

Chemie polyfunktioneller Moleküle

CXXII.¹ Das komplexchemische Verhalten von Bis(diphenylphosphino)amin gegenüber Dieisennonacarbonyl und Reaktionen von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Ph}_2\text{P-NH-PPh}_2)] \cdot \text{THF}$

Jochen Ellermann ^{a,*}, Peter Gabold ^a, Falk A. Knoch ^a, Matthias Moll ^a, Diana Pohl ^a,
 Jörg Sutter ^a, Walter Bauer ^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-91058 Erlangen, Deutschland

^b Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestr. 42, D-91054 Erlangen, Deutschland

Eingegangen 26 Februar 1996; hergesehen 26 April 1996

Abstract

Treatment of $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ with bis(diphenylphosphino)amine, $\text{Ph}_2\text{P-NH-PPh}_2$, dppa (**1**) in THF yields $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\mu\text{-dppa})\text{Fe}(\text{CO})_4](\text{5})$ and $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppa})] \cdot \text{THF}$ (**6** · THF). Further reaction of **6** · THF with dppa gives $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppa})_2] \cdot 2 \text{ THF}$ (**9** · 2 THF) by CO-substitution, whereas $\text{P}(\text{n-Bu})\text{Ph}_2$, PPh_3 and PMe_3 add themselves to **6** · THF by forming the linear complexes $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\mu\text{-dppa})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{n-Bu})\text{Ph}_2](\text{7a})$, $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\mu\text{-dppa})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PPh}_3](\text{7b})$ and $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\mu\text{-dppa})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PMe}_3](\text{7c})$. The reaction of **6** · THF with HPPh_2 or ClPPh_2 results in carbonyl loss and oxidative addition of the phosphorus-hydride, respectively the phosphorus-chloride, to the diiron centre yielding the iron(I) compounds $[\text{Fe}_2(\text{H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_5(\mu\text{-dppa})] \cdot \text{THF}$ (**15** · THF) or $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4(\mu\text{-dppa})] \cdot \text{THF}$ (**16** · THF). Electrophilic attack of NOBF_4 leads to cleavage of the diiron complex **6** · THF into $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{dppa}] \text{BF}_4$ (**17**) and $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ without oxidation of the iron centres. In the solid state, compound **17** forms linear as well as symmetrical bifurcated H-bonds to the BF_4^- anions. Furthermore, the NH group of **6** · THF can be deprotonated by n-BuLi . Treatment of **6** in its lithiated form with ClPPh_2 yields $[\text{Fe}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{P-N-PPh}_2)(\text{CO})_6](\text{10})$ by simultaneous CO loss. The structures of **5**, **6** · THF, **7b**, **9** · 2 THF, **10**, **15** · CHCl_3 and **17** were determined by X-ray crystallography. As the X-ray crystallographic studies show, the PNP backbone of the coordinated ligand **1** is conformatively highly flexible. All the compounds were also characterized by ^1H NMR, $^{13}\text{C}({}^1\text{H})$ NMR, $^{31}\text{P}({}^1\text{H})$ NMR, mass, and IR spectroscopy.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ mit Bis(diphenylphosphino)amin, $\text{Ph}_2\text{P-NH-PPh}_2$, dppa (**1**) in THF führt zum Komplex $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\mu\text{-dppa})\text{Fe}(\text{CO})_4](\text{5})$ und seinem Folgeprodukt $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppa})] \cdot \text{THF}$ (**6** · THF). Die Reaktion von **6** · THF mit einem weiteren Äquivalent dppa verläuft unter CO-Substitution und Bildung von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppa})_2] \cdot 2 \text{ THF}$ (**9** · 2 THF), während sich $\text{P}(\text{n-Bu})\text{Ph}_2$, PPh_3 und PMe_3 durch nukleophilen Angriff an **6** · THF zu den offenkettigen Komplexen $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\mu\text{-dppa})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{n-Bu})\text{Ph}_2](\text{7a})$, $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\mu\text{-dppa})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PPh}_3](\text{7b})$ und $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\mu\text{-dppa})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PMe}_3](\text{7c})$ addieren. Die Eisen(I)-Verbindungen $[\text{Fe}_2(\text{H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_5(\mu\text{-dppa})] \cdot \text{THF}$ (**15** · THF) und $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4(\mu\text{-dppa})] \cdot \text{THF}$ (**16** · THF) sind durch oxidative Addition von HPPh_2 oder ClPPh_2 an **6** · THF bei gleichzeitiger CO-Eliminierung zugänglich. Elektrophiler Angriff von NOBF_4 führt zur Spaltung der zweikernigen Komplexverbindung **6** · THF in $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{dppa}] \text{BF}_4$ (**17**) und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, ohne daß dabei die Oxidationsstufe der Eisenatome verändert wird. Die Verbindung **17** bildet im Festzustand sowohl lineare, als auch symmetrische gabelförmige Wasserstoffbrückenbindungen zu den BF_4^- -Anionen aus. Außerdem läßt sich die NH-Gruppe des Komplexes **6** · THF durch n-BuLi deprotonieren. Anschließende Umsetzung des lithiierten **6** mit ClPPh_2 führt unter CO-Eliminierung zu $[\text{Fe}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{P-N-PPh}_2)(\text{CO})_6](\text{10})$. Die Strukturen der Verbindungen **5**, **6** · THF, **7b**, **9** · 2 THF, **10**, **15** · CHCl_3 und **17** wurden durch

* Corresponding author.

¹ CXXI Mitteilung siehe Ref. [1].

Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Sie belegen, daß das PNP-Gerüst des komplexgebundenen dppa eine außerordentlich große konformativie Flexibilität besitzt. Alle Verbindungen wurden außerdem durch ^1H -NMR-, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, Massen- und IR-Spektroskopie charakterisiert.

Keywords: Iron; Diphosphazane; Organophosphine; Bifurcated H-bonds

1. Einleitung

Tertiäre Organophosphinliganden spielen in der metallorganischen Komplexchemie eine bedeutende Rolle. Einerseits sind sie leicht zu synthetisieren, andererseits können sterische und elektronische Eigenschaften in systematischer Weise durch Variation der Substituenten am Phosphoratom verändert werden [2,3]. Der Ligand Bis(diphenylphosphino)amin ($\text{Ph}_2\text{P}-\text{NH}-\text{PPh}_2$, $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$, dppa, 1) [4–7] eröffnet wegen der direkten Verknüpfung aller Donoratome eine besonders variantenreiche Koordinationschemie [8–15]. Sein komplexchemisches Verhalten gegenüber zweikernigen Metalcarbonylen wurde bislang nur am Dicobaltocatocarbonyl (2) untersucht [8–10,16–18]. Im Rahmen dieser Arbeit berichten wir nun über Umsetzungen von 1 mit Dieisennonacarbonyl (3) und über Derivate der Verbindung $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppa})] \cdot \text{THF}$ (6 · THF).

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\mu\text{-dppa})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (5) und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppa})] \cdot \text{THF}$ (6 · THF)

Beim Lösen von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ (3) in THF entsteht die reaktive Spezies $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{THF}]$ (4) [19], welche unter Verdrängung des labil gebundenen THF mit dppa (1) reagiert. Die Reaktion kann dabei durch Bestrahlung mit UV-Licht beschleunigt werden. Setzt man 1 mit 3 im Molverhältnis von 1:2 in THF um, so entstehen gelbes $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\mu\text{-dppa})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (5) und rotes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppa})] \cdot \text{THF}$ (6 · THF).

Wie durch Vergleich der Moleküldarstellungen von 5 (Abb. 1) und 6 · THF (Abb. 2) ersichtlich ist, besitzt der Ligand dppa eine erstaunlich hohe konformativie Flexibilität. Außergewöhnlich erscheint vor allem seine Konformation in 5, denn die Koordination der beiden voluminösen $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen bewirkt eine starke Aufweitung des PNP-Winkels um 20.4° (139.3° in 5 an Stelle von 118.9° in 1 [20]). Sieht man von der später zu diskutierenden Verbindung $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\mu\text{-dppa})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$ (7b) ab, ist eine derartige Winkelaufweitung noch an keiner weiteren Komplexverbindung des dppa in dieser Größenordnung beobachtet worden. Neben der PNP-Winkelauflaufweitung ist die starke, ebenfalls ungewöhnliche Verdrillung der PPh_2 -Einheiten bemerkenswert und an freien Bis(phosphino)aminen bislang noch unbekannt [21].

Die NH-Gruppe in 5 wird von den $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Koordinationspolyedern fast vollständig abgeschirmt, so daß der NH-Wasserstoff keinerlei Tendenz zur Ausbildung von Brückenbindungen intermolekularer Art zeigt. Andererseits sind auch intramolekulare Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen der Carbonylgruppen nicht feststellbar, denn sowohl die IR-Schwingungsbande ($\nu_{\text{NH}} = 3343 \text{ cm}^{-1}$) als auch das im ^1H -NMR auftretende Signal der NH-Gruppe ($\delta_{\text{NH}} = 4.45 \text{ ppm}$) besitzen eine scharfe Kontur.

Im Festkörper-IR-Spektrum von 5 findet man erwartungsgemäß 8 $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungsbanden (s. Exp. Teil). Im Lösungs-IR-Spektrum (THF) beobachtet man jedoch nur noch drei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen [2049 cm^{-1} (m-st, A_1), 1977 cm^{-1} (m, A_1), 1937 cm^{-1} (sst, E)], wie man sie für ein isoliertes, trigonal-bipyramidales $\text{PFe}(\text{CO})_4$ -Koordinationspolyeder der Punktgruppe C_{3v} mit axialer P-Koordination [22] erwarten sollte. Die IR-Valenzschwingungen der PN-Einfachbindungen, die mit der $\gamma(\text{HNP}_2)$ -Schwingung koppeln [23], liegen im Erwartungsbereich zwischen 920 und 780 cm^{-1} .

