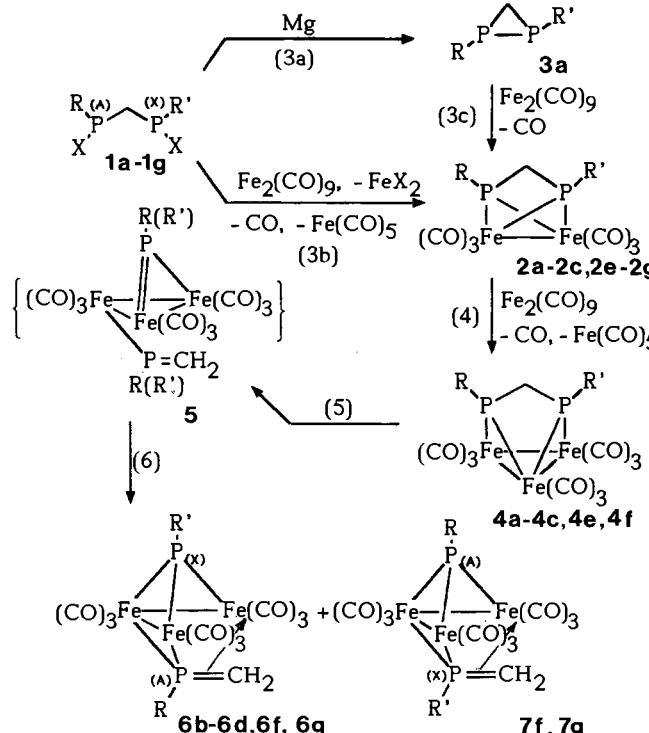
^[a] Diastereomere. — ^[b] Cl/Br-Austausch. — ^[c] THF/n-Hexan (6:1). — ^[d] THF/Et₂O (1:1). — ^[e] Toluol. — ^[f] Petrolether (40—60°C). — ^[g] CD₂Cl₂. — ^[h] CH₂Cl₂. — ^[i] [D₈]Toluol.

ihrer δ P-Werte untereinander und mit denen der entsprechenden symmetrisch substituierten Derivate R(Cl)P—CH₂—P(Cl)R [R = tBu (111.4, 110.4), 2,4,6-tBu₃C₆H₂ (65.9, 68.1), 2,6-iPr₂C₆H₃O (193.0, 191.9), 2,6,4-tBu₂MeC₆H₂O (193.7, 192.3), NEt₂ (130.8, 128.9)]^[6,9] sowie R(Br)P—CH₂—P(Br)R [R = 2,4,6-Me₃C₆H₂ (54.5, 53.3)]^[6,9] identifiziert (Tab. 1). **1c—f** wurden ohne weitere Reinigung in die Umsetzung mit Fe₂(CO)₉ (Gl. 3b) eingesetzt.

Die Verbindungen des Typs **1** besitzen zwei unterschiedliche, asymmetrisch substituierte P-Atome [P(A), P(X)] und liegen daher als Gemisch von *erythro*- und *threo*-Isomeren vor. In den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **1a, c—f** werden dementsprechend jeweils die Vierlinienmuster zweier AX-Spinsysteme beobachtet (Tab. 1). Die Zuordnung der ³¹P{¹H}-NMR-Signale gelingt durch Vergleich mit den δ P-Werten der entsprechenden symmetrisch substituierten Derivate (R,R)ClP—CH₂—P(R,R')Cl^[6,9].

Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **1a** weist erwartungsgemäß für alle C-Atome (mit Ausnahme der *p*-ständigen *tert*-Butylgruppen des 2,4,6-tBu₃C₆H₂-Substituenten) jeweils zwei Resonanzen mit Dublett- bzw. Quartettfeinstruktur auf (Tab. 2).

Schema 2



	R	R'	X
a	tBu	2,4,6-tBu ₃ C ₆ H ₂	Cl
b	tBu	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	Cl, Br
c	tBu	NEt ₂	Cl
d	tBu	O-2,6-iPr ₂ C ₆ H ₃	Cl
e	tBu	O-2,6,4-tBu ₂ MeC ₆ H ₂	Cl
f	NEt ₂	O-2,6-iPr ₂ C ₆ H ₃	Cl
g	NEt ₂	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	Cl, Br

Tab. 2. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Daten von **1a**, **2a, b**, **6c, d**; chemische Verschiebungen $\delta(^{13}C)$ relativ zu Tetramethylsilan; Kopplungskonstanten in Hz

	δ_C [a]	nJ (PC)		δ_C [a]	nJ (PC)		
1a ^[b,c]	CH ₂	39.0 dd 41.4 dd	51.0 (¹ J); 47.6 (¹ J) 50.0 (¹ J); 48.6 (¹ J)	2b ^[b]	CH ₂	67.7 dd	9.2 (¹ J); 9.4 (¹ J)
PRX, CH ₃		24.5 d 24.7 d	10.3 (² J) 10.0 (² J)		PR, CH ₃	27.1 dd	5.5 (² J); 1.6 (⁴ J)
C		32.8 dd 33.1 dd	33.1 (¹ J); 9.4 (³ J) 32.1 (¹ J); 11.5 (³ J)		C	37.0 dd	14.4 (¹ J); 9.1 (³ J)
PR'X, CH ₃		33.8 d ^[d] 33.9 d ^[d] 30.6 s ^[e]	5.4 (⁴ J) 5.6 (⁴ J)		PR', CH ₃	24.1 d ^[d]	9.7 (³ J)
C		39.1 d ^[d] 39.3 d ^[d] 34.6 s ^[e]	6.5 (³ J) 6.0 (³ J)			20.5 d ^[e]	1.4 (⁵ J)
C(1)		135.0 dd ^[f] 136.4 dd	77.2 (¹ J); 7.7 (³ J) 73.6 (¹ J); 4.3 (³ J)		C(2) ^[g]	142.4 d ^[f]	9.0 (² J)
C(2)		158.9 d 159.2 dd	19.2 (² J) 18.1 (² J); 1.4 (⁴ J)		C(3)	129.7 d	8.0 (³ J)
C(3)		122.9 d 123.3 d	8.3 (³ J) 7.9 (³ J)		C(4)	141.7 d	2.8 (⁴ J)
C(4)		152.6 d 152.7 d	2.6 (⁴ J) 2.5 (⁴ J)	6c ^[h]	CO	213.0 s	
2a ^[b]	CH ₂	73.7 dd	8.9 (¹ J); 5.8 (¹ J)		P=CH ₂	1.6 ^[i]	
PR, CH ₃		27.5 dd	5.4 (² J); 1.8 (⁴ J)		PR, CH ₃	27.9 d	3.7 (² J)
C		36.8 dd	16.2 (¹ J); 7.5 (³ J)		C	40.8 dd	9.2 (¹ J); 4.5 (³ J)
PR', CH ₃		32.7 s ^[d] 30.1 s ^[e]			PR', CH ₃	12.8 d	3.0 (³ J)
C		39.8 d ^[d] 34.0 d ^[e]	3.7 (³ J) 1.7 (⁵ J)		CH ₂	49.2 s	
C(1)		122.7 dd ^[f]	15.8 (¹ J); 4.7 (³ J)	6d ^[b]	CO	207-213 m	
C(2)		158.0 d	6.4 (² J)		P=CH ₂	4.9 s ^[i]	
C(3)		122.5 d	12.6 (³ J)		PR, CH ₃	27.7 d	3.9 (² J)
C(4)		151.6 d	5.1 (⁴ J)		C	41.4 dd	8.9 (¹ J); 5.8 (³ J)
CO		215.5-211.2 m			PR', CH ₃	20.9 s ^[d] 21.2 s ^[d] 22.5 s ^[d] 23.1 s ^[d]	
					CH	27.3 s ^[d] 30.6 s ^[d]	
					C(1)	154.2 d ^[f]	14.0 (² J)
					C(2)	123.7 d	2.0 (³ J)
					C(3)	125.4 d	2.0 (⁴ J)
					C(4)	137.9 s	
					CO	205-213 m	

