

Enthalogenierung und regioselektive Phosphiniden-Fragmentierung unsymmetrisch substituierter Methylenbisphosphane $\text{RXP}-\text{CH}_2-\text{PXR}'$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

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: Methylenebisphosphanes / Clusters / Phosphinidene fragmentation / Regioselectivity / Phosphaalkene

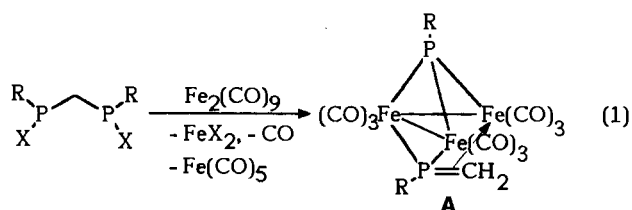
Dehalogenation and Regioselective Phosphinidene Fragmentation of Unsymmetrically Substituted Methylenebisphosphanes $\text{RXP}-\text{CH}_2-\text{PXR}'$ with $\text{Fe}_7(\text{CO})_9$

Reductive dehalogenation of the unsymmetrically substituted methylenebisphosphanes $\text{RXP}-\text{CH}_2-\text{PR}'\text{X}$ [$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = t\text{Bu}, \text{NET}_2$; $\text{R}' = 2,4,6\text{-R}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ($\text{R}'' = \text{Me}, t\text{Bu}$), NET_2 , $2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{-H}_3\text{O}$, $2,6,4\text{-}t\text{Bu}_2\text{MeC}_6\text{H}_2\text{O}$] with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ affords, depending on the reaction conditions employed, phosphido complexes $[\mu_2\text{-(RP-CH}_2\text{-PR')Fe}_2(\text{CO})_6]$ (**2**) or phosphalkene clusters $[\mu_3\text{-PR'}](\eta^2\text{-}\mu_3\text{-PRCH}_2)\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (**6**) or $[(\mu_3\text{-PR})(\eta^2\text{-}\mu_3\text{PR'CH}_2)]\text{Fe}_3\text{-}$

(CO)₉ (**7**), respectively, by regioselective phosphinidene fragmentation of the RP–CH₂–PR' skeletons. The unstable cluster compounds [μ₃-(PR'–CH₂–PR)]Fe₃(CO)₉ (**4**) are formed as intermediate products. X-ray structural analysis of **6c** (R = *t*Bu; R' = NEt₂) reveals a flat butterfly (μ₃-PR)Fe₃ structure bridged by the phosphalkene ligand *t*BuP=CH₂ with a short P=C distance [177.2(4) pm].

Funktionelle Methylenbisphosphane $R_{2-m}X_mP-CH_2-PX_nR_{2-n}$ ($m, n = 0-2$; $X = H, SiMe_3, Cl, Br$; $R = Alkyl, Aryl$) stellen Synthone großer Anwendungsbreite für den gezielten Aufbau neuartiger Ligandensysteme^[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 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ u.a., kommt es bereits unter milden Bedingungen zum Bruch des P-C-P-Gerüsts. Die Fragmente – Phosphinidene {PR}, Phosphaalkene {R-P=CH₂}, sowie „nackte“ substituentenfreie P-Atome {P} – werden durch Integration in die sich bildenden Clusterverbände stabilisiert^[4–6a]. So führt etwa die Enthalogenisierung der symmetrisch substituierten Methylenbisphosphane $\text{XRP-CH}_2\text{-PRX}$ (X = Cl, Br) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter P-C-Bindungsbruch zu den Phosphaalkenclustern des Typs A (Gl. 1)^[6a].

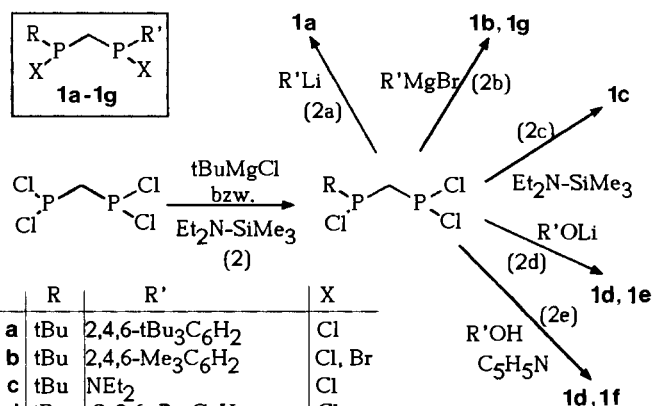


Zur Klärung der Frage, welche Substituenten R die Bildung der Phosphinidene $\{RP\}$ bzw. Phosphaalkene $RP=CH_2$ bei der Fragmentierung des P-C-P-Skeletts der Halogenphosphane $RXP-CH_2-PRX$ entsprechend Gl. (1) begünstigen, wurde die Reaktion an unsymmetrisch substituierten Derivaten $RXP-CH_2-PR'X$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

Reduktive Enthalogenie der unsymmetrisch substituierten Methylenebisphosphane $\text{RXP}-\text{CH}_2-\text{PR}'\text{X}$

Für die Synthese der unsymmetrisch disubstituierten Methylenbisphosphane $\text{RXP}-\text{CH}_2-\text{PR}'\text{X}$ (**1 a–g**) boten sich $(\text{NEt}_2)_2\text{CIP}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ bzw. $(t\text{Bu})\text{CIP}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ als Ausgangssubstanzen an, die durch Reaktion von $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ ^[7,8] mit $t\text{BuMgCl}$ bei -100°C bzw. $\text{Et}_2\text{N}-\text{SiMe}_3$ bei -60°C in guten bis befriedigenden Ausbeuten zugänglich sind (Gl. 2, Schema 1). Das Rohprodukt der Umsetzung von $\text{Et}_2\text{N}-\text{SiMe}_3$ mit $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ enthält 2–3% des symmetrisch substituierten Derivats $(\text{NEt}_2)_2\text{CIP}-\text{CH}_2-$

Schema 1



	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

$\text{PCl}(\text{NEt}_2)$. Beim Versuch, $(\text{Et}_2\text{N})\text{CIP}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ durch Destillation im Vakuum in reiner Form darzustellen, bildeten sich unter Ligandenaustausch $(\text{NEt}_2)\text{CIP}-\text{CH}_2-\text{PCl}(\text{NEt}_2)$ und $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ in zunehmender Menge. Die Einführung der Substituenten R' gelingt durch Umsetzung der Monosubstitutionsprodukte $\text{RCIP}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ mit Organolithiumverbindungen $\text{R}'\text{Li}$ (**1a**), Grignardverbindungen $\text{R}'\text{MgX}$ (**1b**, **g**) bzw. $\text{NEt}_2-\text{SiMe}_3$ (**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 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch reiner Form an und wurden durch Vergleich

ihrer δP -Werte untereinander und mit denen der entsprechenden symmetrisch substituierten Derivate $\text{R}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Cl})\text{R}$ [$\text{R} = t\text{Bu}$ (111.4, 110.4), 2,4,6- $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ (65.9, 68.1), 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$ (193.0, 191.9), 2,6,4- $t\text{Bu}_2\text{MeC}_6\text{H}_2\text{O}$ (193.7, 192.3), NEt_2 (130.8, 128.9)]^[6,9] sowie $\text{R}(\text{Br})\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Br})\text{R}$ [$\text{R} = 2,4,6-\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ (54.5, 53.3)]^[6,9] identifiziert (Tab. 1). **1c–f** wurden ohne weitere Reinigung in die Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (Gl. 3b) eingesetzt.

Die Verbindungen des Typs 1 besitzen zwei unterschiedliche, asymmetrisch substituierte P-Atome [$\text{P}(\text{A})$, $\text{P}(\text{X})$] und liegen daher als Gemisch von *erythro*- und *threo*-Isomeren vor. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1a**, **c–f** werden dementsprechend jeweils die Vierlinienmuster zweier AX-Spinsysteme beobachtet (Tab. 1). Die Zuordnung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale gelingt durch Vergleich mit den δP -Werten der entsprechenden symmetrisch substituierten Derivate $(\text{R},\text{R}')\text{CIP}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{R},\text{R}')\text{Cl}$ ^[6,9].