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des in CD_2Cl_2 gelösten 5 zeigt für die CO-Liganden ein Pseudoquintett, das

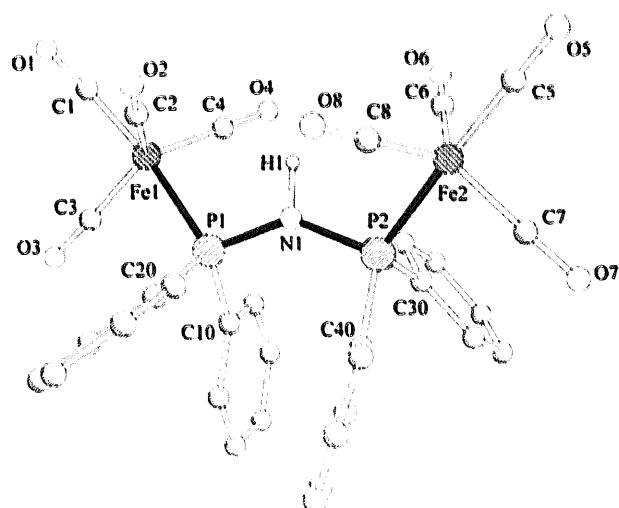


Abb. 1. Moleküldarstellung von 5 (ohne Phenyl-H-Atome). Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$]: $\text{Fe}(1)-\text{C}(1)$ 177.1(10), $\text{Fe}(1)-\text{C}(3)$ 177.0(10), $\text{Fe}(1)-\text{P}(1)$ 222.8(3), $\text{C}(1)-\text{O}(1)$ 115.3(12), $\text{P}(1)-\text{N}(1)$ 170.6(6), $\text{P}(2)-\text{N}(1)$ 171.0(7), $\text{P}(1)-\text{C}(10)$ 181.0(8), $\text{P}(1)-\text{C}(20)$ 183.3(9), $\text{C}(3)-\text{O}(3)$ 116.0(12), $\text{C}(3)-\text{Fe}(1)-\text{P}(1)$ 88.7(3), $\text{C}(1)-\text{Fe}(1)-\text{P}(1)$ 171.4(3), $\text{Fe}(1)-\text{P}(1)-\text{C}(10)$ 116.9(3), $\text{Fe}(1)-\text{P}(1)-\text{N}(1)$ 108.8(2), $\text{Fe}(2)-\text{P}(2)-\text{N}(1)$ 108.8(2), $\text{P}(1)-\text{N}(1)-\text{P}(2)$ 139.3(4), $\text{N}(1)-\text{P}(1)-\text{C}(10)$ 108.0(4), $\text{O}(1)-\text{C}(1)-\text{Fe}(1)$ 175.8(9).

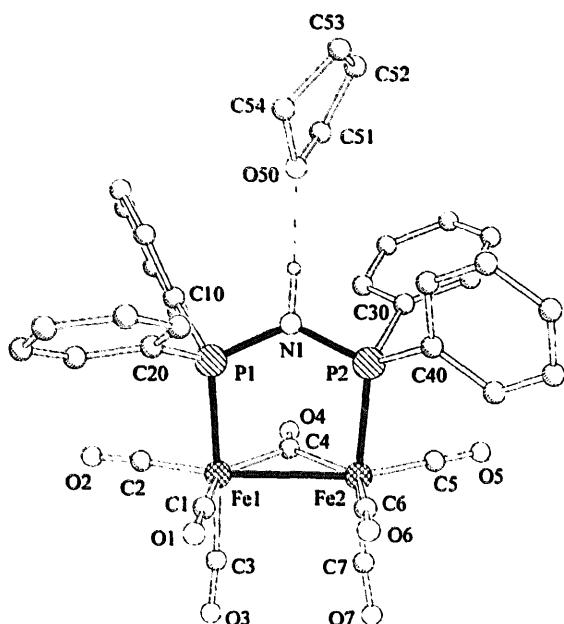


Abb. 2. Molekülmodell von **6 · THF** (ohne Phenyl-H-Atome). Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [$^{\circ}$]: Fe(1)–Fe(2) 266.8(1), Fe(1)–P(1) 224.4(1), Fe(1)–C(1) 182.5(5), Fe(1)–C(4) 197.9(4), P(1)–N(1) 169.0(3), P(2)–N(1) 167.6(3), P(1)–C(10) 184.4(4), C(1)–O(1) 114.0(6), C(4)–O(4) 118.5(5), O(50)–C(51) 138.5(9); P(1)–N(1)–P(2) 123.2(2), Fe(1)–C(4)–Fe(2) 85.6(2), Fe(2)–Fe(1)–C(1) 95.6(1), Fe(2)–Fe(1)–C(2) 150.6(2), Fe(2)–Fe(1)–C(3) 90.9(2), Fe(2)–Fe(1)–P(1) 93.7(1), Fe(1)–P(1)–C(10) 119.1(1), Fe(1)–P(1)–N(1) 113.9(1), C(51)–O(50)–C(54) 104.0(5).

einem ABX-System angehört. Der Kohlenstoff (X) koppiert mit zwei, im ^{13}C -Isotopomer chemisch nicht äquivalenten ^{31}P -Kernen (A und B), wobei das Erscheinungsbild des Kopplungsmusters im X-Teil aus dem Phänomen der virtuellen Kopplung resultiert [8,24,25]. Wie für dppa verbrückte Metallkomplexe bereits verschiedentlich gefunden wurde [8,26], werden auch für die *ipso*-, *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatome der PPh_2 -Einheiten Pseudoquintetts bzw. virtuelle Triplets [27] beobachtet. Lediglich für die *para*- ^{13}C -Kohlenstoffatome wird ein Singulett bei $\delta = 131.6$ ppm registriert. Das Auftreten nur eines Pseudoquintetts für die ^{13}C -Carbonylkohlenstoffe belegt, daß diese in den einzelnen $\text{PFe}(\text{CO})_4$ -Koordinationspolyedern fluktuieren. Die Kopplungskonstanten der Pseudoquintettsignale [24] wurden durch Simulation bestimmt und sind, wie die Signallagen der ^{13}C -Carbonyl- und ^{13}C -Phenylkohlenstoffresonanzen im Exp. Teil angeführt.

Mit **5** gelang erstmals die röntgenographische Strukturaufklärung eines Bis(tetracarbonyleisen)komplexes des Typs $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\mu-\text{R}_2\text{P}-\text{X}-\text{PR}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$. Verbindungen dieser Art wurden bisher in der Literatur nur selten erwähnt ($\text{X} = \text{CH}_2$, $\text{R} = \text{Ph}$ [28]; $\text{X} = \text{NCH}_3$, $\text{R} = \text{PF}_2$ [29,30]; $\text{X} = \text{O}$, $\text{R} = \text{OC}_2\text{H}_5$ [30,31]). Die Mehrzahl dieser Komplexe erwies sich als derart instabil, daß es nicht möglich war, sie in reiner Form zu isolieren [29–32]. Auch **5** ist, zumindest in Lösung

(THF) leicht zersetzblich und geht, vor allem bei direkter Lichteinwirkung, unter Eliminierung von Kohlenmonoxid in den CO-verbrückten Komplex **6 · THF** (Abb. 2) über.

Der PNP-Winkel des Liganden (123.2°) weicht in dieser Verbindung nur um 4.3° von dem des freien **1** ab. Dementsprechend sind beide Konformationen nahezu identisch und die PNP-Einheit in **6** praktisch spannungs-frei. Die NH-Gruppe ist sterisch entschirmt und kann problemlos mit dem Solvat-THF eine Wasserstoffbrückenbindung eingehen. Das FePNPFe -Fünfringgerüst in **6** ist nahezu planar. Der mittlere Abstand Fe–CO (terminal) 179.2 pm ist aufgrund des gestiegenen π -Akzeptorverhaltens der Carbonylgruppen kürzer als in **3** (183.5 pm [33]; 183.8 pm [34]), während der Abstand der beiden Eisenatome durch den Verlust zweier verbrückender CO-Gruppen deutlich zunimmt (266.8 pm in **6**; 252.3 pm in **3** [33]). Die Vergrößerung des Fe–Fe-Abstands führt gleichzeitig zu einer Aufweitung des Fe–C–Fe-Winkels am Brücken-C-Atom (77.6° in **3** [33] gegenüber 85.6° in **6**). Die terminalen CO-Gruppen liegen in ekliptischer Konformation vor.

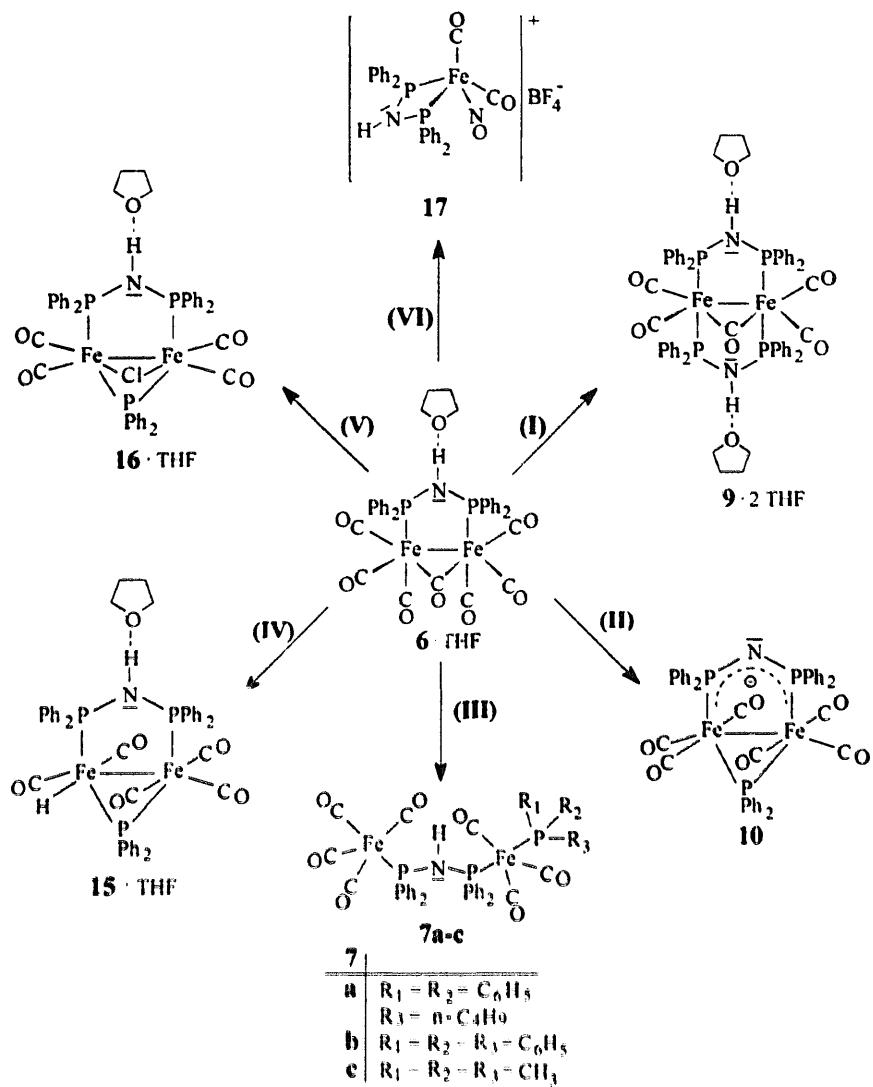
Das Festkörper-IR-Spektrum von **6 · THF** zeigt eine breite Grundabsorption von 3100 – 2800 cm^{-1} , welche charakteristisch für eine $\text{NH} \cdots \text{OC}_4\text{H}_8$ -Wasserstoffbrückenbindung ist. Auf dieser kommen zusätzlich die $\nu(\text{CH})$ -aromat.- und $\nu(\text{CH}_2)$ -Banden zu liegen. Die Anwesenheit von THF wird außerdem anhand der charakteristischen $\nu(\text{COC})$ Bande bei 1050 cm^{-1} erkannt.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6 · THF** zeigt für die endständigen CO-Gruppen nur ein Singulett bei $\delta = 222.5$ ppm. Das Auftreten nur eines Signals belegt, daß es sich, wie bei **5**, um ein fluktuierendes Molekül handelt. Allerdings dürfte der Austausch der einzelnen Typen von CO-Gruppen nur langsam vor sich gehen, denn das Brücken-CO-Signal bei $\delta = 213.8$ ppm besitzt eindeutig Triplettscharakter. Von den ^{13}C -Signalen der Phenylringe besitzt lediglich das der *ipso*-Kohlenstoffatome Pseudotriplettsstruktur und weist auf das Vorliegen eines ABX-Systems hin, während die ^{13}C -Resonanzen der *ortho*-, *meta*- und *para*-Kohlenstoffatome Singulets bilden.