^[a] s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, m = Multiplett. — ^[b] Lösungsmittel CD_2Cl_2 . — ^[c] Isomerengemisch (*erythro/threo*). — ^[d] *t*Bu, *i*Pr bzw. Me in *o*-Position. — ^[e] *t*Bu bzw. Me in *p*-Position. — ^[f] Numerierung der C-Atome im aromatischen Ring. — ^[g] Resonanz für C-1 konnte nicht zugeordnet werden. — ^[h] Lösungsmittel $CDCl_3$. — ^[i] Zuordnung unsicher.

Die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Rohprodukte der Umsetzungen von $(tBu)ClP - CH_2 - PCl_2$ bzw. $(Et_2N)ClP - CH_2 - PCl_2$ mit $2,4,6\text{-Me}_3C_6H_2MgBr$ (**1b**, **1g**) sind außerordentlich linienreich. Dies deutet darauf hin, daß durch Cl, Br -Austausch ein Gemisch der Halogenderivate $R(Cl,Br)P - CH_2 - PR'(Cl,Br)$ ($R = tBu, NEt_2; R' = 2,4,6\text{-Me}_3C_6H_2$), die jeweils in Form von zwei Diastereomeren vorliegen können, gebildet wurde. Darüberhinaus ist zu berücksichtigen, daß das für die Synthese von **1g** eingesetzte $(NEt_2)ClP - CH_2 - PCl_2$ eine ausgesprochene Tendenz zum Ligandenaustausch aufweist.

Mit drei Äquivalenten $Fe_2(CO)_9$ reagieren die Phosphane $R(X)P - CH_2 - P(X)R'$ (**1**) glatt unter Bildung der Phosphidokomplexe des Typs **2** (Gl. 3b, Schema 2). Diese zeigen, wie ihre symmetrisch substituierten Analoga^[6b], im CO-Valenzschwingungsbereich des IR-Spektrums fünf intensive Banden (Tab. 3). Im Falle von **2b** bzw. **2c** tritt eine Schulter

bei 2051 bzw. eine zusätzliche Bande geringer Intensität bei 2039 cm^{-1} auf. Die Umsetzung von **1e** mit $Fe_2(CO)_9$ liefert bereits unter milden Bedingungen in erheblichem Umfang die Clusterverbindung **4e**.

Während die Enthalogenierung der zweifach aromatisch substituierten Methylenbisphosphane $XRP - CH_2 - PR'$ ($X = Cl, Br; R = 2,4,6\text{-R''}_3C_6H_2; R'' = Me, iPr, tBu$) mit $Fe_2(CO)_9$ zu Diphosphiranen bzw. ihren Komplexen führt^[6b], wird bei der analogen Reaktion der aliphatisch-aromatischen Derivate $XR'P - CH_2 - PR'$ (**1a** bzw. **1b**) die Bildung unsymmetrischer Diphosphiransysteme $RP - P(R') - CH_2$ nicht beobachtet. Das stabile aliphatisch- aromatisch substituierte Diphosphiran **3a** [$\delta P(R) = -179.4$, $\delta P(R') = -135.5$, $^1J(P) = 164.4\text{ Hz}$] konnte jedoch durch reduktive Enthalogenierung von **1a** mit Magnesium entsprechend Gl. (3a) in befriedigenden Ausbeuten dargestellt werden. Es bildet mit $Fe_2(CO)_9$ unter oxidativer Addition

Tab. 3. CO-Valenzschwingungsfrequenzen der Komplexe **2a–c, e, 4e, 6b–d, f** in cm^{-1} ^[a]

	2052 (s)	2008 (s)	1988 (s)	1960 (s)	1950 (s)	
2b	2053 (s)	2051 (sh)	2011 (s)	1989 (s)	1964 (s)	1954 (m)
2c	2050 (m)	2039 (w)	2008 (s)	1985 (s)	1962 (s)	1951 (m)
2e	2042 (s)	2019 (s)	2005 (s)	1989 (m)	1984 (m)	
4e	2064 (m)	2058 (m)	2014 (s)	2008 (s)	1993 (s)	1969 (m) 1958 (w)
6b	2069 (w)	2039 (s)	2014 (s)	2000 (s)	1983 (s)	1979 (m) 1960 (w)
6c	2065 (w)	2033 (s)	2014 (s)	2000 (s)	1985 (m)	1977 (s) 1962 (sh)
6d	2072 (m)	2038 (s)	2015 (s)	2005 (s)	1999 (sh)	1980 (s) 1959 (sh)
6f ^[b]	2074 (m)	2048 (sh)	2039 (s)	2015 (s)	2006 (sh)	1976 (s) 1945 (s)
						1941 (s)

^[a] w = schwach, m = mittel, s = stark, sh = Schulter. — ^[b] Als Gemisch mit **7f** vorliegend.

der P–P-Bindung an Fe(0) den Zweikernkomplex **2a** (Gl. 3c)^[9].

Die δ P-Werte von P(A) bzw. P(X) in den Komplexen **2a–c, e–g** unterscheiden sich nur wenig von denen der entsprechenden symmetrisch substituierten Derivate [R' = R = tBu (112.5), 2,4,6-tBu₃C₆H₂ (36.5), NEt₂ (151.7), 2,6,4-tBu₂MeC₆H₂O (231.3)]^[6,9]. **2a–c** sowie **2e–g** weisen ungewöhnlich hohe Werte [228.7 (**2b**) – 164.6 Hz (**2f**)] für die Kopplungskonstanten $^2J[\text{P(A),P(X)}]$ auf, die, mit Ausnahme von **2f**, deutlich über dem Betrag von $^1J[\text{P(A),P(X)}]$ in **3a** (164.4 Hz) mit einer P–P-Bindung liegen.