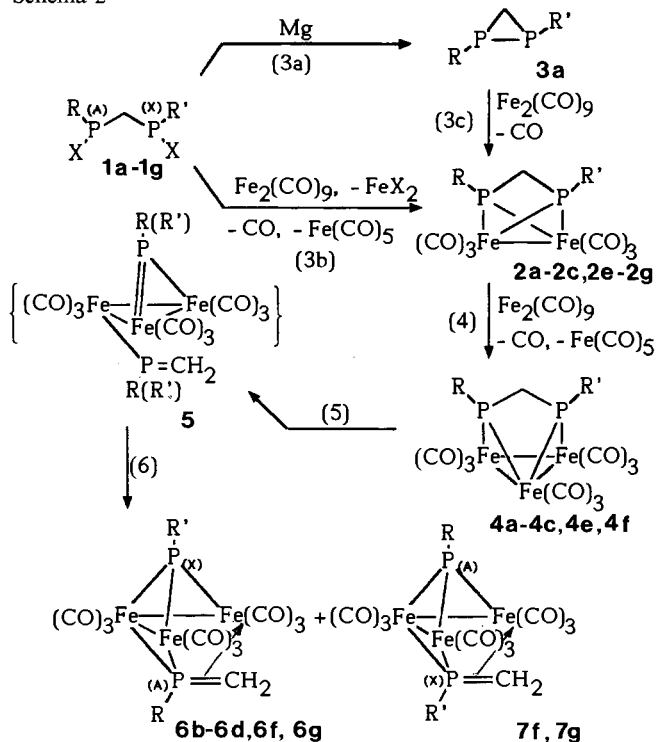
Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1a** weist erwartungsgemäß für alle C-Atome (mit Ausnahme der *p*-ständigen *tert*-Butylgruppen des 2,4,6- $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Substituenten) jeweils zwei Resonanzen mit Dublett- bzw. Quartettfeinstruktur auf (Tab. 2).

Tab. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen 1–7; chemische Verschiebungen rel. zu 85proz. H_3PO_4 , Kopplungskonstanten in Hz

	$\delta\text{P}(\text{R})$ $\text{P}(\text{A})$	$\delta\text{P}(\text{R}')$ $\text{P}(\text{X})$	$^2J(\text{PP})$
1a	113.3 ^[a,c]	72.3	205.1
	112.1	69.8	166.7
1b	116–105 ^[b,d]	64–86	
1c	108.8 ^[a,f]	135.0	82.2
	109.9	132.3	155.9
1d	106.3 ^[a,f]	197.4	74.1
	104.5	196.3	111.9
1e	108.5 ^[a,c]	199.5	74.8
	108.0	198.2	112.2
1f	128.4 ^[a,f]	195.3	84.9
	127.6	194.4	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]	603.2	5.5
	173.6 ^[e]	603.3	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

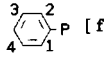
^[a] Diastereomere. — ^[b] Cl/Br-Austausch. — ^[c] THF/*n*-Hexan (6:1). — ^[d] THF/ Et_2O (1:1). — ^[e] Toluol. — ^[f] Petrolether (40–60°C). — ^[g] CD_2Cl_2 . — ^[h] CH_2Cl_2 . — ^[i] $[\text{D}_8]\text{Toluol}$.

Schema 2



	R	R'	X
a	$t\text{Bu}$	2,4,6- $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$	Cl
b	$t\text{Bu}$	2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$	Cl, Br
c	$t\text{Bu}$	NEt_2	Cl
d	$t\text{Bu}$	O-2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$	Cl
e	$t\text{Bu}$	O-2,6,4- $t\text{Bu}_2\text{MeC}_6\text{H}_2$	Cl
f	NEt_2	O-2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$	Cl
g	NEt_2	2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$	Cl, Br

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

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

^[a] s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipl. — ^[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 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Rohprodukte der Umsetzungen von $(t\text{Bu})\text{CIP}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ bzw. $(\text{Et}_2\text{N})\text{CIP}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ mit 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{MgBr}$ (**1b**, **1g**) sind außerordentlich linienreich. Dies deutet darauf hin, daß durch Cl,Br-Austausch ein Gemisch der Halogenderivate $\text{R}(\text{Cl},\text{Br})\text{P}-\text{CH}_2-\text{PR}'(\text{Cl},\text{Br})$ ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{NEt}_2$; $\text{R}' = 2,4,6-\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$), die jeweils in Form von zwei Diastereomeren vorliegen können, gebildet wurde. Darüberhinaus ist zu berücksichtigen, daß das für die Synthese von **1g** eingesetzte $(\text{NEt}_2)\text{CIP}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ eine ausgesprochene Tendenz zum Ligandenaustausch aufweist.

Mit drei Äquivalenten $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ reagieren die Phosphane $\text{R}(\text{X})\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{X})\text{R}'$ (**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 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ liefert bereits unter milden Bedingungen in erheblichem Umfang die Clusterverbindung **4e**.

Während die Enthalo-genierung der zweifach aromatisch substituierten Methylenbisphosphane $\text{XRP}-\text{CH}_2-\text{PRX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = 2,4,6-\text{R}''_3\text{C}_6\text{H}_2$; $\text{R}'' = \text{Me}, i\text{Pr}, t\text{Bu}$) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu Diphosphiranen bzw. ihren Komplexen führt^[6b], wird bei der analogen Reaktion der aliphatisch-aromatischen Derivate $\text{XR}'\text{P}-\text{CH}_2-\text{PRX}$ (**1a** bzw. **1b**) die Bildung unsymmetrischer Diphosphiransysteme $\text{RP}-\text{P}(\text{R}')-\text{CH}_2$ nicht beobachtet. Das stabile aliphatisch-aromatisch substituierte Diphosphiran **3a** [$\delta\text{P}(\text{R}) = -179.4$, $\delta\text{P}(\text{R}') = -135.5$, $^1\text{J}(\text{PP}) = 164.4$ Hz] konnte jedoch durch reduktive Enthalo-genierung von **1a** mit Magnesium entsprechend Gl. (3a) in befriedigenden Ausbeuten dargestellt werden. Es bildet mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter oxidativer Addition

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

2a	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 δP -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 [$\text{R}' = \text{R} = t\text{Bu}$ (112.5), 2,4,6- $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ (36.5), NEt_2 (151.7), 2,6,4- $t\text{Bu}_2\text{MeC}_6\text{H}_2\text{O}$ (231.3)] [6,9]. **2a–c** sowie **2e–g** weisen ungewöhnlich hohe Werte [228.7 (**2b**) – 164.6 Hz (**2f**)] für die Kopplungskonstanten $^2J[\text{P(A)}, \text{P(X)}]$ auf, die, mit Ausnahme von **2f**, deutlich über dem Betrag von $^1J[\text{P(A)}, \text{P(X)}]$ in **3a** (164.4 Hz) mit einer P–P-Bindung liegen.

Bei der Umsetzung der Halogenphosphane **1b–d**, **f** und **g** mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 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 -($\text{RP}-\text{CH}_2-\text{PR}'$)-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 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Daten untereinander und mit denen der entsprechenden symmetrisch substituierten Cluster [μ_3 - $\text{RP}-\text{CH}_2-\text{PR}'\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ [$\text{R} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ (132.7), NEt_2 (203.1), 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$ (269.0)] bzw. [$(\mu_3\text{-PR})(\mu_3, \eta^2\text{-RP}=\text{CH}_2)\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ [$\text{R} (\mu_3\text{-PR}; \mu_3, \eta^2\text{-RPCH}_2) = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ (440.4; 114.1), NEt_2 (521.9; 194.6), 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$ (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 CH_2 -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 δH und die Kopplungskonstanten $^2J(\text{HH})$ und $^nJ(\text{PH})$ ($n = 2, 3$) 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 $\text{RP}-\text{CH}_2-\text{PR}'$ -Verband der Cluster **4** wird das energieärmere Phosphiniden (PR') eliminiert, das Substituenten mit freien Elektronenpaaren oder π -Systemen trägt (**6b–d**; $\text{R}' = \text{NEt}_2$, 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$, 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) (Gl. 5, 6). Nach Ab-initio-Berechnungen von