Ahnlich wie die metallverbrückte Verbindung $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu-\text{CO})(\mu-\text{dppm})]$ (**8**) [$\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$] [33], deren Komplexchemie in den letzten Jahren von mehreren Arbeitsgruppen eingehend untersucht wurde [35–43], erweist sich auch $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu-\text{CO})(\mu-\text{dppa})] \cdot \text{THF}$ (**6 · THF**) als reaktives Edukt für weitere Derivatisierungen. Potentielle Reaktionspartner können **6 · THF** an verschiedenen reaktiven Zentren angreifen (s. Schema 1).

2.2. $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu-\text{CO})(\mu-\text{dppa})] \cdot 2 \text{ THF}$ (**9 · 2 THF**)

Setzt man **6 · THF** mit **1** im Molverhältnis von 1:1 in THF um (Schema 1/I), erhält man durch Substitution



Schema 1. (I) + dppa, = 2 CO, THF; (II) + n-BuLi, + ClPPh₂, = LiCl, = CO, = n-BuH, THF; (III) + PR₁R₂R₃, THF; (IV) + HPPh₂, = 2 CO, THF; (V) + ClPPh₂, = 3 CO, THF; (VI) + NOBF₄, = Fe(CO)₅, = THF, CH₂Cl₂.

zweier CO-Gruppen das tiefrote [Fe₂(CO)₄(μ-CO)(μ-dppa)₂] · 2 THF (**9 · 2 THF**), dessen dppa-Liganden ebenfalls THF über Wasserstoffbrückenbindungen fixieren (Abb. 3).

Der mittlere PNP-Winkel entspricht mit 117.6° nahezu dem des nicht koordinierten **1** [20], die Fe₂(CO)₅-Einheit ist planar. Während der FePNPFe-Fünfring in **6 · THF** fast planar ist, besitzen die entsprechenden Fünfringe in **9 · 2 THF** Envelope-Konformationen.

Im Festkörper-IR-Spektrum von **9 · 2 THF** findet man neben den $\nu(\text{CH}_3)$ -Banden des Kristall-THF (2985–2855 cm⁻¹) und den $\nu(\text{CH})$ -Absorptionen der Phenylringe (3080–3010 cm⁻¹) die (NH)-Valenzschwingungsbande bei 3165 cm⁻¹, deren breite Kontur das Vorliegen von (NH · · OC₆H₅)-Wasserstoffbrückenbindungen belegt. Wie bei **5** und **6 · THF** wird auch bei **9 · 2 THF** und den anderen Verbindungen auf die Wiedergabe der stets lagekonstanten P(C₆H₅)₂-Banden verzichtet und auf die Literatur [23,44] verwiesen. Die

Carbonylliganden des in CDCl₃ gelösten **9 · 2 THF** fluktuieren bei Raumtemperatur, denn für alle fünf CO-Gruppen wird im ¹³C-NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta = 232.8$ ppm registriert. Wegen seiner großen Halbwertsbreite ist zu vermuten, daß die Koaleszenztemperatur in Nähe der Meßtemperatur (25 °C) liegt. Für die Signale der *ortho*-, *meta*- und *para*-Phenylkohlenstoffe werden bei **9 · 2 THF** nur Singulets beobachtet; für die *ipso*-Kohlenstoffatome jedoch ein kompliziertes, aus neun Linien bestehendes Aufspaltungs muster (Pseudononet), welches den X-Teil eines ABCDX-Systems repräsentiert. Auch für dieses Signalmuster wurde eine ¹³C-NMR-Simulation durchgeführt (Kopplungskonstanten s. Exp. Teil).

2.3. [Fe₂(μ-PPPh₂)(μ-Ph₂P-N-PPPh₂)(CO)₆] (10)

Setzt man **6 · THF** mit n-Butyllithium im Molverhältnis von 1:1 bei –78 °C in THF um, so

erfolgt zunächst Deprotonierung der NH-Gruppe. Das dabei entstehende Komplexanion reagiert entsprechend Schema 1/II *in situ* mit Chlordiphenylphosphin zur orangefarbenen, PPh_2 -verbrückten Verbindung **10** weiter. Eine Ausbildung des Liganden $\text{N}(\text{PPh}_2)_3$ (**11**) [45], wie sie bei einkernigen $[\text{Ph}_2\text{P}-\text{N}-\text{PPh}_2]^-$ -substituierten Metallcarbonylen unter den gleichen Bedingungen auftritt [46,47], findet dabei nicht statt. Ursache dafür ist die ambidente Nukleophilie des entstehenden Komplexanions, dessen negative Ladung sowohl über die PNP-Bindung des Liganden als auch über die Metall-Metallbindung und die verbrückende CO-Gruppe delokalisiert ist. Wie Seyferth et al. berichteten, besitzen auch schwefelhaltige Komplexanionen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})$ -Grundgerüst ambident nukleophilen Charakter [48,49]. Eine analoge Zweistufenreaktion mit n-BuLi und ClPPh_2 gibt auch der zweifach CO-verbrückte Komplex $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppa})] \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$ (**12** · $1/2 \text{C}_6\text{H}_6) [8], nicht jedoch das CO-brückenfreie Manganderivat $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dppa})]$ (**13**) [50].$

Wie Abb. 4 zeigt, umgibt das Bis(diphenylphosphino)amid die beiden Eisenatome von **10** metall-

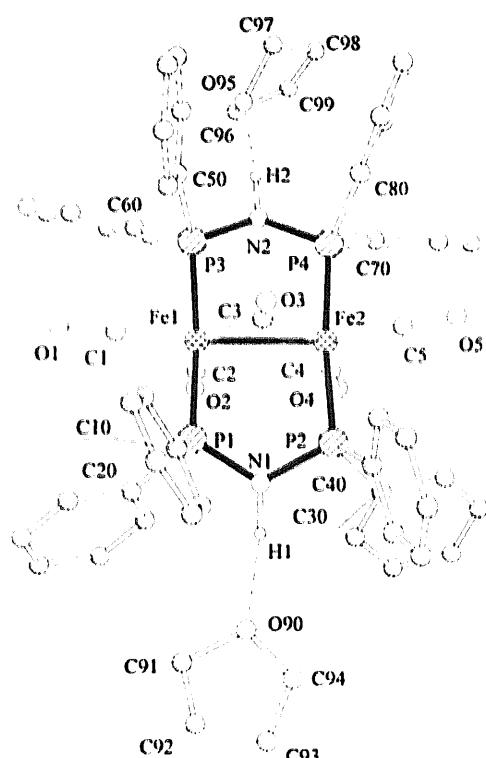


Abb. 3. Molekülldarstellung von 9·2 THF (ohne Phenyl-H-Atome). Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [°]: Fe(1)–Fe(2) 268.0(3), Fe(1)–C(1) 174.0(6), Fe(1)–C(3) 194.8(5), Fe(1)–P(1) 218.5(2), Fe(1)–P(3) 219.3(3), P(1)–N(1) 168.5(5), P(3)–N(2) 169.9(4), P(2)–N(1) 169.5(4), P(4)–N(2) 168.9(4), P(1)–C(10) 183.3(5), C(3)–O(3) 118.4(6), C(1)–O(1) 116.2(7); Fe(2)–Fe(1)–P(1) 92.4(1), Fe(2)–Fe(1)–P(3) 92.7(1), Fe(1)–C(3)–Fe(2) 85.9(2), Fe(2)–Fe(1)–C(1) 163.7(2), Fe(2)–Fe(1)–C(2) 89.6(2), P(1)–N(1)–P(2) 118.0(3), P(3)–N(2)–P(4) 117.1(2), Fe(1)–P(1)–N(1) 113.4(2), Fe(1)–P(3)–N(2) 113.0(2), Fe(1)–P(1)–C(10) 117.5(2), Fe(1)–Fe(2)–C(3) 46.5(1).

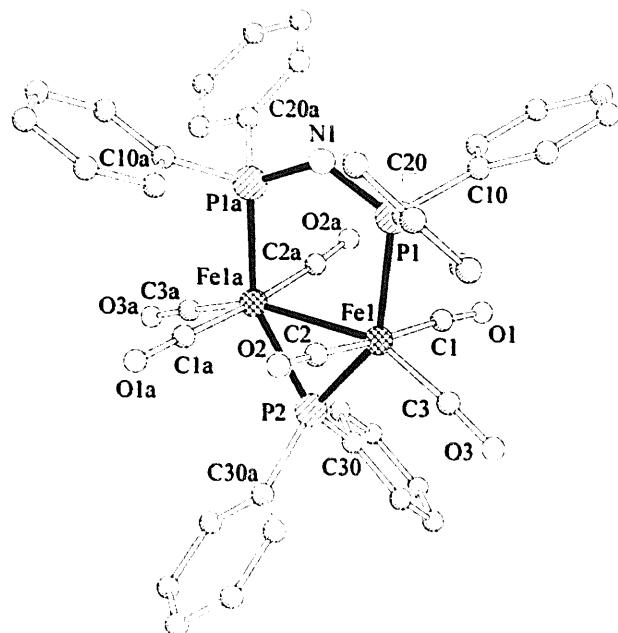


Abb. 4. Moleküldarstellung von 10 (ohne Phenyl-H-Atome). Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [$^{\circ}$]: Fe(1)-Fe(1A) 270.8(1), Fe(1)-P(1) 230.6(1), Fe(1)-P(2) 220.8(2), P(2)-Fe(1A) 220.8(2), P(1)-N(1) 160.2(2), P(1A)-N(1) 160.2(2), Fe(1)-C(1) 181.0(4), Fe(1)-C(3) 175.9(4), C(1)-O(1) 114.1(5), C(3)-O(3) 115.2(5), P(1)-C(10) 181.9(4); Fe(1)-P(2)-Fe(1A) 75.6(1), P(1)-Fe(1)-P(2) 144.2(1), P(1)-N(1)-P(1A) 128.2(3), C(1)-Fe(1)-C(2) 175.3(2), C(3)-Fe(1)-Fe(1A) 156.6(1), P(2)-Fe(1)-Fe(1A) 52.2(1).