Bei der Umsetzung der Halogenphosphane **1b–d, f** und **g** mit überschüssigem Fe₂(CO)₉ kommt es bei erhöhter Temperatur zum Bruch des P–C–P–Gerüsts unter Bildung der Phosphaalken-Cluster des Typs **6** bzw. **7** (Gl. 4–6). Als Zwischenprodukte treten die intensiv grünen μ_3 -(RP–CH₂–PR')-verbrückten Cluster **4** im Gleichgewicht mit den Phosphidokomplexen **2** auf (Gl. 4), die im Falle von **2a–c** und **e** isoliert wurden. Beim Versuch, die Clusterverbindungen des Typs **4** durch präparative Schichtchromatographie aus dem Reaktionsgemisch abzutrennen, erfolgte Zersetzung an der Oberfläche des Trägermaterials unter Rückbildung der entsprechenden Phosphidokomplexe. Lediglich **4e** konnte in analytisch reiner Form erhalten werden. Durch Vergleich

der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten untereinander und mit denen der entsprechenden symmetrisch substituierten Cluster [μ_3 -(RP–CH₂–PR)Fe₃(CO)₉ [R = 2,4,6-Me₃C₆H₂ (132.7), NEt₂ (203.1), 2,6-iPr₂C₆H₃O (269.0)] bzw. [$(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RP=CH}_2)$]Fe₃(CO)₉ [R ($\mu_3\text{-PR}$; $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RPCH}_2$) = 2,4,6-Me₃C₆H₂ (440.4; 114.1), NEt₂ (521.9; 194.6), 2,6-iPr₂C₆H₃O (592.4; 234.3)]]^[6,9]] konnten die Resonanzsignale P(A) und P(X) sowie die Strukturen von **4** bzw. **6** und **7** jedoch eindeutig zugeordnet werden (Tab. 1).

Die H-Atome der CH₂-Brücken in den Clustern **4** und **6** bzw. **7** sind chemisch nicht äquivalent (Tab. 4). Sie repräsentieren im ^1H -NMR-Spektrum den AB-Teil von ABXY-Spinsystemen (A, B = ^1H ; X, Y = ^{31}P). Die aus der Analyse und Simulation der ^1H -NMR-Spektren von **4e** und **6d** (siehe Abb. 1, 2) erhaltenen chemischen Verschiebungen δ H und die Kopplungskonstanten $^2J(\text{HH})$ und $^3J(\text{PH})$ ($n = 2, 3$) sind in Tab. 4 aufgeführt.

Die Fragmentierung der P–C–P–Gerüste bei Bildung der Phosphaalkencluster des Typs **6** verläuft im Falle von **1b–d** regioselektiv. Aus dem RP–CH₂–PR'-Verband der Cluster **4** wird das energieärmere Phosphiniden (PR') eliminiert, das Substituenten mit freien Elektronenpaaren oder π -Systemen trägt (**6b–d**; R' = NEt₂, 2,6-iPr₂C₆H₃O, 2,4,6-Me₃C₆H₂) (Gl. 5, 6). Nach Ab-initio-Berechnungen von

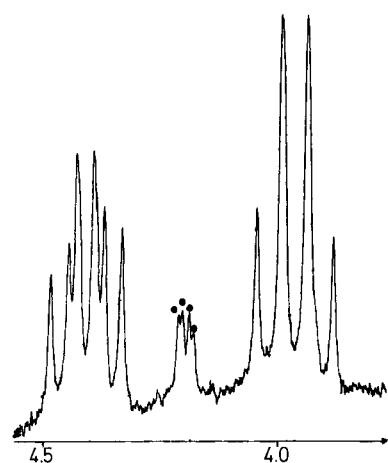


Abb. 1. 250-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **4e** (CH₂-Brücke) (• = Verunreinigung **2e**), 8-Skala

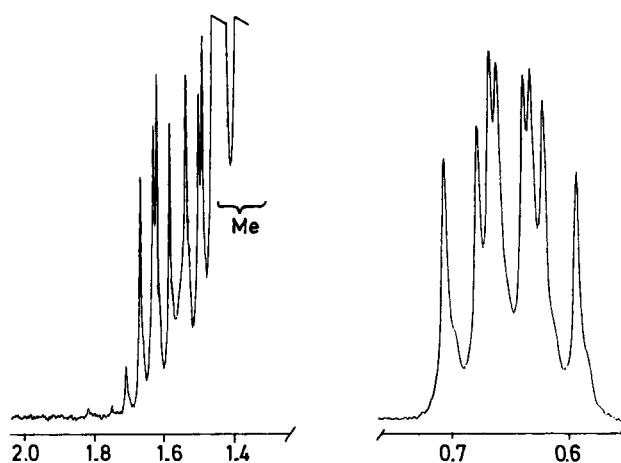


Abb. 2. 250-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **6d** (CH₂-Einheit) (Me = Signale der Me-Gruppen der iPr-Reste), 8-Skala

Tab. 4. 1H -NMR-Daten der Verbindungen **1a**, **2a–c**, **e**, **4e**, **6c** und **d**

		δ_H [a]	$\eta_J(PH)$ [a]
1a ^[b]	CH ₂	2.6 m	
	PRX, CH ₃	1.0 d	13.5 (³ J)
		1.1 dd	13.5 (³ J)
PR'X, CH₃	1.4 s; 1.3 s ^[c]		0.4 (⁵ J)
		1.6 s ^[d]	
	R'	7.4 d; 7.45 d	2.3 (⁴ J) 2.4 (⁴ J)
2a ^[b]	CH ₂	5.0 dd	12.7 (² J) 11.7 (² J)
	PR, CH ₃	1.3 d	19.1 (³ J)
	PR', CH ₃	1.6 s ^[c]	
		1.2 s ^[d]	
2b ^[b]	R'	7.7 d	2.8 (⁴ J)
	CH ₂	4.5 dd	14.0 (² J) 11.8 (² J)
	PR, CH ₃	1.3 d	19.2 (³ J)
2c ^[b]	PR', CH ₃	2.7 s ^[c]	
		2.3 s ^[d]	
	R'	6.95 d	3.5 (⁴ J)
2e ^[b]	CH ₂	4.65 dd	15.7 (² J) 11.5 (² J)
	PR, CH ₃	1.3 d	19.3 (³ J)
	PR', CH ₃	1.1 t	6.9 [³ J(HH)]
4e ^[b]	CH ₂	3.0 m	13.3 (³ J) 6.9 [³ J(HH)]
	PR, CH ₃	4.9 dd	17.2 (² J) 10.5 (² J)
	PR', CH ₃	1.3 d	18.7 (³ J)
		1.6 s ^[c]	
		2.2 s ^[d]	
6c ^[f]	R'	7.0 s	
	CH ₂	[e]	
	PR, CH ₃	1.3 d	20.4 (³ J)
6d	PR', CH ₃	1.5 s; 1.6 s ^[c]	
		2.3 s ^[d]	
	R'	7.1 s; 7.3 s	
6d	P=CH ₂	[g]	
	PR, CH ₃	1.45 d	16.2 (³ J)
	PR', CH ₃	1.3 t	7.0 [³ J(HH)]
6d	CH ₂	3.75 m	
	P=CH ₂	[e]	
	PR, CH ₃	1.4 d	16.6 (³ J)
6d	PR', CH ₃	1.3 ^[h]	
	CH	3.5 ^[h]	
	R'	7.2 s	