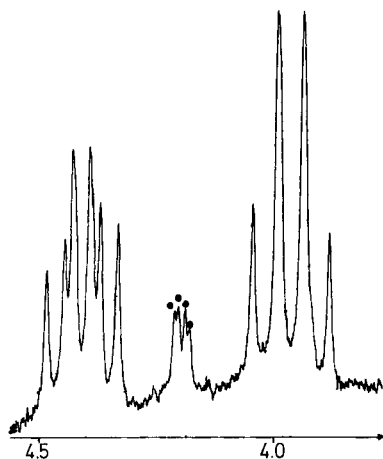


Abb. 1. 250-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **4e** (CH_2 -Brücke) (• = Verunreinigung **2e**), δ -Skala

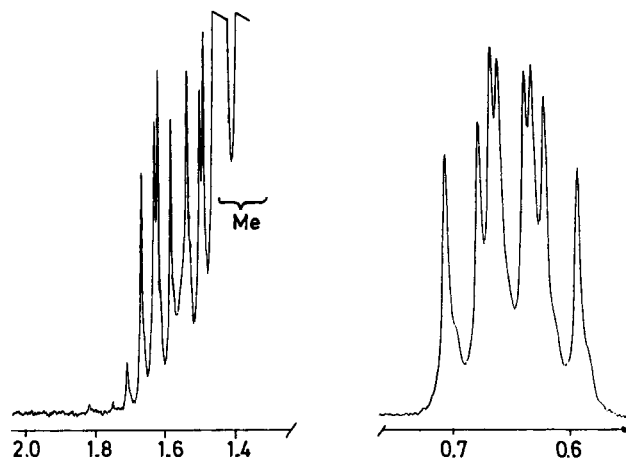


Abb. 2. 250-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **6d** (CH_2 -Einheit) (Me = Signale der Me-Gruppen der $i\text{Pr}$ -Reste), δ -Skala

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

		δ _H [a]	n _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)	0.4 (⁵ J)
	PR'X, CH ₃	1.4 s; 1.3 s[c]		
		1.6 s[d]		
2a [b]	R'	7.4 d; 7.45 d	2.3 (⁴ J)	2.4 (⁴ J)
	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)	
	PR', CH ₃	2.7 s[c]		
		2.3 s[d]		
2c [b]	R'	6.95 d	3.5 (⁴ J)	
	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)]	
	CH ₂	3.0 m	13.3 (³ J)	6.9 [³ J(HH)]
2e [b]	CH ₂	4.9 dd	17.2 (² J)	10.5 (² J)
	PR, CH ₃	1.3 d	18.7 (³ J)	
	PR', CH ₃	1.6 s[c]		
		2.2 s[d]		
	R'	7.0 s		
4e [b]	CH ₂	[e]		
	PR, CH ₃	1.3 d	20.4 (³ J)	
	PR', CH ₃	1.5 s; 1.6 s[c]		
		2.3 s[d]		
	R'	7.1 s; 7.3 s		
6c [f]	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)]	
	CH ₂	3.75 m		
	R'			
6d	P=CH ₂	[e]		
	PR, CH ₃	1.4 d	16.6 (³ J)	
	PR', CH ₃	1.3[h]		
	CH	3.5[h]		
	R'	7.2 s		

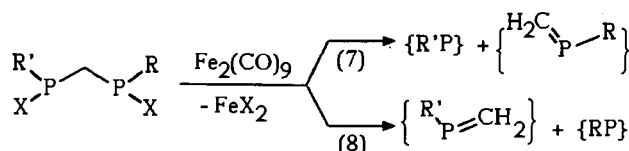
[a] s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipl. – [b] Lösungsmittel CD₂Cl₂. – [c] *t*Bu, *i*Pr, Me in *o*-Position. – [d] *t*Bu, *i*Pr, Me in *p*-Position. – [e] AB-Teil von ABXY-Spinsystemen (siehe Text); **4e**: δH(A) = 3.96, δH(B) = 4.41, ²J[P(X),H(A)] = 13.6, ²J[P(Y),H(A)] = 13.5, ²J[P(X),H(B)] = 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**: δH(A) = 0.65, δH(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 CDCl₃. – [g] Teilweise Koinzidenz mit Signalen der *t*Bu- bzw. NCH₂CH₃-Gruppen. – [h] Verbreitertes Signal.

Trinquier^[10a] wird der planare Singulettzustand des Aminophosphinidens H₂N–P durch die π-Delokalisierung des freien Elektronenpaars der NH₂-Gruppe in leere Orbitale am Phosphor stabilisiert. Dies trifft, wie EHT-Rechnungen^[10b] an der Modellverbindung [(CO)₅W]₂P–NH₂ zeigen, wohl auch auf μ₂-Komplexe des Aminophosphinidens zu.

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

1f und **1g** weniger selektiv. Deren Umsetzung mit Fe₂(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 [(μ₃-PNEt₂)(η²,μ₃-P(NEt₂)CH₂)]Fe₃(CO)₉ [δP = 521.9, 194.6; ²J(PP) = 18.8 Hz] bzw. [(μ₃-PR')(η²,μ₃-PR'CH₂)]Fe₃(CO)₉ [R' = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃O (592.4, 234.3, ²J(PP) = 36.4 Hz), 2,4,6-Me₃C₆H₂ (440.4, 114.1, ²J(PP) = 44.5 Hz)]^[6a,9], die sich von den im eingesetzten **1f** bzw. **1g** vorhandenen Verunreinigungen RCIP–CH₂–PRCl bzw. R'ClP–CH₂–PR'Cl (R = NEt₂; R' = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃O bzw. 2,4,6-Me₃C₆H₂) 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-Me₃C₆H₂ 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 Ligandenaustauschprozessen (R'/NEt₂) zwischen μ₃-Phosphiniden- und Phosphaalken-Einheit auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht sicher ausgeschlossen werden kann.

Wie im Falle der symmetrisch substituierten Methylbisphosphane RXP–CH₂–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 Fe₂(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 Methylbisphosphane RXP–CH₂–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 μ₃-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 η²,μ₃-Vierelektronendonator fungiert [Fe(1)–P(2) 225.1(1), Fe(3)–P(2) 222.5(1), Fe(2)–C(2)

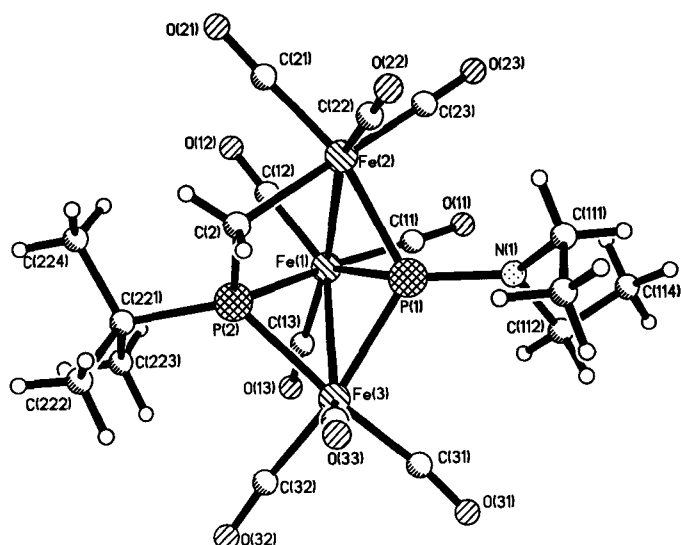


Abb. 3. Molekülstruktur von **6c**; Bindungslängen [pm]: Fe(1)–Fe(2) 275.0(1), Fe(1)–Fe(3) 269.8(1), Fe(1)–P(1) 225.3(1), Fe(1)–P(2) 225.1(1), Fe(2)–P(1) 219.4(1), Fe(3)–P(1) 222.6(1), Fe(3)–P(2) 222.5(1), Fe(2)–C(2) 208.4(5), P(1)–N(1) 166.6(3), P(2)–C(2) 177.2(4); Bindungswinkel [°]: Fe(2)–Fe(1)–Fe(3) 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)