verbrückend, wodurch eine FePNPFe-Fünfringegebene entsteht, in der auch das Phosphoratom der PPh_2 -Brücke zu liegen kommt. Eine Abwinkelung der (PNP)-Einheiten wie in **6** · THF und **9** · 2 THF liegt bei **10** nicht vor. Die (P–N)-Bindungslängen betragen 160.2 pm und sind somit eindeutig kürzer als die Abstände für (P–N)-Einfachbindungen (169–171 pm), wie sie bei den Komplexen **5**, **6** · THF und **9** · 2 THF gefunden wurden. Auf der anderen Seite ist der PNP-Winkel mit 128.2° deutlich größer als die bei **6** · THF und **9** · 2 THF gefundenen PNP-Winkel des dppa (118–123°). Beide Befunde deuten auf hohe Doppelbindungsanteile und Elektronen- delokalisation im Amidoliganden hin. Der Fe–Fe-Bindungsabstand ist mit 270.8 pm relativ groß. Abstände dieser Größenordnung wurden jedoch gelegentlich auch an anderen PPh_2 -verbrückten Eisen(1)-Komplexen mit Metall–Metallbindung gefunden [51–53]. Die Paare der *trans*-ständigen CO-Gruppen C(1)O(1)/C(2)O(2) und C(1a)O(1a)/C(2a)O(2a) liegen nicht koplanar, sondern gegeneinander verdrillt vor. Für die verbleibenden Carbonylliganden C(3)O(3) und C(3a)O(3a) befinden sich die energetisch günstigsten Lagen in den vom sperrigen Bis(diphenylphosphino)amid-Liganden abgewandten Positionen. Sie sind deshalb in Richtung der PPh_2 -Gruppe orientiert.

Das Festkörper-IR-Spektrum von **10** zeigt eine intensive $\nu(\text{P}-\text{N})$ -Bande bei 1142 cm^{-1} . Sie weist auf einen erheblichen (PN)-Doppelbindungsanteil hin, und ist typ-

isch für das anionische Ligandensystem $[\text{Ph}_2\text{P}-\text{N}-\text{PPh}_3]^-$ [8,54].

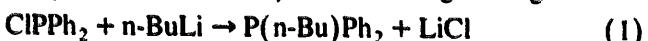
Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des in CD_2Cl_2 gelösten **10** zeigt zwei Signale bei $\delta = 235.8$ (t, $\mu\text{-PPh}_2$) und 71.6 ppm (d, $\mu\text{-Ph}_2\text{P-N-PPh}_2$). Auffallend ist die relativ kleine PP-Kopplungskonstante von 31 Hz, da an zweikernigen, PPh_2 -verbrückten Fe(I)-Komplexen der Liganden dppa (**1**) und $\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-PPh}_2$, dppm (**14**), normalerweise bedeutend größere Werte gefunden werden (s. 2.5.).

Im all-¹²C-Isotopomer von 10 sind P(1) und P(1a) chemisch äquivalent. Das Phosphoratom P2 ist davon chemisch verschieden, dementsprechend ist das ¹³C(¹H)-NMR-Spektrum erwartungsgemäß komplex. Ein Isotopomer mit einem ¹³C-Kern in der *ipso*-Position eines Aromaten der μ -PNP-Brücke bildet streng genommen ein ABMX-Spinsystem mit A,B,M = ³¹P und X = ¹³C. Gleiches gilt für die *ortho*-, *meta*- und *para*-¹³C-Isotopomere [8]. Hingegen bilden die Isotopomere mit ¹³C in den an der PPh₂-Brücke gebundenen Aromaten jeweils ein AM₂,X-Spinsystem mit magnetisch äquivalenten P-Atomen an der μ -PNP-Brücke [8]. Da das ¹³C(¹H)-NMR-Spektrum der sehr ähnlich strukturierten Verbindung [Co₂(μ -PPh₂)X μ -Ph₂P-NH-PPh₂,X(CO)₄(μ -CO)] bereits ausführlich diskutiert wurde [8], sei an dieser Stelle nur vermerkt, daß die Signalaufspaltungen beider Verbindungen im Phenylbereich im wesentlichen Übereinstimmung zeigen, auch wenn sich die chemischen Verschiebungen und die Größen der Kopplungskonstanten in gewissem Maße unterscheiden.

Lediglich das Paar der äußeren Resonanzen der *ipso*-Kohlenstoffsignale des Liganden Bis(diphenylphosphino)amid weist bei **10** keine Feinstruktur auf. Die Signale der ^{13}C -Carbonylkohlenstoffatome von **10** erscheinen als zwei breite, wenig strukturierte Multipletts, die anzeigen, daß die CO-Gruppen fluktuieren.

2.4. $[(OC)_4Fe(\mu\text{-}dppa)Fe(CO)_3P(n\text{-}Bu)Ph_2]$ (7a),
 $[(OC)_4Fe(\mu\text{-}dppa)Fe(CO)_3PPh_3]$ (7b) und
 $[(OC)_4Fe(\mu\text{-}dppa)Fe(CO)_3PMc_2]$ (7c)

Neben der orangeroten Verbindung **10** entsteht bei der unter 2.3. beschriebenen Reaktion ein gelbes Nebenprodukt in 6–10 prozentiger Ausbeute. Dieses konnte als $[(OC)_4Fe(\mu\text{-dppa})Fe(CO)_3P(n\text{-Bu})Ph_2]$ (**7a**) identifiziert werden. Die Bildung von **7a** dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Lithiierung von **6** · THF nicht vollständig verläuft, da offensichtlich später zugesetztes Chlordiphenylphosphin mit noch vorhandenem n-Butyllithium gemäß Eq. (1) zu n-Butyl(diphenyl)-phosphin reagiert, welches sich anschließend an **6** · THF entsprechend Schema I/III unter Ringöffnung addiert.



Die direkte Reaktion von **6** · THF mit Chlordiphenylphosphin (s. 2.5. bzw. Schema 1/V) konnte in Gegenwart von n-BuLi nicht beobachtet werden. Auch PPh_3 und PMe_3 bilden mit **6** · THF analoge, offenkettige Addukte. Eine Röntgenstrukturanalyse von **7b** belegt, daß die Verbindung in wesentlichen Strukturmerkmalen (Abb. 5) mit der von **5** übereinstimmt.

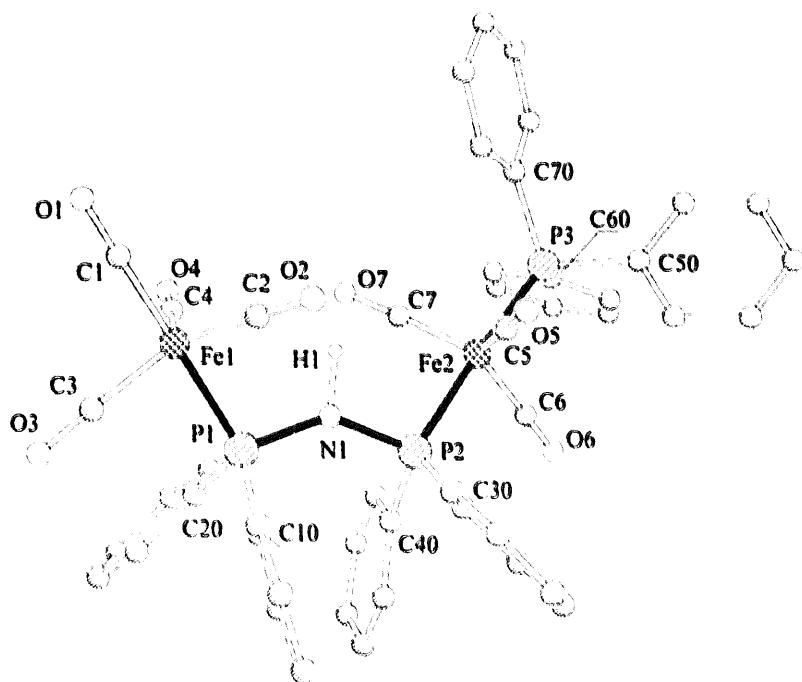


Abb. 5. Molekül darstellung von **7b** (ohne Phenyl-H-Atome). Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [$^{\circ}$]: Fe(1)-C(1) 176.9(10), Fe(1)-C(3) 179.1(7), C(1)-O(1) 115.4(13), C(3)-O(3) 114.4(9), Fe(1)-P(1) 223.1(3), P(1)-N(1) 172.7(5), P(2)-N(1) 172.5(5), Fe(2)-P(2) 220.5(3), Fe(2)-P(3) 221.9(3), Fe(2)-C(5) 176.6(8), C(5)-O(5) 114.0(10); C(1)-Fe(1)-C(2) 90.8(4), C(1)-Fe(1)-P(1) 179.5(3), Fe(1)-P(1)-N(1) 106.8(2), P(1)-N(1)-P(2) 139.9(3), Fe(2)-P(2)-N(1) 107.0(2), P(2)-Fe(2)-P(3) 175.8(1), C(7)-Fe(2)-P(2) 91.4(2), C(7)-Fe(2)-P(3) 91.7(2)

Beide Eisenatome in **7b** befinden sich in trigonal-bipyramidaler Umgebung. Die Bindungslängen $\text{Fe}(2)-\text{P}(2) = 220.5 \text{ pm}$ und $\text{Fe}(2)-\text{P}(3) = 221.9 \text{ pm}$ unterscheiden sich nur unwesentlich. Dieser Befund weist auf annähernd gleiche Bindungsstärken hin. Der Winkel $\text{P}(2)-\text{Fe}(2)-\text{P}(3)$ beträgt 175.8° ; die mittleren Winkel $\text{P}(2)-\text{Fe}(2)-\text{C}(5/6/7)$ und $\text{P}(3)-\text{Fe}(2)-\text{C}(5/6/7)$ entsprechen genau dem Idealwert von 90.0° .

In den Festkörper-IR-Spektren von **7a–c** sind die $\nu(\text{NH})$ -Banden zwischen 3340 und 3330 cm^{-1} mit schwacher bis mittlerer Intensität zu finden. Ihre scharfen Konturen zeigen an, daß die NH-Gruppen, wie bei **5**, sterisch abgeschirmt sind, und keine Wasserstoffbrückenbindungen mit dem THF, dem Lösungsmittel in dem die Verbindungen dargestellt wurden, eingehen.