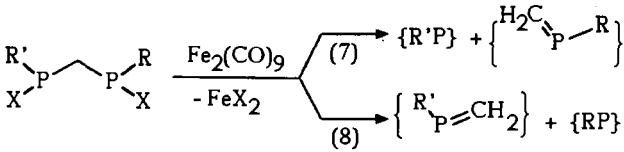
^[a] s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, m = Multiplett.^[b] Lösungsmittel CD_2Cl_2 , ^[c] *t*Bu, *i*Pr, Me in *o*-Position. ^[d] *t*Bu, *i*Pr, Me in *p*-Position. ^[e] AB-Teil von ABXY-Spinsystemen (siehe Text); **4e**: $\delta H(A) = 3.96$, $\delta H(B) = 4.41$, $^2J[P(X),H(A)] = 13.6$, $^2J[P(Y),H(A)] = 13.5$, $^2J[P(X),H(B)] = 9.3$, $^2J[P(Y),H(B)] = 15.0$, $^2J[H(A),H(B)] = 14.1$, $^2J[P(X),P(Y)] = 26.1$ Hz; **6d**: $\delta H(A) = 0.65$, $\delta H(B) = 1.60$, $^2J[P(X),H(A)] = 7.2$, $^3J[P(Y),H(A)] = 10.0$, $^2J[P(X),H(B)] = 9.1$, $^3J[P(Y),H(B)] = 31.7$, $^2J[H(A),H(B)] = 11.5$ Hz. ^[f] Lösungsmittel $CDCl_3$. ^[g] Teilweise Koinzidenz mit Signalen der *t*Bu- bzw. NCH_2CH_3 -Gruppen. ^[h] Verbreiterter Signal.

Trinquier^[10a] wird der planare Singulettzustand des Aminophosphinidens H_2N-P durch die π -Delokalisierung des freien Elektronenpaares der NH_2 -Gruppe in leere Orbitale am Phosphor stabilisiert. Dies trifft, wie EHT-Rechnungen^[10b] an der Modellverbindung $[(CO)_5W]_2P-NH_2$ zeigen, wohl auch auf μ_2 -Komplexe des Aminophosphinidens zu.

Im Gegensatz zu der Fragmentierung des $P-C-P$ -Gefüsts in **1b–d** verläuft die Phosphinidenfragmentierung von

1f und **1g** weniger selektiv. Deren Umsetzung mit $Fe_2(CO)_9$ liefert **6f** und **7f** bzw. **6g** und **7g** im Verhältnis 8:1 bzw. 5:1 als Hauptprodukte. Daneben erhält man in geringer Menge die symmetrisch substituierten Phosphaalkencluster $[(\mu_3-PNEt_2)(\eta^2,\mu_3-P(NEt_2)CH_2)]Fe_3(CO)_9$ [$\delta P = 521.9$, 194.6; $^2J(PP) = 18.8$ Hz] bzw. $[(\mu_3-PR)(\eta^2,\mu_3-PR'CH_2)]Fe_3(CO)_9$ [$R' = 2,6-iPr_2C_6H_3O$ (592.4, 234.3, $^2J(PP) = 36.4$ Hz), 2,4,6- $Me_3C_6H_2$ (440.4, 114.1, $^2J(PP) = 44.5$ Hz)]^[6a,9], die sich von den im eingesetzten **1f** bzw. **1g** vorhandenen Verunreinigungen $RCIP-CH_2-PRCl$ bzw. $R'ClP-CH_2-PR'Cl$ ($R = NEt_2$; $R' = 2,6-iPr_2C_6H_3O$ bzw. 2,4,6- $Me_3C_6H_2$) ableiten.

Da beide Substituenten (R und R') in **1f** bzw. **1g** zur mesomeren Stabilisierung des Phosphinidens (PR bzw. PR') beitragen können, wird die bevorzugte Richtung der Fragmentierung nach Gl. (7) bzw. (8) hier wohl durch sterische Faktoren bestimmt. Sperrige Reste, wie 2,6-*i*Pr₂C₆H₃O oder 2,4,6- $Me_3C_6H_2$ werden offensichtlich bevorzugt am Phosphiniden-P-Atom gebunden, wie die relativen Anteiligkeiten, in der die Isomeren **6f/7f** bzw. **6g/7g** gebildet werden, zeigen.



Bei der Bewertung des Isomerenverhältnisses **6f/7f** ist jedoch zu berücksichtigen, daß der Einfluß von Liganden-Austauschprozessen (R'/NEt_2) zwischen μ_3 -Phosphiniden- und Phosphaalken-Einheit auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht sicher ausgeschlossen werden kann.

Wie im Falle der symmetrisch substituierten Methylenbisphosphanen $RXP-CH_2-PRX$ ($X = Cl, Br$)^[9] wird die Metall-assistierte Phosphinidenfragmentierung unter Bildung von Phosphaalken-Clustern durch sehr sperrige Substituenten, wie 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂ und 2,6,4-*t*Bu₂MeC₆H₂O, unterdrückt. So erhält man bei der Umsetzung von **1a** bzw. **1e** mit überschüssigem $Fe_2(CO)_9$ zwar rasch Phosphidokomplexe des Typs **2**, die Bildung der Cluster des Typs **6** bzw. **7** wird jedoch auch bei erhöhter Temperatur nicht beobachtet.

Röntgenstrukturanalyse von **6c**

Zur Klärung der Struktur der durch die reduzierende Phosphinidenfragmentierung unsymmetrisch substituierter Methylenbisphosphanen $RXP-CH_2-PR'X$ erhaltenen Phosphaalken-Cluster wurde an **6c** als repräsentativem Beispiel eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 3) durchgeführt.