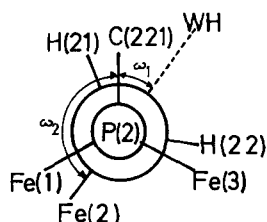
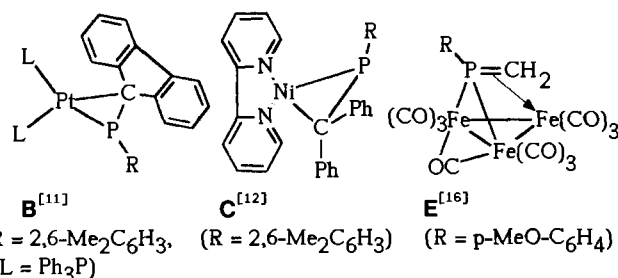


Abb. 4. Newman-Projektion längs der Bindung P(2)–C(2) von **6c** ($\omega_1 = 38.3^\circ$, $\omega_2 = -139.9^\circ$); WH = Winkelhalbierende der CH_2 -Gruppe

208.4(5) pm]. Die Einbindung des Phosphaalkenliganden $t\text{BuP}=\text{CH}_2$ in den Clusterverband von **6c** erfordert eine Verdrillung der beiden Molekülhälften $t\text{Bu}-\text{P}$ und CH_2 um die $\text{P}=\text{C}$ -Achse (Abb. 4). Ihr Ausmaß läßt sich durch den Dihedralwinkel ω_1 zwischen der durch $\text{C}(221)-\text{P}(2)$ und $\text{C}(2)$ aufgespannten Ebene und der Winkelhalbierenden der CH_2 -Gruppierung (38.3°) bzw. dem Torsionswinkel ω_2 [$\text{C}(221)-\text{P}(2)-\text{C}(2)-\text{Fe}(2)$] (-139.9°) beschreiben. Die η^2 -Koordination des Phosphaalkens ist zudem mit einer „Pyramidalisierung“ der olefinischen $=\text{CH}_2$ -Gruppierung verbunden [$\text{H}(21)-\text{C}(2)-\text{H}(22)$ $107(1)^\circ$]. Entsprechendes gilt auch für die CR_2 -Gruppen der Phosphaalkenliganden in **B**^[11] und **C**^[12]. Die Änderung der Geometrie der heteroolefinischen Systeme bei η^2 -Komplexierung läßt sich durch eine Änderung der Hybridisierung der P- bzw. C-Atome von sp^2 nach sp^3 beschreiben.

Mit 177.2(4) pm liegt der Abstand $\text{P}(2)-\text{C}(2)$ zwischen den für $\text{P}-\text{C}$ -Einfach- (183–184 pm)^[13] und $\text{P}=\text{C}$ -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.



(η^1, η^2)-[2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂P=CH₂][Fe(CO)₄]₂ **D**

Der Abstand $\text{Fe}(2)-\text{CH}_2$ [$\text{Fe}(2)-\text{C}(2)$ 208.4(5) pm] im stark verzerrten, nahezu planaren $\text{P}(2)-\text{C}(2)-\text{Fe}(2)-\text{Fe}(1)$ -Vierringsystem von **6c** [Abweichungen von der besten Ebene $\text{Fe}(1) - 1.7$, $\text{Fe}(2)$ 1.8, $\text{C}(2) - 2.7$, $\text{P}(2)$ 2.7 pm] mit dem kleinen endocyclischen Winkel an $\text{C}(2)$ [$\text{P}(2)-\text{C}(2)-\text{Fe}(2)$ $96.7(2)^\circ$] liegt in dem für $\text{Fe}-\text{C}$ -Bindungen typischen Bereich^[17] und ist mit der entsprechenden $\text{Fe}-\text{C}$ -Bindungslänge in **E**^[16] vergleichbar.

Der Abstand $\text{P}(1)-\text{N}(1)$ [166.6(3) pm] der μ_3 -Phosphinidenbrücke $\text{P}-\text{NEt}_2$ von **6c** ist im Vergleich zu den für $\text{P}-\text{N}$ -Einfachbindungen typischen Werten (171 bis 177 pm)^[18] ungewöhnlich kurz. Dies deutet zusammen mit der nahezu planaren Substituentenanordnung an $\text{N}(1)$ [$\text{P}(1)-\text{N}(1)-\text{C}(111)$ $118.4(3)$, $\text{P}(1)-\text{N}(1)-\text{C}(112)$ $122.4(2)$, $\text{C}(111)-\text{N}(1)-\text{C}(112)$ $114.9(3)^\circ$] auf einen signifikanten π -Bindungsanteil in der $\text{P}-\text{N}$ -Bindung hin. Entsprechende strukturelle Befunde liegen jedoch auch für den μ_2 -Aminophosphinidenkomplex $\text{RP}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (R = 2,2',6,6'-Tetramethylpiperidino) vor, in dem die Koordinationsebene des trigonal-planaren N-Atoms infolge der sterischen Wechselwirkung zwischen den $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheiten und dem sperrigen Rest R aus der für die $(\text{N}-\text{P})-\pi$ -Wechselwirkung günstigen Anordnung um ca. 70° 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 $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ ^[7,8] wurde nach Literaturmethoden dargestellt. Arbeitsmethoden und -geräte siehe Lit.^[6b]

Darstellung von $t\text{Bu}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$: Zu 65.3 g (0.3 mol) $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$, gelöst in 400 ml Diethylether, wurden bei -100°C innerhalb von 2 h 85 ml einer 1.2 M Lösung von $t\text{BuMgCl}$ in Et_2O 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. ($20^\circ\text{C}/0.1$ mbar) eingengt. Der Rückstand wurde an einer 30-cm-Spaltrohrkolonne fraktionierend i. Vak. (0.1 mbar) destilliert. Die im Bereich von $52.9-53.5^\circ\text{C}$ siedende Fraktion (13.0 g) enthielt reines $t\text{Bu}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$, während die Fraktion bei $54-62^\circ\text{C}$ neben $t\text{Bu}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ das Disubstitutionsprodukt $t\text{Bu}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Cl})t\text{Bu}$ im Verhältnis 3:2 enthielt. Ausb. 13.0 g

(54%). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta(\text{PCl}_2) = 184.0$, $\text{P}(\text{tBu})\text{Cl}$ 105.8, $^2\text{J}(\text{PP}) = 102.6$ Hz. — MS: $m/z = 242/244$ ($^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$) [M^+].

$\text{C}_3\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{P}_2$ (239.4) Ber. C 25.08 H 4.63 Gef. C 25.15 H 4.59

Darstellung von $(\text{Et}_2\text{N})\text{CIP}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$: Eine Lösung von 10.9 g (50 mmol) $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ in 50 ml Petrolether (40–60°C) wurde bei –60°C im Verlauf von 2 h mit 7.3 g (50 mmol) $\text{Et}_2\text{N}-\text{SiMe}_3$ versetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wurden alle flüchtigen Anteile i. Vak. (20°C/1 mbar) entfernt. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, daß sich neben $(\text{Et}_2\text{N})\text{CIP}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ nur sehr geringe Mengen (2–3%) des Zweifachsubstitutionsproduktes $(\text{Et}_2\text{N})\text{CIP}-\text{CH}_2-\text{PCl}(\text{NEt}_2)$ ($\delta\text{P} = 133.3$, 135.1, Mesomerie und Racemat) gebildet hatten. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung für die Darstellung der Liganden **1f** und **1g** eingesetzt. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta(\text{PCl}_2) = 180.2$, $\text{P}(\text{NEt}_2)\text{Cl}$ 131.7, $^2\text{J}(\text{PP}) = 80.2$ Hz.