Die $^{31}\text{P}(\text{H})$ -NMR-Spektren von **7a–c** sind nach den Regeln 1. Ordnung interpretierbar (s. Exp. Teil). Bemerkenswert ist, daß die $^2J(\text{H}^{31}\text{P}^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten (61 – 63 Hz) für die beiden Phosphorkerne des eisenverbrückenden dppa gut mit dem für **5** durch Simulation ermittelten Wert von 60 Hz übereinstimmen.

Die $^{13}\text{C}(\text{H})$ -NMR-Spektren der in CDCl_3 gelösten **7a–c** zeigen für die CO-Gruppen der $[\text{R}_3\text{P}-\text{Fe}(\text{CO})_3-\text{P}'-\text{dppa}]$ -Koordinationspolyeder erwartungsgemäß Dubletts von Dubletts bei etwa $\delta = 214 \text{ ppm}$, jedoch überlagern diese zwei Dubletts bei **7a,b** jeweils so, daß die Signalform eines Triplets entsteht. Diese Pseudotriplettstruktur resultiert daraus, daß überraschenderweise die beiden $^2J(\text{P}_{\text{PR}_3}^{31}\text{C})$ - und $^2J(\text{P}_{\text{dppa}}^{31}\text{C})$ -Kopplungskonstanten gleich groß sind (30 Hz). Lediglich bei **7c** ist das Bild Dubletts von Dubletts klar erkennbar, da nur eine geringfügige Überlagerung existiert. Auch sind die beiden Kopplungskonstanten mit 32 und 29 Hz deutlich unterscheidbar. Für die CO-Gruppen der in **7a–c** weiterhin vorhandenen $[\text{dppa}-\text{P}-\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Koordinationspolyeder werden erwartungsgemäß jeweils Dubletts bei etwa 213 ppm gefunden. Die $^2J(\text{P}^{31}\text{C})$ -Kopplungskonstanten betragen immer 19 Hz und stimmen wiederum sehr gut überein mit denjenigen, die beim ähnlich strukturierten **5** durch Simulation berechnet wurden (18 Hz).

Im ^{13}C -Spektrum von **7a** finden sich im Bereich von 33.2 – 13.7 ppm die Signale des n-Butylrestes, welche mittels $(^{13}\text{C}, \text{H})$ -korrelierten Spektren (H,C-COSY) und Dept-Messungen eindeutig zugeordnet werden können. Die Resonanzen der α - und γ -Kohlenstoffe sind aufgrund von Phosphorkopplungen zu Dubletts aufgespalten. Die Signale des β - und des ω -Kohlenstoffkerns erscheinen als scharfe Singulette.

2.5. $[\text{Fe}_2(\text{H})(\mu-\text{PPh}_2)(\text{CO})_5(\mu-\text{dppa})] \cdot \text{THF}$ (15 · THF) und $[\text{Fe}_2(\mu-\text{Cl})(\mu-\text{PPh}_2)(\text{CO})_4(\mu-\text{dppa})] \cdot \text{THF}$ (16 · THF)

Die Reaktion von **6** · THF mit Diphenylphosphin oder Chlordiphenylphosphin verläuft in THF unter reduktiver

Spaltung der PH- bzw. PCl -Bindung. Dabei entstehen gemäß Schema 1 (Reaktionsweg IV und V) die Dieisen(I)-Komplexe **15** · THF und **16** · THF. Da die Reaktionen unter Eliminierung von CO verlaufen, lassen sich Reaktionen und Ausbeuten durch UV-Bestrahlung der Reaktionslösungen erheblich steigern. Löst man das gelbe **15** · THF in Chloroform, so wird das über die NH-Gruppe wasserstoffbrückengebundene THF durch CHCl_3 verdrängt. Überschichtet man die CHCl_3 -Lösung mit n-Pantan, kristallisiert **15** sowohl solvatfrei in Form feiner in Durchsicht dunkelrot, in Aufsicht grünschwarz erscheinender Nadeln, als auch in orangefarbenen Prismen, welche ein Formeläquivalent CHCl_3 (fehlgeordnet) enthalten, aus. Letztere erwiesen sich als geeignet zur Durchführung einer Kristallstrukturanalyse.

Abb. 6 zeigt die Molekülstruktur von **15**, wie sie in den Kristallen von **15** · CHCl_3 vorliegt. Das fehlgeordnete CHCl_3 liegt nahe der $\text{N}(1)-\text{H}(1)$ -Gruppe, bildet aber mit dieser keine $(\text{NH} \cdots \text{Cl})$ -Bindung aus. Die PN-Bindungsabstände sind mit 167.5 bzw. 171.2 pm typisch für den Neutralliganden dppa [8] und deutlich länger als in dppa^\ddagger (vgl. 160.2 pm in **10**). Beide Eisenzentren sind sechsfach koordiniert und 268.7 pm voneinander entfernt. Der hydridisch gebundene

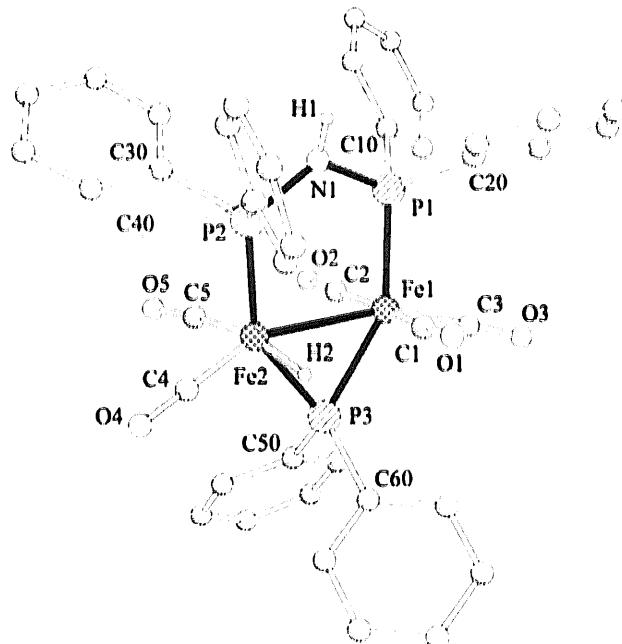
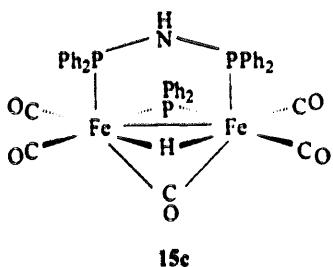


Abb. 6. Molekülldarstellung von **15** · CHCl_3 (ohne Phenyl-H-Atome). Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$]: $\text{Fe}(1)-\text{Fe}(2) = 268.7(2)$, $\text{Fe}(1)-\text{C}(1) = 181.3(7)$, $\text{Fe}(1)-\text{C}(2) = 177.0(7)$, $\text{Fe}(1)-\text{C}(3) = 176.7(7)$, $\text{Fe}(1)-\text{P}(1) = 220.6(2)$, $\text{Fe}(1)-\text{P}(3) = 222.9(2)$, $\text{Fe}(2)-\text{H}(2) = 148.5$, $\text{Fe}(2)-\text{C}(4) = 173.2(7)$, $\text{Fe}(2)-\text{C}(5) = 177.6(7)$, $\text{Fe}(2)-\text{P}(2) = 219.0(2)$, $\text{Fe}(2)-\text{P}(3) = 216.3(2)$, $\text{P}(1)-\text{N}(1) = 167.1(5)$, $\text{P}(2)-\text{N}(1) = 171.2(5)$; $\text{P}(1)-\text{N}(1)-\text{P}(2) = 125.0(3)$, $\text{Fe}(2)-\text{P}(3)-\text{Fe}(1) = 75.42(7)$, $\text{P}(1)-\text{Fe}(1)-\text{P}(3) = 145.93(7)$, $\text{N}(1)-\text{P}(1)-\text{Fe}(1) = 112.6(2)$, $\text{C}(4)-\text{Fe}(2)-\text{Fe}(1) = 155.8(2)$, $\text{C}(4)-\text{Fe}(2)-\text{C}(5) = 96.3(3)$, $\text{C}(2)-\text{Fe}(1)-\text{C}(1) = 168.7(3)$, $\text{C}(2)-\text{Fe}(1)-\text{C}(3) = 97.1(3)$, $\text{C}(3)-\text{Fe}(1)-\text{P}(1) = 104.6(2)$, $\text{C}(3)-\text{Fe}(1)-\text{P}(3) = 109.3(2)$, $\text{P}(3)-\text{Fe}(2)-\text{Fe}(1) = 53.40(5)$, $\text{P}(1)-\text{Fe}(1)-\text{Fe}(2) = 94.75(6)$.

Wasserstoff H(2) steht nahezu senkrecht auf der mittleren Ebene, gebildet aus Fe(1), Fe(2), P(1), P(2), P(3) sowie dem Stickstoffatom N(1). Der Abstand Fe(2)–H(2) beträgt 148.5 pm. Im Kristall existiert neben dem in Abb. 6 wiedergegebenen Enantiomeren (**15a**) ein weiteres Spiegelbildenantioneres (**15b**) (Schema 2), d.h. **15 · CHCl₃** fällt bei der Synthese als Racemat an.

Auffallend ist, daß das solvatfreie **15** im Festzustand in einer tautomeren, CO- und hydridverbrückten Form **15c** vorliegt, in der beide Eisenzentren die seltene Koordinationszahl sieben besitzen.



Die zu **15c** isostrukturelle Verbindung mit den Liganden dppm an Stelle von dppa und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ an Stelle von PPh_2 wurde vor kurzem von Hogarth et al. beschrieben [55].

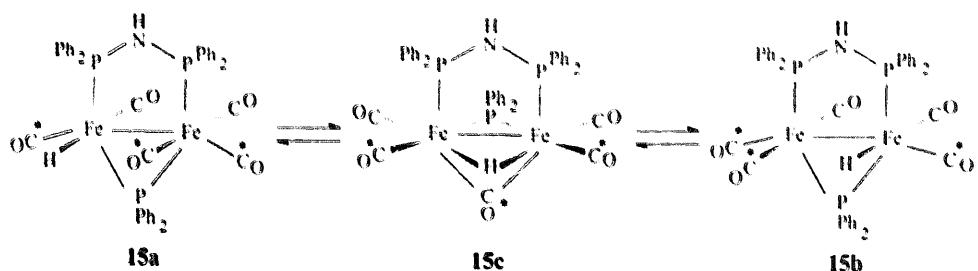
Die symmetrische Struktur von **15c** liegt nach den Ergebnissen der ^1H -, $^{31}\text{P}({}^1\text{H})$ - und $^{13}\text{C}({}^1\text{H})$ -NMR-Spektren auch in Lösungen des Racemats **15 · THF** in CDCl_3 vor (Schema 2).