Die drei Eisenatome Fe(1), Fe(2) und Fe(3) sowie das P-Atom P(1) der μ_3 -P(NEt₂)-Gruppierung in **6c** bilden eine flache, verzerrte Schmetterlingsstruktur [Fe(1)–Fe(2) 275.0(1), Fe(1)–Fe(3) 269.8(1), Fe(1)–P(1) 225.3(1), Fe(2)–P(1) 219.4(1) pm]. Der Dihedralwinkel [Fe(1)–Fe(2)–P(1)] – [Fe(1)–Fe(3)–P(1)] beträgt 126.7°. Die offene Fläche des Fe₃P-Gerüsts wird von der *t*Bu–P–CH₂-Brücke überspannt, die als η^2,μ_3 -Vierelektronendonator fungiert [Fe(1)–P(2) 225.1(1), Fe(3)–P(2) 222.5(1), Fe(2)–C(2)

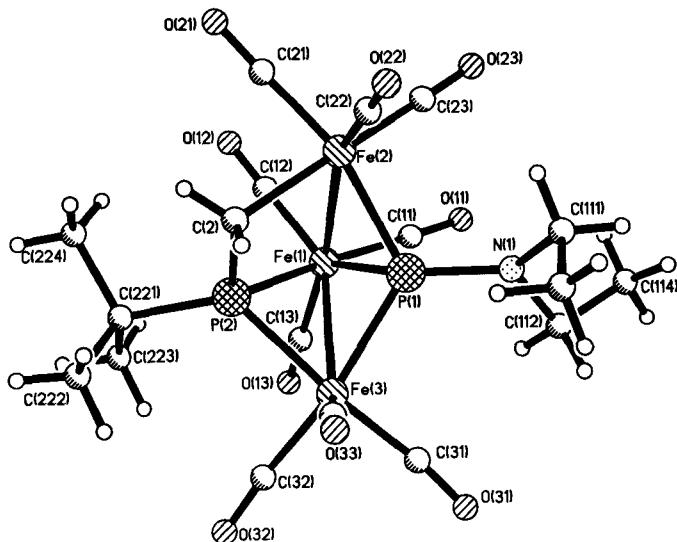


Abb. 3. Molekülstruktur von **6c**; Bindungsängen [pm]: Fe(1)–Fe(2) 275.0(1), Fe(1)–Fe(3) 269.8(1), Fe(1)–P(1) 225.3(1), Fe(1)–P(2) 225.1(1), Fe(2)–P(1) 219.4(1), Fe(3)–P(1) 222.6(1), Fe(3)–P(2) 222.5(1), Fe(2)–C(2) 208.4(5), P(1)–N(1) 166.6(3), P(2)–C(2) 177.2(4); Bindungswinkel [$^\circ$]: Fe(2)–Fe(1)–Fe(3) 89.0(1), Fe(1)–P(1)–Fe(3) 74.1(1), Fe(1)–P(1)–Fe(2) 76.4(1), Fe(2)–P(1)–Fe(3) 119.5(1), Fe(1)–P(2)–Fe(3) 74.1(1), Fe(3)–P(2)–C(2) 111.4(2), Fe(1)–P(2)–C(2) 108.9(2), Fe(2)–C(2)–P(2) 96.7(2), C(2)–P(2)–C(221) 108.8(2)

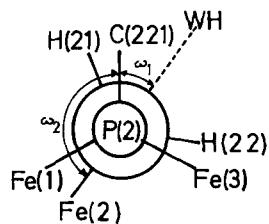
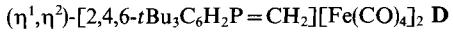
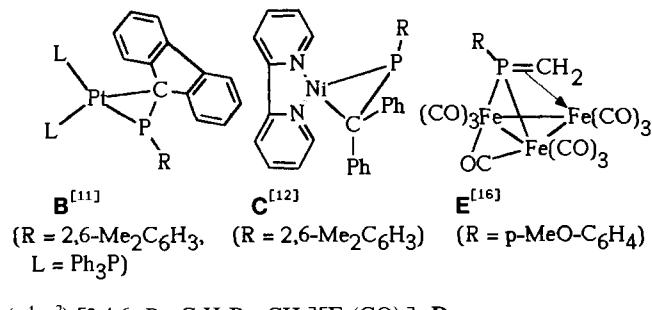


Abb. 4. Newman-Projektion längs der Bindung P(2)–C(2) von **6c** ($\omega_1 = 38.3$, $\omega_2 = -139.9^\circ$); WH = Winkelhalbierende der CH₂-Gruppe

208.4(5) pm]. Die Einbindung des Phosphaalkenliganden *t*BuP=CH₂ in den Clusterverband von **6c** erfordert eine Verdrillung der beiden Molekülhälften *t*Bu–P und CH₂ um die P=C-Achse (Abb. 4). Ihr Ausmaß lässt sich durch den Dihedralwinkel ω_1 zwischen der durch C(221)–P(2) und C(2) aufgespannten Ebene und der Winkelhalbierenden der CH₂-Gruppierung (38.3°) bzw. dem Torsionswinkel ω_2 [C(221)–P(2)–C(2)–Fe(2)] (-139.9°) beschreiben. Die η^2 -Koordination des Phosphaalkens ist zudem mit einer „Pyramidalisierung“ der olefinischen =CH₂-Gruppierung verbunden [H(21)–C(2)–H(22) 107(1) $^\circ$]. Entsprechendes gilt auch für die CR₂-Gruppen der Phosphaalkenliganden in **B**^[11] und **C**^[12]. Die Änderung der Geometrie der heteroolefinischen Systeme bei η^2 -Komplexbildung lässt sich durch eine Änderung der Hybridisierung der P- bzw. C-Atome von sp² nach sp³ beschreiben.

Mit 177.2(4) pm liegt der Abstand P(2)–C(2) zwischen den für P–C-Einfach- (183–184 pm)^[13] und P=C-Doppelbindungen (167–172 pm)^[14] in Phosphaalkenen gefundenen Werten und ist mit dem in η^1 , η^2 -Phosphaalkenkom-

plexen, z.B. **D** [173.7(6) pm]^[15] oder η^2 , μ_3 -Phosphaalken-Clustern **E** [176(1) pm]^[16] gut vergleichbar.



Der Abstand Fe(2)–CH₂ [Fe(2)–C(2) 208.4(5) pm] im stark verzerrten, nahezu planaren P(2)–C(2)–Fe(2)–Fe(1)-Vierringssystem von **6c** [Abweichungen von der besten Ebene Fe(1)–1.7, Fe(2) 1.8, C(2)–2.7, P(2) 2.7 pm] mit dem kleinen endocyclischen Winkel an C(2) [P(2)–C(2)–Fe(2) 96.7(2) $^\circ$] liegt in dem für Fe–C-Bindungen typischen Bereich^[17] und ist mit der entsprechenden Fe–C-Bindungs-länge in **E**^[16] vergleichbar.