Darstellung der Liganden 1a–g: Zur Darstellung von **1a** wurden 12.0 g (50.0 mmol) $(\text{tBu})\text{CIP}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ bei –60°C im Verlauf von 0.45–1.5 h mit 12.5 g (50.0 mmol) $2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Li}$ 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) $(\text{tBu})\text{CIP}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ mit jeweils 4.2 mmol $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{MgBr}$ (0.94 g), $\text{Et}_2\text{N}-\text{SiMe}_3$ (0.61 g), $2,6\text{-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ (0.75 g)/Pyridin (0.33 g) oder $2,6\text{-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OLi}$ (0.77 g) bzw. $2,6,4\text{-tBu}_2\text{MeC}_6\text{H}_2\text{OLi}$ (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) $\text{Et}_2\text{N}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ mit 0.89 g (5.0 mmol) $2,6\text{-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ und 0.4 g (5.0 mmol) Pyridin bzw. 1.12 g (5.0 mmol) $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{MgBr}$ umgesetzt^[20]. Nach Ablauf der Reaktionen wurde das Lösungsmittel i. Vak. (20°C/0.1 mbar) entfernt, und die Rückstände (**1b–g**) wurden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tab. 1). Reinheit ca. 95–98%.

1a: $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{P}_2$ (449.4) Ber. C 61.47 H 8.97
Gef. C 60.80 H 9.05

Enthalogenierung von 1a mit Magnesium: Zu einer Lösung von 2.7 g (6.0 mmol) **1a** in 30 ml Tetrahydrofuran 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) angerieben und umkristallisiert. Dabei fiel **3a** in farblosen Kristallen an, Ausb. 0.98 g (43%). — MS: $m/z = 378$ [M^+].

$\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{P}_2$ (378.5) Ber. C 72.98 H 10.65 Gef. C 73.34 H 10.83

Umsetzung der Methylenbisphosphane 1a und 1e mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ im molaren Verhältnis 1:3: Die Suspension von 3.27 g (9.0 mmol) bzw. 3.51 g (9.7 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, 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: $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (658.3) Ber. C 52.91 H 6.12
Gef. C 51.66 H 5.87
Molmasse 658 (MS)

2e: $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Fe}_2\text{O}_7\text{P}_2$ (632.2) Ber. C 49.40 H 5.42
Gef. C 50.92 H 5.21
Molmasse 632 (MS)