Zunächst folgt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **15 · THF**, daß beim Lösen der Substanz in CDCl_3 das THF aus seinen NH-Wasserstoffbrückenbindungen vollständig freigesetzt wird, und man findet die typischen Resonanzen des unkoordinierten THF ($\delta = 3.73$ und 1.85 ppm). Es ist anzunehmen, daß **15a–c** an den NH-Gruppen aus Platzgründen von dem voluminösen CDCl_3 nicht solvatisiert wird, wie dies auch für das kristalline **15 · CHCl₃** röntgenographisch belegt wurde. Dementsprechend ist auch das Signal der NH-Protonen nicht mehr verbreitert und wird für das in Lösung nur vorhandene **15c** als scharfes, gut aufgelöstes Dublett

von Triplets bei $\delta = 4.17$ gefunden. Allerdings überlagern je zwei Triplettlinien auf Grund gleicher $^2J({}^{31}\text{P}{}^1\text{H})$ - und $^4J({}^{31}\text{P}{}^1\text{H})$ -Kopplungen (jeweils 10 Hz) so, daß das Erscheinungsbild eines Quartetts resultiert. Ebenfalls ein Dublett von Triplets liefert der verbrückende Hydridwasserstoff von **15c** ($\delta = -9.36$ ppm, $J({}^{31}\text{P}{}^1\text{H})$: 54 u. 27 Hz). Die große Dublett-Kopplung von 54 Hz belegt, daß die Phosphido-Gruppe und die Wassersstoffbrücke zueinander *trans*-Positionen einnehmen, während die kleine Triplettkopplung anzeigt, daß der Diphosphazan-Ligand **1** in *cis*-Stellung zur (FeHFe)-Brücke steht. Dieser Befund wird weiterhin durch das $^{31}\text{P}({}^1\text{H})$ -NMR-Spektrum des in CDCl_3 gelösten **15 · THF** gestützt. Für die Phosphido-Brücke beobachtet man ein Triplet bei $\delta = 180.0$ und für das koordinierte dppa (**1**) ein Dublett bei $\delta = 110.7$ ppm im Intensitätsverhältnis von 1:2. Die geringe $^2J({}^{31}\text{P}{}^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante von nur 55 Hz beweist die *cis*-Stellung [35,37,51] der beiden P-Liganden in **15c**.

Im $^{13}\text{C}({}^1\text{H})$ -NMR-Spektrum des in CDCl_3 gelösten **15 · THF** findet man für die ^{13}C -Carbonylliganden drei Resonanzsignale im Integrationsverhältnis von 1:2:2. Zwei dieser Signale sind stark verbreitert ($\delta = 234.0$; $\mu\text{-CO}$ und $\delta = 215.8$ ppm; 2 CO endst.). Das Signal der verbleibenden zwei endständigen CO-Gruppen ($\delta = 217.6$ ppm) ist scharf und stellt den X-Teil eines ABCX-Spinsystems dar, das aus den Phosphorkernen von **1** (P_A und P_B), von der PPh_2 -Brücke (P_C) und den Kohlenstoffen X des ^{13}C -Isotopomeren gebildet wird. Da nur zwei der drei CO-Signale verbreitert erscheinen, kann gefolgt werden, daß nur drei der fünf CO-Gruppen (in Schema 2 mit * gekennzeichnet) an Platzwechselvorgängen beteiligt sind.

Aus den Festkörper-IR-Spektren von **15 · THF** und **16 · THF** folgt das Vorliegen von wasserstoffbrückengebundenem THF aus der jeweils sehr breiten ($\text{NH} \cdots \text{O}$)-Valenzschwingungsbande bei 3140 cm^{-1} . Weiterhin lassen sich nach dem Ausscheiden der zahlreichen Absorptionen des dppa [8] und der PPh_2 -Gruppen [56] die $\nu(\text{CH}_2)$ -, $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen [8] des THF zuordnen (s. Exp. Teil). Bemerkenswert erscheint ein Vergleich von **15 · THF** und **15 · CHCl₃** im $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{FeH})$ -Bereich (Tabelle 1). Zunächst ist festzustellen, daß es sich bei den Dop-



Schema 2. Platztausch-Verhalten von **15** in Lösung. (Nur die mit * gekennzeichneten CO-Gruppen nehmen bei Raumtemperatur am schnellen Platzwechsel teil).

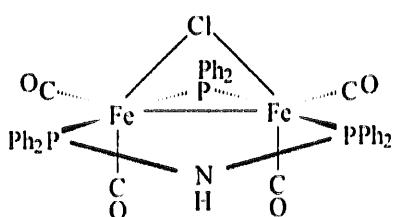
Tabelle 1

Charakteristische Festkörper-IR-Absorptionen [cm^{-1}] von $[\text{Fe}_2(\text{H})(\mu\text{-PPH}_2)(\text{CO})_5(\mu\text{-dppa-}P, P')]\cdot\text{THF}$ (15·THF), $[\text{Fe}_2(\text{H})(\mu\text{-PPH}_2)(\text{CO})_5(\mu\text{-dppa-}P, P')]\cdot\text{CHCl}_3$ (15·CHCl₃) und $[\text{Fe}_2(\text{H})(\mu\text{-PPH}_2)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-dppa-}P, P')]$ (15c)

Zuordnung	15 · THF	15 · CHCl ₃	15c
$\nu(\text{NH})$		3315 s-m, sf	3335 s
$\nu(\text{NH} \cdots \text{O})$	3140 s-m, br		
$\nu(\text{CH}_2)$	2980 s		
	2870 s-m		
$\nu(\text{CO})$ endst.	2041 s-m, sf		
	2021 m, sf	2030 m, sf	2034 s
	1970 sst	1973 sst	1998 m-st
	1950 sst	1955 sst	1974 sst
	1930 st	1935 st	1941 sst
	1920 st	1924 st	
	1880 s-m, Sch	1884 s-m, Sch	
$\nu(\text{FeH})$	1765 s-m		
	1735 s-m	1735 s	
$\nu(\text{CO})$ Brücke			1725 m-st
$\nu(\text{FeHFe})?$			1130 s, br
$\delta(\text{FeCO})$	633 st	633 m-st	627 Sch
	621 m	622 m	616 st
	608 st	608 st	
	593 m	593 s-m	572 sst
	563 m	566 m	
	541 st	543 st	545 st

Abkürzungen: **sst** = sehr stark, **st** = stark, **m** = mittel, **s** = schwach, **ss** = sehr schwach, **sf** = scharf, **br** = breit, **Sch** = Schulter.

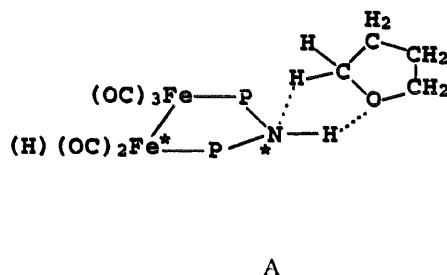
pelbanden 1930/1920 bzw. 1935/1924 cm^{-1} jeweils um eine $\nu(\text{CO})$ -Bande mit zwei Maxima handelt. Ihre Aufspaltung könnte auf Packungseffekten im Kristall beruhen. Unter dieser Annahme würde das IR-Spektrum von $15 \cdot \text{CHCl}_3$ (Punktgruppe C_1) mit 5 $\nu(\text{CO})$ - und einer (FeH) -Valenzschwingungsbande [57] voll den Erwartungen entsprechen. Dagegen weist $15 \cdot \text{THF}$ noch zusätzlich eine scharfe $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 2041 und eine schwache bis mittelintensive $\nu(\text{FeH})$ -Absorption bei 1765 cm^{-1} auf. Man könnte beide Banden ebenfalls auf Packungseffekte im Kristall zurückführen. Es wäre aber auch denkbar, daß durch die THF-Koordination an die NH-Gruppe des dppa erst spektrometrisch deutlich wird, daß es sich bei der trigonal-planaren NH-Gruppe um eine prochirale [drei verschiedene Substituenten: H,



16a

trans-Isomer (75%)

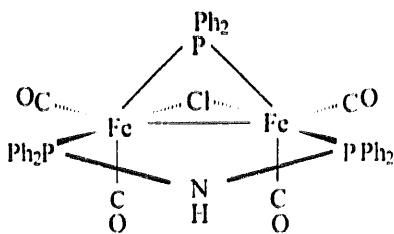
$\text{PFe}(\text{CO})_3$, $\text{PFe}(\text{CO})_2\text{H}$] bzw. enantiofaciale Gruppe handelt, die durch das im Molekül bereits vorhandene Asymmetriezentrum *diastereofacial* [58] wird. Sollte das THF in **15** · THF in einer nichtlinearen Wasserstoffbrückenbindung gemäß Strukturausschnitt A gebunden sein, so könnte der Stickstoff durch Wechselwirkung mit einem Wasserstoff des THF chiral werden, und **15** · THF läge dann im Festzustand nicht als Enantiomerenpaar, sondern als Diastereomerenpaar vor.



Von diesen wären dann tatsächlich zwei $\nu(\text{FeH})$ -Banden und auch eine Verdopplung von $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen, die teilweise zusammenfallen können, zu erwarten. Auf diese Weise würde auch verständlich, daß $15 \cdot \text{CHCl}_3$, in dem CHCl_3 , keine Wasserstoffbrückenbindungen eingeht, völlig normales IR-Absorptionsverhalten zeigt.

Das solvatfreie Isomere **15c** liefert im Festkörper-IR-Spektrum im Vergleich zu denen von **15** THF und **15 · CHCl₃** (Tabelle 1) zwar auch eine Bande im Bereich der (FeH)-Valenzabsorptionen (1725 cm^{-1}), jedoch kann sie aufgrund ihrer großen Intensität zweifelsfrei einer Brücken-CO-Valenzschwingung zugeordnet werden. Die $\nu(\text{FeHFe})$ -Bande ist eigentlich nur im Raman-Spektrum zu erwarten. Sie konnte aber wegen Zersetzung der Substanz im Laserlicht nicht ermittelt werden. Entsprechend seiner C₂-Symmetrie zeigt **15c** noch vier $\nu(\text{CO})$ -Banden endständiger CO-Gruppen ($2\text{ A}'' + 2\text{ A}'$).

Wie aus dem $^{31}\text{P}(\text{H})\text{-NMR}$ -Spektrum hervorgeht, liegt **16** · THF zumindest in Lösung ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$; 1/1) als *trans*-, *cis*-Isomerengemisch **16a,b** vor.