Der Abstand P(1)–N(1) [166.6(3) pm] der μ_3 -Phosphinidenbrücke P–N_{Et₂} von **6c** ist im Vergleich zu den für P–N-Einfachbindungen typischen Werten (171 bis 177 pm)^[18] ungewöhnlich kurz. Dies deutet zusammen mit der nahezu planaren Substituentenanordnung an N(1) [P(1)–N(1)–C(111) 118.4(3), P(1)–N(1)–C(112) 122.4(2), C(111)–N(1)–C(112) 114.9(3) $^\circ$] auf einen signifikanten π -Bindungsanteil in der P–N-Bindung hin. Entsprechende strukturelle Befunde liegen jedoch auch für den μ_2 -Aminophosphiniden-komplex RP[W(CO)₅]₂ (R = 2,2',6,6'-Tetramethylpiperidino) vor, in dem die Koordinationsebene des trigonal-planaren N-Atoms infolge der sterischen Wechselwirkung zwischen den W(CO)₅-Einheiten und dem sperrigen Rest R aus der für die (N–P)- π -Wechselwirkung günstigen Anordnung um ca. 70 $^\circ$ ausgelenkt ist^[19].

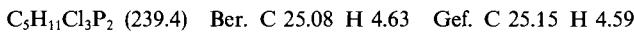
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Tetrachlormethylenbisphosphan Cl₂P–CH₂–PCl₂^[7,8] wurde nach Literaturmethoden dargestellt. Arbeitsmethoden und -geräte siehe Lit.^[6b]

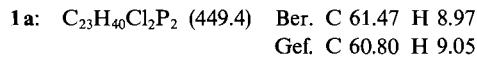
Darstellung von *t*Bu(Cl)P–CH₂–PCl₂: Zu 65.3 g (0.3 mol) Cl₂P–CH₂–PCl₂, gelöst in 400 ml Diethylether, wurden bei –100 $^\circ$ C innerhalb von 2 h 85 ml einer 1.2 M Lösung von *t*BuMgCl in Et₂O getropft. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wurde das gebildete Magnesiumchlorid abfiltriert, der Rückstand zweimal mit 20 ml Diethylether gewaschen, und die vereinigten Filtrate wurden i. Vak. (20 $^\circ$ C/0.1 mbar) eingeengt. Der Rückstand wurde an einer 30-cm-Spaltrohrkölonne fraktionierend i. Vak. (0.1 mbar) destilliert. Die im Bereich von 52.9–53.5 $^\circ$ C siedende Fraktion (13.0 g) enthielt reines *t*Bu(Cl)P–CH₂–PCl₂, während die Fraktion bei 54–62 $^\circ$ C neben *t*Bu(Cl)P–CH₂–PCl₂ das Disubstitutionsprodukt *t*Bu(Cl)P–CH₂–P(Cl)*t*Bu im Verhältnis 3:2 enthielt. Ausb. 13.0 g

(54%). — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta(POCl_2) = 184.0$, $P(tBu)Cl$ 105.8, $^2J(PP) = 102.6$ Hz. — MS: $m/z = 242/244$ ($^{35}Cl/^{37}Cl$) [M^+].



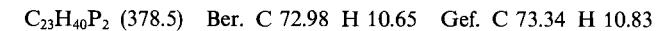
Darstellung von $(Et_2N)ClP-CH_2-PCl_2$: Eine Lösung von 10.9 g (50 mmol) $Cl_2P-CH_2-PCl_2$ in 50 ml Petrolether (40–60°C) wurde bei –60°C im Verlauf von 2 h mit 7.3 g (50 mmol) $Et_2N-SiMe_3$ versetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wurden alle flüchtigen Anteile i. Vak. (20°C/1 mbar) entfernt. Die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, daß sich neben $(Et_2N)ClP-CH_2-PCl_2$ nur sehr geringe Mengen (2–3%) des Zweifachsubstitutionsproduktes $(Et_2N)ClP-CH_2-PCl(NEt_2)$ ($\delta P = 133.3$, 135.1, Mesoform und Racemat) gebildet hatten. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung für die Darstellung der Liganden **1f** und **1g** eingesetzt. — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta(POCl_2) = 180.2$, $P(NEt_2)Cl$ 131.7, $^2J(PP) = 80.2$ Hz.

Darstellung der Liganden **1a–**g**:** Zur Darstellung von **1a** wurden 12.0 g (50.0 mmol) $(tBu)ClP-CH_2-PCl_2$ bei –60°C im Verlauf von 0.45–1.5 h mit 12.5 g (50.0 mmol) 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂Li in 50 ml THF umgesetzt. Die Bildung von **1a** wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung wurden die flüchtigen Anteile i. Vak. (20°C/0.1 mbar) entfernt, wobei **1a** in farblosen Kristallen anfiel, die aus Petrolether (40–60°C) umkristallisiert wurden. Ausb. 19.6 g (87%). Die Liganden **1b**–**e** wurden durch Umsetzung von 1.0 g (4.2 mmol) $(tBu)ClP-CH_2-PCl_2$ mit jeweils 4.2 mmol 2,4,6-Me₃C₆H₂MgBr (0.94 g), $Et_2N-SiMe_3$ (0.61 g), 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃OH (0.75 g)/Pyridin (0.33 g) oder 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃OLi (0.77 g) bzw. 2,6,4-*t*Bu₂MeC₆H₂OLi (0.95 g), gelöst in THF (**1b**, **e**) bzw. Petrolether (40–60°C) (**1c**, **d**), erhalten. Zur Darstellung von **1f** bzw. **1g** wurden in analoger Weise 1.27 g (5.0 mmol) $Et_2N(Cl)P-CH_2-PCl_2$ mit 0.89 g (5.0 mmol) 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃OH und 0.4 g (5.0 mmol) Pyridin bzw. 1.12 g (5.0 mmol) 2,4,6-Me₃C₆H₂MgBr umgesetzt^[20]. Nach Ablauf der Reaktionen wurde das Lösungsmittel i. Vak. (20°C/0.1 mbar) entfernt, und die Rückstände (**1b**–**g**) wurden $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tab. 1). Reinheit ca. 95–98%.



Enthalogenierung von **1a mit Magnesium:** Zu einer Lösung von 2.7 g (6.0 mmol) **1a** in 30 ml Tetrahydrosuran wurden bei –30°C 0.15 g (6.0 mmol) Magnesium gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde im Verlauf von 2 h auf Raumtemp. erwärmt und 3 d gerührt. Dann wurde filtriert und das Lösungsmittel aus dem Filtrat i. Vak. (0.5 mbar) entfernt. Der Rückstand wurde in 20 ml Petrolether

(40–60°C) aufgenommen und abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel i. Vak. (20°C/0.1 mbar) entfernt und der ölige Rückstand mit Petrolether (40–60°C) angereichert und umkristallisiert. Dabei fiel **3a** in farblosen Kristallen an, Ausb. 0.98 g (43%). — MS: $m/z = 378$ [M^+].