4e: $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{Fe}_3\text{O}_{10}\text{P}_2$ (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 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gegeben (molares Verhältnis 1:6) und die Temperatur von 20 auf ca. 110°C gesteigert. Die Produktbildung wurde $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -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 (Polyethylenschlauch 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) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	Reaktions- bed. [°C (h)]	Ausb. [g (%)]	$\text{M}^+ \text{[}^{a]}\text{[}^{b]}\text{[}^{c]}\text{[}^{d]}\text{[}^{e]}\text{[}^{f]}\text{[}^{g]}\text{[}^{h]}\text{[}^{i]}\text{[}^{j]}\text{[}^{k]}\text{[}^{l]}\text{[}^{m]}\text{[}^{n]}\text{[}^{o]}\text{[}^{p]}\text{[}^{q]}\text{[}^{r]}\text{[}^{s]}\text{[}^{t]}\text{[}^{u]}\text{[}^{v]}\text{[}^{w]}\text{[}^{x]}\text{[}^{y]}\text{[}^{z]}\text{[}^{aa]}\text{[}^{ab]}\text{[}^{ac]}\text{[}^{ad]}\text{[}^{ae]}\text{[}^{af]}\text{[}^{ag]}\text{[}^{ah]}\text{[}^{ai]}\text{[}^{aj]}\text{[}^{ak]}\text{[}^{al]}\text{[}^{am]}\text{[}^{an]}\text{[}^{ao]}\text{[}^{ap]}\text{[}^{aq]}\text{[}^{ar]}\text{[}^{as]}\text{[}^{at]}\text{[}^{au]}\text{[}^{av]}\text{[}^{aw]}\text{[}^{ax]}\text{[}^{ay]}\text{[}^{az]}\text{[}^{ba]}\text{[}^{bb]}\text{[}^{bc]}\text{[}^{bd]}\text{[}^{be]}\text{[}^{bf]}\text{[}^{bg]}\text{[}^{bh]}\text{[}^{bi]}\text{[}^{bj]}\text{[}^{bk]}\text{[}^{bl]}\text{[}^{bm]}\text{[}^{bn]}\text{[}^{bo]}\text{[}^{bp]}\text{[}^{bq]}\text{[}^{br]}\text{[}^{bs]}\text{[}^{bt]}\text{[}^{bu]}\text{[}^{bv]}\text{[}^{bw]}\text{[}^{bx]}\text{[}^{by]}\text{[}^{bz]}\text{[}^{ca]}\text{[}^{cb]}\text{[}^{cc]}\text{[}^{cd]}\text{[}^{ce]}\text{[}^{cf]}\text{[}^{cg]}\text{[}^{ch]}\text{[}^{ci]}\text{[}^{cj]}\text{[}^{ck]}\text{[}^{cl]}\text{[}^{cm]}\text{[}^{cn]}\text{[}^{co]}\text{[}^{cp]}\text{[}^{cq]}\text{[}^{cr]}\text{[}^{cs]}\text{[}^{ct]}\text{[}^{cu]}\text{[}^{cv]}\text{[}^{cw]}\text{[}^{cx]}\text{[}^{cy]}\text{[}^{cz]}\text{[}^{da]}\text{[}^{db]}\text{[}^{dc]}\text{[}^{dd]}\text{[}^{de]}\text{[}^{df]}\text{[}^{dg]}\text{[}^{dh]}\text{[}^{di]}\text{[}^{dj]}\text{[}^{dk]}\text{[}^{dl]}\text{[}^{dm]}\text{[}^{dn]}\text{[}^{do]}\text{[}^{dp]}\text{[}^{dq]}\text{[}^{dr]}\text{[}^{ds]}\text{[}^{dt]}\text{[}^{du]}\text{[}^{dv]}\text{[}^{dw]}\text{[}^{dx]}\text{[}^{dy]}\text{[}^{dz]}\text{[}^{ea]}\text{[}^{eb]}\text{[}^{ec]}\text{[}^{ed]}\text{[}^{ee]}\text{[}^{ef]}\text{[}^{eg]}\text{[}^{eh]}\text{[}^{ei]}\text{[}^{ej]}\text{[}^{ek]}\text{[}^{el]}\text{[}^{em]}\text{[}^{en]}\text{[}^{eo]}\text{[}^{ep]}\text{[}^{eq]}\text{[}^{er]}\text{[}^{es]}\text{[}^{et]}\text{[}^{eu]}\text{[}^{ev]}\text{[}^{ew]}\text{[}^{ex]}\text{[}^{ey}]\text{[}^{fa]}\text{[}^{fb]}\text{[}^{fc]}\text{[}^{fd]}\text{[}^{fe]}\text{[}^{ff]}\text{[}^{fg]}\text{[}^{fh]}\text{[}^{fi]}\text{[}^{fj]}\text{[}^{fk]}\text{[}^{fl]}\text{[}^{fm]}\text{[}^{fn]}\text{[}^{fo]}\text{[}^{fp]}\text{[}^{fq]}\text{[}^{fr]}\text{[}^{fs]}\text{[}^{ft]}\text{[}^{fu]}\text{[}^{fv]}\text{[}^{fw]}\text{[}^{fx]}\text{[}^{fy]}\text{[}^{gz]}\text{[}^{ha]}\text{[}^{hb]}\text{[}^{hc]}\text{[}^{hd]}\text{[}^{he]}\text{[}^{hf]}\text{[}^{hg]}\text{[}^{hh]}\text{[}^{hi]}\text{[}^{hj]}\text{[}^{hk]}\text{[}^{hl]}\text{[}^{hm]}\text{[}^{hn]}\text{[}^{ho]}\text{[}^{hp]}\text{[}^{hq]}\text{[}^{hr]}\text{[}^{hs]}\text{[}^{ht]}\text{[}^{hu]}\text{[}^{hv]}\text{[}^{hw]}\text{[}^{hx]}\text{[}^{hy]}\text{[}^{iz]}\text{[}^{ja]}\text{[}^{jb]}\text{[}^{jc]}\text{[}^{jd]}\text{[}^{je]}\text{[}^{jf]}\text{[}^{jg]}\text{[}^{jh]}\text{[}^{ji]}\text{[}^{jj]}\text{[}^{jk]}\text{[}^{jl]}\text{[}^{jm]}\text{[}^{jn]}\text{[}^{jo]}\text{[}^{jp]}\text{[}^{jq]}\text{[}^{jr]}\text{[}^{js]}\text{[}^{jt]}\text{[}^{ju]}\text{[}^{jv]}\text{[}^{jw]}\text{[}^{jx]}\text{[}^{jy]}\text{[}^{kz]}\text{[}^{la]}\text{[}^{lb]}\text{[}^{lc]}\text{[}^{ld]}\text{[}^{le]}\text{[}^{lf]}\text{[}^{lg]}\text{[}^{lh]}\text{[}^{li]}\text{[}^{lj]}\text{[}^{lk]}\text{[}^{ll]}\text{[}^{lm]}\text{[}^{ln]}\text{[}^{lo]}\text{[}^{lp]}\text{[}^{lq]}\text{[}^{lr]}\text{[}^{ls]}\text{[}^{lt]}\text{[}^{lu]}\text{[}^{lv]}\text{[}^{lw]}\text{[}^{lx]}\text{[}^{ly]}\text{[}^{mz]}\text{[}^{na]}\text{[}^{nb]}\text{[}^{nc]}\text{[}^{nd]}\text{[}^{ne]}\text{[}^{nf]}\text{[}^{ng]}\text{[}^{nh]}\text{[}^{ni]}\text{[}^{nj]}\text{[}^{nk]}\text{[}^{nl]}\text{[}^{nm]}\text{[}^{nn]}\text{[}^{no]}\text{[}^{np]}\text{[}^{nq]}\text{[}^{nr]}\text{[}^{ns]}\text{[}^{nt]}\text{[}^{nu]}\text{[}^{nv]}\text{[}^{nw]}\text{[}^{nx]}\text{[}^{ny]}\text{[}^{oz]}\text{[}^{pa]}\text{[}^{pb]}\text{[}^{pc]}\text{[}^{pd]}\text{[}^{pe]}\text{[}^{pf]}\text{[}^{pg]}\text{[}^{ph]}\text{[}^{pi]}\text{[}^{pj]}\text{[}^{pk]}\text{[}^{pl]}\text{[}^{pm]}\text{[}^{pn]}\text{[}^{po]}\text{[}^{pp]}\text{[}^{pq]}\text{[}^{pr]}\text{[}^{ps]}\text{[}^{pt]}\text{[}^{pu]}\text{[}^{pv]}\text{[}^{pw]}\text{[}^{px]}\text{[}^{py]}\text{[}^{qz]}\text{[}^{ra]}\text{[}^{rb]}\text{[}^{rc]}\text{[}^{rd]}\text{[}^{re]}\text{[}^{rf]}\text{[}^{rg]}\text{[}^{rh]}\text{[}^{ri]}\text{[}^{rj]}\text{[}^{rk]}\text{[}^{rl]}\text{[}^{rm]}\text{[}^{rn]}\text{[}^{ro]}\text{[}^{rp]}\text{[}^{rq]}\text{[}^{rr]}\text{[}^{rs]}\text{[}^{rt]}\text{[}^{ru]}\text{[}^{rv]}\text{[}^{rw]}\text{[}^{rx]}\text{[}^{ry]}\text{[}^{sz]}\text{[}^{ta]}\text{[}^{tb]}\text{[}^{tc]}\text{[}^{td]}\text{[}^{te]}\text{[}^{tf]}\text{[}^{tg]}\text{[}^{th]}\text{[}^{ti]}\text{[}^{tj]}\text{[}^{tk]}\text{[}^{tl]}\text{[}^{tm]}\text{[}^{tn]}\text{[}^{to]}\text{[}^{tp]}\text{[}^{tq]}\text{[}^{tr]}\text{[}^{ts]}\text{[}^{tt]}\text{[}^{tu]}\text{[}^{tv]}\text{[}^{tw]}\text{[}^{tx]}\text{[}^{ty]}\text{[}^{uz]}\text{[}^{va]}\text{[}^{vb]}\text{[}^{vc]}\text{[}^{vd]}\text{[}^{ve]}\text{[}^{vf]}\text{[}^{vg]}\text{[}^{vh]}\text{[}^{vi]}\text{[}^{vj]}\text{[}^{vk]}\text{[}^{vl]}\text{[}^{vm]}\text{[}^{vn]}\text{[}^{vo]}\text{[}^{vp]}\text{[}^{vq]}\text{[}^{vr]}\text{[}^{vs]}\text{[}^{vt]}\text{[}^{vu]}\text{[}^{vv]}\text{[}^{vw]}\text{[}^{vx]}\text{[}^{vy]}\text{[}^{wz]}\text{[}^{xa]}\text{[}^{xb]}\text{[}^{xc]}\text{[}^{xd]}\text{[}^{xe]}\text{[}^{xf]}\text{[}^{xg]}\text{[}^{xh]}\text{[}^{xi]}\text{[}^{xj]}\text{[}^{xk]}\text{[}^{xl]}\text{[}^{xm]}\text{[}^{xn]}\text{[}^{xo]}\text{[}^{xp]}\text{[}^{xq]}\text{[}^{xr]}\text{[}^{xs]}\text{[}^{xt]}\text{[}^{xu]}\text{[}^{xv]}\text{[}^{xw]}\text{[}^{xx]}\text{[}^{xy]}\text{[}^{yz]}\text{[}^{za]}\text{[}^{zb]}\text{[}^{zc]}\text{[}^{zd]}\text{[}^{ze]}\text{[}^{zf]}\text{[}^{zg]}\text{[}^{zh]}\text{[}^{zi]}\text{[}^{zj]}\text{[}^{zk]}\text{[}^{zl]}\text{[}^{zm]}\text{[}^{zn]}\text{[}^{zo]}\text{[}^{zp]}\text{[}^{zq]}\text{[}^{zr]}\text{[}^{zs]}\text{[}^{zt]}\text{[}^{zu]}\text{[}^{zv]}\text{[}^{zw]}\text{[}^{zx]}\text{[}^{zy]}\text{[}^{aa]}\text{[}^{ab]}\text{[}^{ac]}\text{[}^{ad]}\text{[}^{ae]}\text{[}^{af]}\text{[}^{ag]}\text{[}^{ah]}\text{[}^{ai]}\text{[}^{aj]}\text{[}^{ak]}\text{[}^{al]}\text{[}^{am]}\text{[}^{an]}\text{[}^{ao]}\text{[}^{ap]}\text{[}^{aq]}\text{[}^{ar]}\text{[}^{as]}\text{[}^{at]}\text{[}^{au]}\text{[}^{av]}\text{[}^{aw]}\text{[}^{ax]}\text{[}^{ay]}\text{[}^{az]}\text{[}^{ba]}\text{[}^{bb]}\text{[}^{bc]}\text{[}^{bd]}\text{[}^{be]}\text{[}^{bf]}\text{[}^{bg]}\text{[}^{bh]}\text{[}^{bi]}\text{[}^{bj]}\text{[}^{bk]}\text{[}^{bl]}\text{[}^{bm]}\text{[}^{bn]}\text{[}^{bo]}\text{[}^{bp]}\text{[}^{bq]}\text{[}^{br]}\text{[}^{bs]}\text{[}^{bt]}\text{[}^{bu]}\text{[}^{bv]}\text{[}^{bw]}\text{[}^{bx]}\text{[}^{by]}\text{[}^{bz]}\text{[}^{ca]}\text{[}^{cb]}\text{[}^{cc]}\text{[}^{cd]}\text{[}^{ce]}\text{[}^{cf]}\text{[}^{cg]}\text{[}^{ch]}\text{[}^{ci]}\text{[}^{cj]}\text{[}^{ck]}\text{[}^{cl]}\text{[}^{cm]}\text{[}^{cn]}\text{[}^{co]}\text{