16b

cis-Isomer (25%)

Die Bezeichnungen *trans* und *cis* beziehen sich dabei auf die Stellung der verbrückenden PPh_2 -Gruppe zum PNP-Gerüst des dppa. Die Phosphorresonanzsignale des *trans*-Isomeren finden sich bei $\delta = 170.6$ (t) und 104.5 ppm (d), diejenigen des *cis*-Isomeren bei $\delta = 179.5$ (t) und 110.5 ppm (d). Aus ihren Integrationsverhältnissen geht hervor, daß bei Raumtemperatur ein *trans* / *cis*-Isomerenverhältnis von 3:1 vorliegt. Die Werte der $^2J(^{31}\text{P}^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten betragen 109 Hz für das *trans*-**16a**, bzw. 55 Hz für das *cis*-Isomere **16b** und liegen somit im Erwartungsbereich [35,36].

Im Festkörper-IR-Spektrum von **16**·THF sind acht $\nu(\text{CO})$ -Banden unterschiedlicher Intensität im Bereich von 2030–1880 cm^{-1} beobachtbar (s. Exp. Teil). Ihr Auftreten könnte auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen sein, da einige der Absorptionsbanden bei Variation des Preßdruckes Intensitätsschwankungen zeigen. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß die Verbindung auch im Festzustand als Isomerengemisch vorliegt. Wie vor kurzem gezeigt werden konnte [35], entstehen ähnliche, nicht auftrennbare *cis* / *trans*-Isomerengemische auch bei der Synthese von Komplexen mit $\text{Fe}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4(\mu\text{-dppm})$ -Grundgerüst.

2.6. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{dppa}]\text{BF}_4$ (17)

Die Reaktion von **6**·THF mit NOBF_4 führt zur Spaltung der zweikernigen Eisenverbindung. Unter gleichzeitiger Freisetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ entsteht dabei **17** (Schema 1/VI). Obwohl der Angriff des Nitrosylkations elektrophil erfolgt, findet keine Oxidation der Eisenatome statt, denn die im Festkörper-IR-Spektrum zu beobachtende $\nu(\text{NO})$ -Absorption bei 1803 cm^{-1} belegt eindeutig das Vorliegen von NO^+ . Dies wird auch durch die nahezu linearen Anordnungen $\text{Fe}(1)\text{-N}(1)\text{-O}(1)$ [Winkel: 178.3(5) $^\circ$] und $\text{Fe}(2)\text{-N}(3)\text{-O}(4)$ [Winkel: 178.6(1) $^\circ$] in den beiden unterschiedlich anionenkoordinierten **17a,b** (Abb. 7) bewiesen. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt nämlich, daß das Kation von **17** im Festzustand zwei Arten von $(\text{NH}\cdot\cdot\text{F})$ -Wasserstoffbrückenbindungen mit den Tetrafluoroborationen ausbildet und dementsprechend zwei verschiedene Komplexe gleicher Zusammensetzung vorliegen.

Bei der einen Hälfte der Ionenpaare wird das Anion über eine 'lineare' 3-Zentren-4-Elektronen-Wasserstoffbrückenbindung (LHB [59]) fixiert (Abb. 7), deren NHF -Bindungswinkel 166.9 $^\circ$ beträgt. Die Abweichung

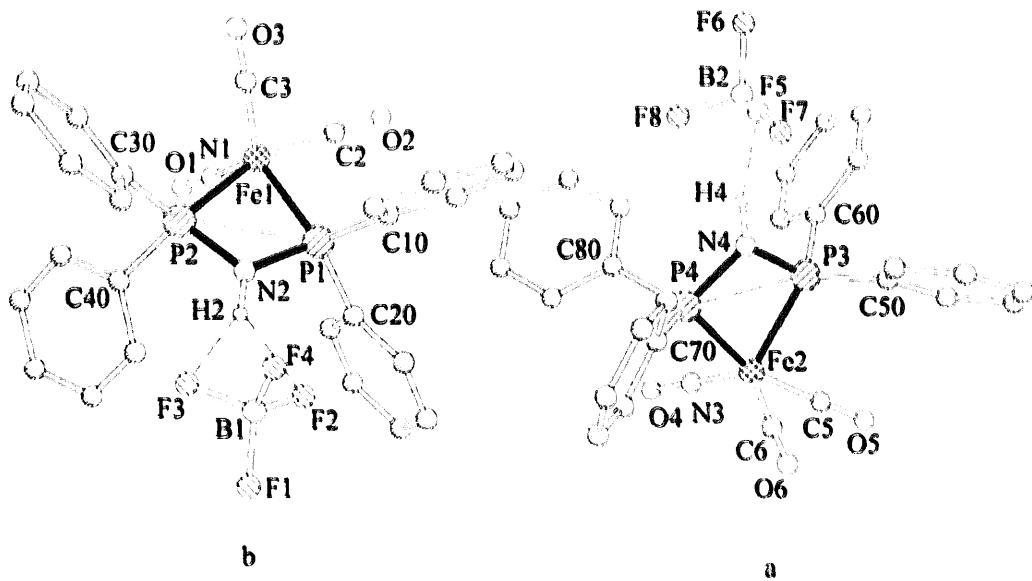


Abb. 7. Molekül darstellungen von **17** (ohne Phenyl-H-Atome). Im Kristall existieren zwei verschiedene, voneinander unabhängige Ionenpaare. Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$]. $\text{Fe}(1)\text{-N}(1)$ 173.4(5), $\text{N}(1)\text{-O}(1)$ 114.9(7), $\text{Fe}(1)\text{-C}(2)$ 181.9(6), $\text{C}(2)\text{-O}(2)$ 112.7(8), $\text{Fe}(1)\text{-C}(3)$ 170.6(6), $\text{C}(3)\text{-O}(3)$ 112.2(7), $\text{Fe}(1)\text{-P}(1)$ 225.0(1), $\text{Fe}(1)\text{-P}(2)$ 224.2(2), $\text{N}(2)\text{-P}(1)$ 169.7(4), $\text{N}(2)\text{-P}(2)$ 167.3(3), $\text{P}(1)\text{-P}(2)$ 257.6(2), $\text{Fe}(2)\text{-N}(3)$ 169.1(5), $\text{Fe}(2)\text{-C}(5)$ 181.5(6), $\text{Fe}(2)\text{-C}(6)$ 174.0(6), $\text{N}(3)\text{-O}(4)$ 113.7(7), $\text{C}(5)\text{-O}(5)$ 112.9(8), $\text{C}(6)\text{-O}(6)$ 113.8(8), $\text{Fe}(2)\text{-P}(3)$ 224.4(2), $\text{Fe}(2)\text{-P}(4)$ 225.4(2), $\text{N}(4)\text{-P}(4)$ 166.6(3), $\text{N}(4)\text{-P}(3)$ 169.5(4), $\text{P}(3)\text{-P}(4)$ 258.6(2); $\text{P}(1)\text{-N}(2)\text{-P}(2)$ 99.7(2), $\text{P}(3)\text{-N}(4)\text{-P}(4)$ 100.6(2), $\text{P}(1)\text{-Fe}(1)\text{-P}(2)$ 70.0(1), $\text{P}(3)\text{-Fe}(2)\text{-P}(4)$ 70.2(1), $\text{N}(1)\text{-Fe}(1)\text{-P}(1)$ 122.8(2), $\text{N}(3)\text{-Fe}(2)\text{-P}(3)$ 127.9(2), $\text{C}(3)\text{-Fe}(1)\text{-P}(1)$ 112.2(2), $\text{C}(5)\text{-Fe}(2)\text{-P}(3)$ 91.5(2), $\text{C}(2)\text{-Fe}(1)\text{-P}(1)$ 91.7(2), $\text{C}(6)\text{-Fe}(2)\text{-P}(3)$ 104.2(2), $\text{N}(1)\text{-Fe}(1)\text{-C}(2)$ 93.8(3), $\text{C}(2)\text{-Fe}(1)\text{-C}(3)$ 96.6(3), $\text{N}(1)\text{-Fe}(1)\text{-C}(3)$ 123.5(2), $\text{Fe}(1)\text{-N}(1)\text{-O}(1)$ 178.3(5), $\text{Fe}(2)\text{-N}(3)\text{-O}(4)$ 178.1(6), $\text{N}(2)\text{-P}(1)\text{-P}(2)$ 39.8(1), $\text{N}(4)\text{-P}(3)\text{-P}(4)$ 39.3(1). $\text{NH}\cdot\cdot\text{F}$ -Wasserstoffbrückenbindungssysteme von **17** im Festzustand. Abstände [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$]: $\text{N}(4)\text{-H}(4)$ 93.3, $\text{H}(4)\text{-F}(5)$ 185.3, $\text{F}(5)\text{-B}(2)$ 132.3, $\text{N}(4)\text{-F}(5)$ 276.9, $\text{N}(2)\text{-H}(2)$ 94.7, $\text{H}(2)\text{-F}(2)$ 210.0, $\text{H}(2)\text{-F}(3)$ 216.7, $\text{F}(2)\text{-B}(1)$ 135.6, $\text{F}(3)\text{-B}(1)$ 133.0, $\text{N}(2)\text{-F}(2)$ 291.5, $\text{N}(2)\text{-F}(3)$ 304.8; $\text{N}(4)\text{-H}(4)\text{-F}(5)$ 166.9, $\text{F}(2)\text{-H}(2)\text{-F}(3)$ 58.8, $\text{N}(2)\text{-H}(2)\text{-F}(2)$ 143.3, $\text{N}(2)\text{-H}(2)\text{-F}(3)$ 154.2. Abweichung von $\text{H}(2)$ aus der Ebene $\text{N}(2)\text{F}(2)\text{F}(3)$: 12 pm.

um 13.1° von der idealen linearen Koordinationsgeometrie ist dabei nicht ungewöhnlich, da auch die Bindungswinkel sogenannter 'linearer' NHO-Bindungen selten 180° betragen [60]. Die zweite Hälfte der Ionenpaare bildet symmetrische bifurcated (NH · · F)-Wasserstoffbrückenbindungen (BHB [59]) aus (Abb. 7). Dieser Bindungstyp ist sehr selten und an Tetrafluoroborationen noch nicht beobachtet worden. Wie Abbildung 7b verdeutlicht, liegt das dreifach koordinierte Wasserstoffatom H(2) praktisch in einer Ebene mit dem Stickstoffatom N(2) und den Fluoratomen F(2) und F(3) des chelatisierend wirkenden Anions. Die (H · · F)-Bindungsabstände H(2)–F(3) und H(2)–F(2) sind mit 216.7 bzw. 210.0 pm fast gleich und um etwa 40 pm kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von Wasserstoff und Fluor, welche 255 pm betragen würde [61]. Die strukturellen Gegebenheiten entsprechen somit in allen Punkten den von Donohue [62] vorgeschlagenen Kriterien für eindeutige bifurcated H-Brückenbindungen. Die (NH · · F₂)-BHB besitzt einen (im Vergleich zur LHB) größeren (H · · F)-Bindungsabstand und somit eine geringere HF-Bindungsstärke. Dementsprechend ist ihr NH-Bindungsgrad aber höher, so daß die breiten IR-Absorptionsbanden ($\nu(\text{NH})\text{BHB} = 3250$, $\delta(\text{NH})\text{BHB} = 1241 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zu denen der linearen (NH · · F)-Bindung ($\nu(\text{NH})\text{LHB} = 3180$, $\delta(\text{NH})\text{LHB} = 1225 \text{ cm}^{-1}$) zu höheren Wellenzahlen verschoben sind.