Umsetzung der Methylenbisphosphane **1a und **1e** mit $Fe_2(CO)_9$, im molaren Verhältnis 1:3:** Die Suspension von 3.27 g (9.0 mmol) bzw. 3.51 g (9.7 mmol) $Fe_2(CO)_9$, jeweils in 15 ml Toluol, wurde mit 1.35 g (3 mmol) **1a** bzw. 1.36 g (3.2 mmol) **1e** versetzt und 4 h bei 50°C bzw. 3 d bei 20°C gerührt. Unter CO-Entwicklung färbten sich die Reaktionsmischungen intensiv grün. Nach Ablauf der Reaktion wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. (20°C/0.5 mbar) entfernt. Der Rückstand wurde in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und schichtchromatographisch aufgearbeitet (PSC-Platten Merck, Kieselgel Si 60, Laufmittel Petrolether 40–60°C). Im Falle der Umsetzung von **1a** wurde eine gelbe Fraktion erhalten, aus der nach Extraktion mit CH_2Cl_2 **2a** isoliert werden konnte. Die chromatographische Aufarbeitung des Rohprodukts der Umsetzung von **1e** lieferte eine intensiv grüne und eine orangefarbene Zone, aus der sich **2e** und **4e** mit CH_2Cl_2 extrahieren ließen. Ausb. 0.73 g (36%) **2a**, 0.41 g (20%) **2e**, 1.09 g (44%) **4e**.

2a:	$C_{29}H_{40}Fe_2O_6P_2$ (658.3)	Ber. C 52.91 H 6.12
		Gef. C 51.66 H 5.87
		Molmasse 658 (MS)
2e:	$C_{26}H_{34}Fe_2O_7P_2$ (632.2)	Ber. C 49.40 H 5.42
		Gef. C 50.92 H 5.21
		Molmasse 632 (MS)
4e:	$C_{29}H_{34}Fe_3O_{10}P_2$ (772.1)	Ber. C 45.11 H 4.44
		Gef. C 45.12 H 3.99
		Molmasse 772 (MS)

Darstellung der Phosphaalken-Cluster **6b–**d**, **f**, **7f** und **6g**, **7g**:** Zu den Lösungen von **1b**–**d**, **f** und **g** in 30 ml Toluol wurde $Fe_2(CO)_9$ gegeben (molares Verhältnis 1:6) und die Temperatur von 20 auf ca. 110°C gesteigert. Die Produktbildung wurde $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach den in Tab. 5 angegebenen Reaktionszeiten wurde das Lösungsmittel i. Vak. (50°C/10^{–1} mbar) entfernt, der Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und abfiltriert. Die Filtrate wurden wie oben schichtchromatographisch oder durch Blitz-Chromatographie (Polyethylenenschlauch 25 × 900 mm, Kieselgel Si 60 Merck, Laufmittel Petrolether 40–60°C) aufgearbeitet. Die gelben bzw. roten Fraktionen (**2c**, **b** bzw. **6b**–**d**, **f**) wurden isoliert und mit CH_2Cl_2 extrahiert. **7f** wurde im Reaktionsge-

Tab. 5. Ansätze, Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und analytische Daten für **2b** und **2c** sowie **6b**–**d**, **f**

	g (mmol) 1	g (mmol) $Fe_2(CO)_9$	Reaktions- bed. [°C (h)]	Ausb. [g (%)]	$M^+ [a]$ (m/z)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
							C	H	N
2b, 6b	1.24 (3.0) 1b	6.55 (18.0)	110 (0.5)	0.57 (36)	532.0 (532)	$C_{20}H_{22}Fe_2O_6P_2$ (532.0)	Ber.	45.15	4.17
				0.18 (9)	671.9 (672)	$C_{23}H_{22}Fe_3O_9P_2$ (671.9)	Gef.	45.21	4.11
							Ber.	41.11	3.30
2c, 6c	0.83 (3.0) 1c	6.55 (18.0)	110 (0.1)	0.38 (26)	484.9 (485)	$C_{13}H_{21}Fe_2NO_6P_2$ (485.0)	Ber.	37.15	4.37 2.89
				0.56 (30)	624.9 (625)	$C_{18}H_{21}Fe_3NO_9P_2$ (624.9)	Gef.	37.65	4.56 3.01
				6c			Ber.	34.60	3.39 2.24
6d	1.14 (3.0) 1d	6.55 (18.0)	110 (0.5)	0.83 (38)	730.0 (730)	$C_{26}H_{28}Fe_2O_{10}P_2$ (730.0)	Gef.	34.96	3.55 2.38
							Ber.	42.78	3.87
6f^[b]	1.19 (3.0) 1f	6.55 (18.0)	110 (0.1)	0.87 (39)	745.0 (745)	$C_{26}H_{29}Fe_3NO_{10}P_2$ (745.0)	Ber.	41.92	3.92 1.88
							Gef.	42.16	4.06 1.77

^[a] Molekül-Ion. — ^[b] **7f** wurde neben **6f** im Verhältnis 8:1 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopisch im Reaktionsgemisch nachgewiesen.

mischi $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tab. 1). An-sätze, Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. 5. Die Umsetzung von **1g** mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ lieferte neben **2g**, **6g** und **7g** die symmetrisch substituierten Produkte $[\mu_2\text{-}(\text{RP}-\text{CH}_2-\text{PR})]\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $[(\mu_2\text{-PR})(\eta^2\text{-}\mu_3\text{-PRCH}_2)]\text{-}\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ ($\text{R} = \text{NEt}_2, 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$), die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert wurden^[6,9]. Eine dünnenschichtchromatographische Trennung dieser Produkte gelang nicht.