[}^{cp]}\text{[}^{cq]}\text{[}^{cr]}\text{[}^{cs]}\text{[}^{ct]}\text{[}^{cu]}\text{[}^{cv]}\text{[}^{cw]}\text{[}^{cx]}\text{[}^{cy]}\text{[}^{cz]}\text{[}^{da]}\text{[}^{db]}\text{[}^{dc]}\text{[}^{dd]}\text{[}^{de]}\text{[}^{df]}\text{[}^{dg]}\text{[}^{dh]}\text{[}^{di]}\text{[}^{dj]}\text{[}^{dk]}\text{[}^{dl]}\text{[}^{dm]}\text{[}^{dn]}\text{[}^{do]}\text{[}^{dp]}\text{[}^{dq]}\text{[}^{dr]}\text{[}^{ds]}\text{[}^{dt]}\text{[}^{du]}\text{[}^{dv]}\text{[}^{dw]}\text{[}^{dx]}\text{[}^{dy]}\text{[}^{dz]}\text{[}^{ea]}\text{[}^{eb]}\text{[}^{ec]}\text{[}^{ed]}\text{[}^{ee]}\text{[}^{ef]}\text{[}^{eg]}\text{[}^{eh]}\text{[}^{ei]}\text{[}^{ej]}\text{[}^{ek]}\text{[}^{el]}\text{[}^{em]}\text{[}^{en]}\text{[}^{eo]}\text{[}^{ep]}\text{[}^{eq]}\text{[}^{er]}\text{[}^{es]}\text{[}^{et]}\text{[}^{eu]}\text{[}^{ev]}\text{[}^{ew]}\text{[}^{ex]}\text{[}^{ey]}\text{[}^{fz]}\text{[}^{ga]}\text{[}^{gb]}\text{[}^{gc]}\text{[}^{gd]}\text{[}^{ge]}\text{[}^{gf]}\text{[}^{gg]}\text{[}^{gh]}\text{[}^{gi]}\text{[}^{gj]}\text{[}^{gk]}\text{[}^{gl]}\text{[}^{gm]}\text{[}^{gn]}\text{[}^{go]}\text{[}^{gp]}\text{[}^{gq]}\text{[}^{gr]}\text{[}^{gs]}\text{[}^{gt]}\text{[}^{gu]}\text{[}^{gv]}\text{[}^{gw]}\text{[}^{gx]}\text{[}^{gy]}\text{[}^{hz]}\text{[}^{ia]}\text{[}^{ib]}\text{[}^{ic]}\text{[}^{id]}\text{[}^{ie]}\text{[}^{if]}\text{[}^{ig]}\text{[}^{ih]}\text{[}^{ii]}\text{[}^{ij]}\text{[}^{ik]}\text{[}^{il]}\text{[}^{im]}\text{[}^{in]}\text{[}^{io]}\text{[}^{ip]}\text{[}^{iq]}\text{[}^{ir]}\text{[}^{is]}\text{[}^{it]}\text{[}^{iu]}\text{[}^{iv]}\text{[}^{iw]}\text{[}^{ix]}\text{[}^{iy]}\text{[}^{jz]}\text{[}^{ka]}\text{[}^{kb]}\text{[}^{kc]}\text{[}^{kd]}\text{[}^{ke]}\text{[}^{kf]}\text{[}^{kg]}\text{[}^{kh]}\text{[}^{ki]}\text{[}^{kj]}\text{[}^{kl]}\text{[}^{km]}\text{[}^{kn]}\text{[}^{ko]}\text{[}^{kp]}\text{[}^{kq]}\text{[}^{kr]}\text{[}^{ks]}\text{[}^{kt]}\text{[}^{ku]}\text{[}^{kv]}\text{[}^{kw]}\text{[}^{kx]}\text{[}^{ky]}\text{[}^{lz]}\text{[}^{ma]}\text{[}^{mb]}\text{[}^{mc]}\text{[}^{md]}\text{[}^{me]}\text{[}^{mf]}\text{[}^{mg]}\text{[}^{mh]}\text{[}^{mi]}\text{[}^{mj]}\text{[}^{mk]}\text{[}^{ml]}\text{[}^{mn]}\text{[}^{mo]}\text{[}^{mp]}\text{[}^{mq]}\text{[}^{mr]}\text{[}^{ms]}\text{[}^{mt]}\text{[}^{mu]}\text{[}^{mv]}\text{[}^{mw]}\text{[}^{mx]}\text{[}^{my]}\text{[}^{nz]}\text{[}^{oa]}\text{[}^{ob]}\text{[}^{oc]}\text{[}^{od]}\text{[}^{oe]}\text{[}^{of]}\text{[}^{og]}\text{[}^{oh]}\text{[}^{oi]}\text{[}^{oj]}\text{[}^{ok]}\text{[}^{ol]}\text{[}^{om]}\text{[}^{on]}\text{[}^{oo]}\text{[}^{op]}\text{[}^{oq]}\text{[}^{or]}\text{[}^{os]}\text{[}^{ot]}\text{[}^{ou]}\text{[}^{ov]}\text{[}^{ow]}\text{[}^{ox]}\text{[}^{oy]}\text{[}^{pz]}\text{[}^{qa]}\text{[}^{qb]}\text{[}^{qc]}\text{[}^{qd]}\text{[}^{qe]}\text{[}^{qf]}\text{[}^{qg]}\text{[}^{qh]}\text{[}^{qi]}\text{[}^{qj]}\text{[}^{qk]}\text{[}^{ql]}\text{[}^{qm]}\text{[}^{qn]}\text{[}^{qo]}\text{[}^{qp]}\text{[}^{qq]}\text{[}^{qr]}\text{[}^{qs]}\text{[}^{qt]}\text{[}^{qu]}\text{[}^{qv]}\text{[}^{qw]}\text{[}^{qx]}\text{[}^{qy]}\text{[}^{rz]}\text{[}^{sa]}\text{[}^{sb]}\text{[}^{sc]}\text{[}^{sd]}\text{[}^{se]}\text{[}^{sf]}\text{[}^{sg]}\text{[}^{sh]}\text{[}^{si]}\text{[}^{sj]}\text{[}^{sk]}\text{[}^{sl]}\text{[}^{sm]}\text{[}^{sn]}\text{[}^{so]}\text{[}^{sp]}\text{[}^{sq]}\text{[}^{sr]}\text{[}^{ss]}\text{[}^{st]}\text{[}^{su]}\text{[}^{sv]}\text{[}^{sw]}\text{[}^{sx]}\text{[}^{sy]}\text{[}^{tz]}\text{[}^{ua]}\text{[}^{ub]}\text{[}^{uc]}\text{[}^{ud]}\text{[}^{ue]}\text{[}^{uf]}\text{[}^{ug]}\text{[}^{uh]}\text{[}^{ui]}\text{[}^{uj]}\text{[}^{uk]}\text{[}^{ul]}\text{[}^{um]}\text{[}^{un]}\text{[}^{uo]}\text{[}^{up]}\text{[}^{uq]}\text{[}^{ur]}\text{[}^{us]}\text{[}^{ut]}\text{[}^{uu]}\text{[}^{uv]}\text{[}^{uw]}\text{[}^{ux]}\text{[}^{uy]}\text{[}^{vz]}\text{[}^{wa]}\text{[}^{wb]}\text{[}^{wc]}\text{[}^{wd]}\text{[}^{we]}\text{[}^{wf]}\text{[}^{wg]}\text{[}^{wh]}\text{[}^{wi]}\text{[}^{wj]}\text{[}^{wk]}\text{[}^{wl]}\text{[}^{wm]}\text{[}^{wn]}\text{[}^{wo]}\text{[}^{wp]}\text{[}^{wq]}\text{[}^{wr]}\text{[}^{ws]}\text{[}^{wt]}\text{[}^{wu]}\text{[}^{wv]}\text{[}^{ww]}\text{[}^{wx]}\text{[}^{wy]}\text{[}^{xz]}\text{[}^{ya]}\text{[}^{yb]}\text{[}^{yc]}\text{[}^{yd]}\text{[}^{ye]}\text{[}^{yf]}\text{[}^{yg]}\text{[}^{yh]}\text{[}^{yi]}\text{[}^{yj]}\text{[}^{yk]}\text{[}^{yl]}\text{[}^{ym]}\text{[}^{yn]}\text{[}^{yo]}\text{[}^{yp]}\text{[}^{yq]}\text{[}^{yr]}\text{[}^{ys]}\text{[}^{yt]}\text{[}^{yu]}\text{[}^{yv]}\text{[}^{yw]}\text{[}^{yx]}\text{[}^{yz]}\text{[}^{za]}\text{[}^{zb]}\text{[}^{zc]}\text{[}^{zd]}\text{[}^{ze]}\text{[}^{zf]}\text{[}^{zg]}\text{[}^{zh]}\text{[}^{zi]}\text{[}^{zj]}\text{[}^{zk]}\text{[}^{zl]}\text{[}^{zm]}\text{[}^{zn]}\text{[}^{zo]}\text{[}^{zp]}\text{[}^{zq]}\text{[}^{zr]}\text{[}^{zs]}\text{[}^{zt]}\text{[}^{zu]}\text{[}^{zv]}\text{[}^{zw]}\text{[}^{zx]}\text{[}^{zy}]\text{[}^{aa]}\text{[}^{ab]}\text{[}^{ac]}\text{[}^{ad]}\text{[}^{ae]}\text{[}^{af]}\text{[}^{ag]}\text{[}^{ah]}\text{[}^{ai]}\text{[}^{aj]}\text{[}^{ak]}\text{[}^{al]}\text{[}^{am]}\text{[}^{an]}\text{[}^{ao]}\text{[}^{ap]}\text{[}^{aq]}\text{[}^{ar]}\text{[}^{as]}\text{[}^{at]}\text{[}^{au]}\text{[}^{av]}\text{[}^{aw]}\text{[}^{ax]}\text{[}^{ay]}\text{[}^{az]}\text{[}^{ba]}\text{[}^{bb]}\text{[}^{bc]}\text{[}^{bd]}\text{[}^{be]}\text{[}^{bf]}\text{[}^{bg]}\text{[}^{bh]}\text{[}^{bi]}\text{[}^{bj]}\text{[}^{bk]}\text{[}^{bl]}\text{[}^{bm]}\text{[}^{bn]}\text{[}^{bo]}\text{[}^{bp]}\text{[}^{bq]}\text{[}^{br]}\text{[}^{bs]}\text{[}^{bt]}\text{[}^{bu]}\text{[}^{bv]}\text{[}^{bw]}\text{[}^{bx]}\text{[}^{by]}\text{[}^{bz]}\text{[}^{ca]}\text{[}^{cb]}\text{[}^{cc]}\text{[}^{cd]}\text{[}^{ce]}\text{[}^{cf]}\text{[}^{cg]}\text{[}^{ch]}\text{[}^{ci]}\text{[}^{cj]}\text{[}^{ck]}\text{[}^{cl]}\text{[}^{cm]}\text{[}^{cn]}\text{[}^{co]}\text{[}^{cp]}\text{[}^{cq]}\text{[}^{cr]}\text{[}^{cs]}\text{[}^{ct]}\text{[}^{cu]}\text{[}^{cv]}\text{[}^{cw]}\text{[}^{cx]}\text{[}^{cy]}\text{[}^{cz]}\text{[}^{da]}\text{[}^{db]}\text{[}^{dc]}\text{[}^{dd]}\text{[}^{de]}\text{[}^{df]}\text{[}^{dg]}\text{[}^{dh]}\text{[}^{di]}\text{[}^{dj]}\text{[}^{dk]}\text{[}^{dl]}\text{[}^{dm]}\text{[}^{dn]}\text{[}^{do]}\text{[}^{dp]}\text{[}^{dq]}\text{[}^{dr]}\text{[}^{ds]}\text{[}^{dt]}\text{[}^{du]}\text{[}^{dv]}\text{[}^{dw]}\text{[}^{dx]}\text{[}^{dy]}\text{[}^{dz]}\text{[}^{ea]}\text{[}^{eb]}\text{[}^{ec]}\text{[}^{ed]}\text{[}^{ee]}\text{[}^{ef]}\text{[}^{eg]}\text{[}^{eh]}\text{[}^{ei]}\text{[}^{ej]}\text{[}^{ek]}\text{[}^{el]}\text{[}^{em]}\text{[}^{en]}\text{[}^{eo]}\text{[}^{ep]}\text{[}^{eq]}\text{[}^{er]}\text{[}^{es]}\text{[}^{et]}\text{[}^{eu]}\text{[}^{ev]}\text{[}^{ew]}\text{[}^{ex]}\text{[}^{ey]}\text{[}^{fz]}\text{[}^{ga]}\text{[}^{gb]}\text{[}^{gc]}\text{[}^{gd]}\text{[}^{ge]}\text{[}^{gf]}\text{[}^{gg]}\text{[}^{gh]}\text{[}^{gi]}\text{[}^{gj]}\text{[}^{gk]}\text{[}^{gl]}\text{[}^{gm]}\text{[}^{gn]}\text{[}^{go]}\text{[}^{gp]}\text{[}^{gq]}\text{[}^{gr]}\text{[}^{gs]}\text{[}^{gt]}\text{[}^{gu]}\text{[}^{gv]}\text{[}^{gw]}\text{[}^{gx]}\text{[}^{gy]}\text{[}^{hz]}\text{[}^{ia]}\text{[}^{ib]}\text{[}^{ic]}\text{[}^{id]}\text{[}^{ie]}\text{[}^{if]}\text{[}^{ig]}\text{[}^{ih]}\text{[}^{ii]}\text{[}^{ij]}\text{[}^{ik]}\text{[}^{il]}\text{[}^{im]}\text{[}^{in]}\text{[}^{io]}\text{[}^{ip]}\text{[}^{iq]}\text{[}^{ir]}\text{[}^{is]}\text{[}^{it]}\text{[}^{iu]}\text{[}^{iv]}\text{[}^{iw]}\text{[}^{ix]}\text{[}^{iy]}\text{[}^{jz]}\text{[}^{ka]}\text{[}^{kb]}\text{[}^{kc]}\text{[}^{kd]}\text{[}^{ke]}\text{[}^{kf]}\text{[}^{kg]}\text{[}^{kh]}\text{[}^{ki]}\text{[}^{kj]}\text{[}^{kl]}\text{[}^{km]}\text{[}^{kn]}\text{[}^{ko]}\text{[}^{kp]}\text{[$
--	----------------------	--	-----------------------------	------------------	--

misch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tab. 1). Ansätze, 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 $[\mu_2\text{-(RP-CH}_2\text{-PR)}]\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $[(\mu_3\text{-PR})(\eta^2\text{-}\mu_3\text{-PRCH}_2)]\text{-Fe}_3(\text{CO})_9$ ($\text{R} = \text{NEt}_2$, 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 dünnsschichtchromatographische Trennung dieser Produkte gelang nicht.

Röntgenstrukturanalyse von 6c^[21]: Kristalle von **6c** aus Petroläther (40–60 °C), $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Fe}_3\text{NO}_9\text{P}_2$, monoklin, Raumgruppe $\text{Pna}2_1$, $a = 2668.2(3)$, $b = 1020.2(1)$, $c = 916.1(2)$ pm, $V = 2493.6(9)$ pm³ ($\times 10^{-6}$), $Z = 4$; $F(000) = 1264$, $M = 624.8$, $d_{\text{ber.}} = 1.66$ Mg · m⁻³, Kristallgröße 0.15 × 0.30 × 0.45 mm, $T = 20^\circ\text{C}$, Röntgenstrahlung: $\text{Mo-K}\alpha$, $\lambda = 71.073$ 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° ($\sin \Theta/\lambda$)_{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 $F_o^2 < 2.00\sigma(F_o^2)$, Parameterzahl 322, $R = 0.021$, $R_w = 0.018$, Gewichte: $w^{-1} = \sigma(F_o^2) + 0.0001 F_o^2$, 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 (pm² $\times 10^{-1}$) von **6c**. $U(\text{eq})$: äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(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)

- ^[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. Obshch. 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. Immenkeppel, F. Knoch, *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. Knoch, *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- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{MgBr}$, 2,4,6- $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Li}$, 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OLi}$ und 2,6,4- $t\text{Bu}_2\text{MeC}_6\text{H}_2\text{OLi}$ wurden durch Umsetzung von 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$, 2,4,6- $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}$, 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ bzw. 2,6,4- $t\text{Bu}_2\text{MeC}_6\text{H}_2\text{OH}$ mit Mg bzw. $n\text{BuLi}$ 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]