Röntgenstrukturanalyse von **6c**^[21]: Kristalle von **6c** aus Petrol-ether (40–60 °C), $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Fe}_3\text{NO}_9\text{P}_2$, monoklin, Raumgruppe $Pna2_1$, $a = 2668.2(3)$, $b = 1020.2(1)$, $c = 916.1(2)$ pm, $V = 2493.6(9)$ pm 3 ($\times 10^{-6}$), $Z = 4$; $F(000) = 1264$, $M = 624.8$, $d_{\text{ber.}} = 1.66$ Mg · m $^{-3}$, Kristallgröße 0.15 × 0.30 × 0.45 mm, $T = 20$ °C, Röntgenstrahlung: Mo-K_{α} , $\lambda = 71.073$ pm, $\mu = 1.89$ mm $^{-1}$, Absorptionskorrektur empirisch (ψ -Scan), maximale Transmission 23.1%, minimale Transmission 19.6%, Datensammlung: Siemens P4-Diffraktometer, Scan-Methode: $\omega - 2\Theta$ -Bereich 3.00–5.00°, $(\sin \Theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.594$, hkl -Bereich 0–31/–12–0/0–10, ω -Scangeschwindigkeit 2.00–15.00°/min, Scanbreite 1.80°, Zahl der gemessenen Reflexe 2351, davon beobachtet 2120, Ablehnungskriterium $F_{\text{o}}^2 < 2.00\sigma(F_{\text{o}}^2)$, Parameterzahl 322, $R = 0.021$, $R_{\text{w}} = 0.018$, Gewichte: $w^{-1} = \sigma(F_{\text{o}}^2) + 0.0001 F_{\text{o}}^2$, letzte shift/esd 0.025, Restelektronendichte 0.22 eÅ $^{-3}$, Programmsystem SHELXTL^[22], Atomkoordinaten siehe Tab. 6.

Tab. 6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm $^2 \times 10^{-4}$) von **6c**. $U(\text{eq})$: äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe(1)	3401(1)	1015(1)	0	37(1)
Fe(2)	4428(1)	954(1)	-236(1)	42(1)
Fe(3)	3366(1)	2544(1)	-2401(1)	39(1)
P(1)	3933(1)	2636(1)	-620(1)	36(1)
P(2)	3626(1)	475(1)	-2290(1)	38(1)
N(1)	4053(1)	3986(3)	341(4)	45(1)
O(11)	3306(1)	2229(3)	2894(3)	67(1)
O(12)	3507(1)	-1634(3)	1154(4)	84(1)
O(13)	2314(1)	969(3)	-380(4)	79(1)
O(21)	4667(1)	-1817(3)	339(4)	79(1)
O(22)	5406(1)	1845(4)	-1227(5)	94(2)
O(23)	4547(1)	1704(3)	2831(4)	84(1)
O(31)	2827(1)	5003(3)	-1848(4)	88(1)
O(32)	2512(1)	1973(3)	-4329(4)	85(1)
O(33)	4087(1)	3471(4)	-4559(4)	91(2)
C(11)	3345(1)	1784(4)	1757(4)	46(1)
C(12)	3478(2)	-596(4)	679(5)	54(2)
C(13)	2741(1)	993(4)	-294(5)	53(1)
C(21)	4572(1)	-748(4)	120(5)	54(1)
C(22)	5024(2)	1491(4)	-823(5)	59(2)
C(23)	4498(2)	1430(5)	1634(5)	57(2)
C(31)	3054(1)	4062(4)	-1993(5)	53(1)
C(32)	2838(2)	2132(4)	-3562(5)	54(2)
C(33)	3794(2)	3103(4)	-3720(5)	57(2)
C(2)	4289(1)	373(5)	-2379(6)	47(1)
C(111)	4558(1)	4562(4)	245(5)	60(2)
C(112)	3655(2)	4906(4)	799(4)	50(1)
C(113)	4685(2)	5144(5)	-1210(6)	86(2)
C(114)	3721(2)	5372(5)	2354(5)	71(2)
C(221)	3350(1)	-953(4)	-3307(4)	47(1)
C(222)	3419(2)	-695(4)	-4935(5)	63(2)
C(223)	2797(1)	-1129(5)	-2928(6)	65(2)
C(224)	3633(2)	-2213(4)	-2885(6)	72(2)

S. Adelt, F. Bitterer, J. Fischer, J. Rothe, O. Stelzer, W. S. Sheldrick

- [1] F. Gol, G. Hasselkuß, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 31.
- [2] D. J. Brauer, F. Gol, S. Hietkamp, O. Stelzer, *Chem. Ber.*, **1986**, *119*, 2767; H. Sommer, S. Hietkamp, O. Stelzer, *ibid.* **1984**, *117*, 3414.
- [3] D. J. Brauer, G. Heßler, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 2370; G. Heßler, P. C. Knüppel, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **1990**, *123*, 653.
- [4] D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *281*, 187; D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, G. Müller, C. Krüger, *ibid.* **1985**, *288*, 35.
- [5] D. J. Brauer, G. Hasselkuß, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, *40*, 961.
- [6] [6a] F. Bitterer, D. J. Brauer, F. Dörrenbach, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *399*, C4. – [6b] F. Bitterer, D. J. Brauer, F. Dörrenbach, F. Gol, P. C. Knüppel, O. Stelzer, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 1131.
- [7] Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko, I. F. Lutsenko, *Zhur. Obozr. Khim.*, **1977**, *47*, 775.
- [8] S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Inorg. Synth.*, **1989**, *25*, 120.
- [9] F. Bitterer, D. J. Brauer, F. Dörrenbach, J. Fischer, O. Stelzer, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- [10] [10a] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 6969; R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **1963**, *39*, 1397. – [10b] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *233*, 337; D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, A. Marinetti, F. Mathey, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 4133.
- [11] J. G. Kraaijkamp, G. van Koten, T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, *Organometallics*, **1986**, *5*, 2014.
- [12] T. A. van der Knaap, L. W. Jenneskens, H. J. Meeuwissen, F. Bickelhaupt, D. Walther, E. Dinjus, E. Uhlig, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *254*, C33.
- [13] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 1. Aufl., Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, **1984**, S. 636; D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, **1974**, S. 393.
- [14] H. W. Croto, J. F. Nixon, K. Ohno, *J. Mol. Spectrosc.*, **1981**, *90*, 367; R. Appel, C. Casser, M. Immenkappel, F. Knob, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, *23*, 895; R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *ibid.* **1981**, *93*, 771; **1981**, *20*, 731.
- [15] R. Appel, C. Casser, F. Knob, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *293*, 213.
- [16] K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Orama, M. Wasiucionek, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *310*, 225.
- [17] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, S 1.
- [18] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S 1.
- [19] J. Borm, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Evertz, H. Berke, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *327*, 223.
- [20] 2,4,6-Me₃C₆H₂MgBr, 2,4,6-tBu₂C₆H₂Li, 2,6-iPr₂C₆H₃OLi und 2,6,4-tBu₂MeC₆H₂OLi wurden durch Umsetzung von 2,4,6-Me₃C₆H₂Br, 2,4,6-tBu₂C₆H₂Br, 2,6-iPr₂C₆H₃OH bzw. 2,6,4-tBu₂MeC₆H₂OH mit Mg bzw. nBuLi in THF dargestellt.
- [21] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56501, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [22] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Programm zur Kristallstrukturbestimmung*, Cambridge 1976.

[31/92]