Löst man 17 in CH_2Cl_2 , so bleiben die NH · · F-Wasserstoffbrückenbindungen weitestgehend erhalten. Diese Tatsache zeigt sich einerseits an der nur sehr geringen Leitfähigkeit, andererseits an der starken Tiefeldverschiebung des NH-Signals, welches im ¹H-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) bei $\delta = 7.35 \text{ ppm}$ erscheint. Auch in der Gasphase (Massenspektrum/FD) sind die beiden Ionenpaare, welche ein Proton anlagern, eindeutig nachweisbar. Die Eisenatome liegen im Kation von 17 (Abb. 7) tetragonal-pyramidal konfiguriert vor. Wiederum wird der Ligand 1 konformativ stark beansprucht, denn die chelatisierende Wirkungsweise an nur einem Metallzentrum bewirkt eine starke Verkleinerung des PNP-Winkels, welcher bis auf 99.7° (17b) bzw. 100.6° (17a) zurückgeht. Aufgrund dieser Koordinationsgeometrie geht der PP-Abstand auf etwa 258 pm zurück und liegt damit in einer Größenordnung bei der elektronische Wechselwirkungen zwischen den Phosphoratomen nicht mehr auszuschließen sind.

Hinweise auf derartige Wechselwirkungen lassen sich in den Kernresonanzspektren von 17 finden.

Zum einen zeigt der Komplex eine sehr ungewöhnliche chemische Verschiebung im ³¹P(¹H)-NMR-Spektrum ($\delta = 55.5 \text{ ppm}$), da bei den zweikernigen Eisenkomplexen des Liganden dppa (5, 6, 7a–c, 9, 15 und 16) die Signale der Phosphoratome des komplexgebundenen 1 generell oberhalb von 100 ppm zu finden sind. Daß diese außergewöhnliche Signallage

nicht von elektronischen Effekten der Nitrosylgruppe herrührt, kann durch Vergleich mit den ³¹P(¹H)-NMR-Spektren der bereits früher publizierten [63] zweikernigen Eisenverbindungen $[\text{Fe}_2(\text{NO})_4(\mu\text{-dppa})_2]$ (18) und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\text{NO})_2(\mu\text{-dppa})]$ (19) belegt werden, deren Phosphorresonanzsignale ebenfalls bei 98.5 bzw. 99.4 ppm erscheinen.

Einen weiteren Hinweis auf elektronische Wechselwirkungen zwischen den Phosphoratomen gibt das ¹³C(¹H)-NMR-Spektrum des in CD_2Cl_2 gelösten 17. Auffallend ist hier die Hochfeldverschiebung der ¹³C_{ipso}-Kohlenstoffatome, deren Signal bei $\delta = 132.0 \text{ ppm}$ zwischen den Signalen der *para*- und *ortho*-¹³C-Kohlenstoffe registriert wird. Eine derartige Signallage wurde von uns bislang nur dann beobachtet, wenn es sich bei dem am Phenylrest gebundenen Phosphoratom um fünfbindigen Phosphor handelte [64].

3. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre. Die Lösungsmittel waren entwässert und N_2 -gesättigt. Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt. Der Ligand dppa (1) wurde nach der Methode von Nöth und Meinel [5] synthetisiert, jedoch in deren Abänderung mehrfach aus heißem Ethanol umkristallisiert.

Die C-, H- und N-Analysen wurden mit einem Carlo Erba Elemental Analyser Modell 1106 bzw. 1108 durchgeführt. Massenspektren: Finnigan Mat 212, Ionisation durch Felddesorption bzw. Elektronenstoß. Schmelzpunkte (unkorrigiert, in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt): Electrothermal IA 6304. Leitfähigkeitsmessung: WTW LF 90 Meßgerät mit Meßsonde KLE 1 in Methylchlorid. Die Kernresonanzspektren wurden in 5 mm Röhrchen mit einem Jeol JNM-EX-270 FT-NMR Spektrometer bei Raumtemperatur registriert, Meßfrequenzen: 270 MHz (¹H-NMR); 69.94 MHz (¹³C(¹H)-NMR) und 109.4 MHz (³¹P(¹H)-NMR). Ausnahme: Die ¹³C(¹H)-NMR-Spektren von 5, 9 · 2 THF und 10; Jeol JNM-GX-400 FT-NMR-Spektrometer, Meßfrequenz 100.533 MHz, wobei die Probe von 5 in ein 10 mm Röhrchen abgefüllt wurde. Die δ -Werte (ppm) sind auf $\delta(\text{TMS}) = 0$ bezogen unter Verwendung der Lösungsmittelsignale als innere Referenz. Die ³¹P(¹H)-NMR-Spektren wurden mit 85-proz. Phosphorsäure als externen Standard vermessen. Verwendete Abkürzungen: "quart." = Quartett, "quint." = Pseudoquintett, "t" = Pseudotriplett, J = virtuelle Kopplungskonstante. Die Simulationen der ¹³C-NMR-Spektren von 5 und 9 · 2 THF erfolgten mit dem JEOL-Programm COMIC, das auf dem LAOCOON-Algorithmus basiert. Als Halbwertsbreite der C-Signale wurde 3 Hz eingesetzt. IR-Spektren: Perkin-Elmer

Tabelle 2

Struktur- und Meßdaten der Strukturbestimmungen von **5**, **6** · THF und **9** · 2 THF (Standardabweichungen in Klammern)

	5	6 · THF	9 · 2 THF
Summenformel	$C_{32}H_{21}Fe_2NCl_8P_2$	$C_{35}H_{29}Fe_2NO_8P_2$	$C_{61}H_{58}Fe_2N_2O_7P_4$
Molmasse [g mol ⁻¹]	721.2	765.2	1166.7
Farbe, Zustand	gelbe Säulen	dunkelrote Quader	dunkelrote Prismen
Kristalldimensionen [mm ³]	0.60 × 0.20 × 0.20	0.80 × 0.50 × 0.50	0.90 × 0.80 × 0.70
Raumgruppe	$P2_12_1$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
<i>a</i> [pm]	964.6(4)	1178.8(4)	1529.2(13)
<i>b</i> [pm]	1686.0(6)	1660.1(6)	2058.9(16)
<i>c</i> [pm]	1930.4(5)	1782.1(4)	1930.6(17)
β [°]		92.32(2)	110.36(8)
Zellvolumen <i>V</i> [nm ³]	3.139(1)	3.485(1)	5.700(8)
Formeleinheit <i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.53	1.445	1.36
Meßtemperatur [K]	200	210	200
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4
Strahlung (Graphitmonochromator)	Mo K α	Mo K α	Mo K α
Meßverfahren	ω -scan	ω -scan	ω -scan
Beugungswinkelbereich [°]	3 < 2 Θ < 54	3 < 2 Θ < 54	3 < 2 Θ < 50
Scan-Geschwindigkeit [° min ⁻¹]	3–30	3–30	3–30
Gesamtzahl gemessener Reflexe	5968	8470	13126
Asymmetrischer Datensatz	5654 Refl., davon 3097 mit $F > 4\sigma(F)$	7475 Refl., davon 4780 mit $F > 4\sigma(F)$	10092 Refl., davon 6574 mit $F > 4\sigma(F)$
Verfeinerte Parameter	406	433	685
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.065	0.967	0.675
<i>R/R_w</i>	0.043/0.037	0.042/0.038	0.043/0.041
Restelektronendichten	0.57 / – 0.48	0.58 / – 0.63	0.69 / – 0.48
$\Delta\rho$ (max/min) [e Å ⁻³]			

Tabelle 3

Struktur- und Meßdaten der Strukturbestimmungen von **10**, **7b** und **17** (Standardabweichungen in Klammern)

	10	7b	17
Summenformel	$C_{42}H_{10}Fe_2NO_6P_3$	$C_{49}H_{16}Fe_2NO_7P_1$	$C_{26}H_{11}BF_3FeN_2O_3P_2$
Molmasse [g mol ⁻¹]	849.3	955.4	614.0
Farbe, Zustand	orangefarbene Rauten	gelbe Prismen	rote Platten
Kristalldimensionen [mm ³]	0.80 × 0.50 × 0.40	0.80 × 0.60 × 0.40	1.00 × 0.50 × 0.50
Raumgruppe	$Pbcn$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin
<i>a</i> [pm]	1905.3(5)	1159.4(8)	997.3(3)
<i>b</i> [pm]	1137.3(3)	2898.4(15)	1538.7(4)
<i>c</i> [pm]	1777.9(6)	1449.6(17)	1950.5(6)
α [°]			79.89(2)
β [°]		110.32(9)	75.86(2)
γ [°]			74.27(2)
Zellvolumen <i>V</i> [nm ³]	3.851(2)	4.568(8)	2.750(1)
Formeleinheit <i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.46	1.39	1.48
Meßtemperatur [K]	200	293	293
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4
Strahlung (Graphitmonochromator)	Mo K α	Mo K α	Mo K α
Meßverfahren	ω -scan	ω -scan	ω -scan
Beugungswinkelbereich [°]	3 < 2 Θ < 54	3 < 2 Θ < 52	3 < 2 Θ < 54
Scan-Geschwindigkeit [° min ⁻¹]	3–29.30	3–29.30	3–29.30
Gesamtzahl gemessener Reflexe	5868	19903	15737
Asymmetrischer Datensatz	4233 Refl., davon 2630 mit $F > 4\sigma(F)$	8875 Refl., davon 4039 mit $F > 4\sigma(F)$	12178 Refl., davon 7011 mit $F > 4\sigma(F)$
Verfeinerte Parameter	245	559	703
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.927	0.792	0.723
<i>R/R_w</i>	0.037/0.034	0.050/0.046	0.053/0.045
Restelektronendichten	0.47 / – 0.64	0.47 / – 0.43	0.67 / – 0.67
$\Delta\rho$ (max/min) [e Å ⁻³]			

Tabelle 4
Struktur- und Meßdaten der Strukturbestimmung von **15·CHCl₃**
(Standardabweichung in Klammern)

Summenformel	C ₄₂ H ₃₃ Cl ₃ Fe ₂ NO ₅ P ₃
Molmasse [g mol ⁻¹]	942.65
Farbe, Zustand	orange Prismen
Kristalldim. [mm ³]	0.50×0.50×0.40
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a [pm]	1390.9(8)
b [pm]	1956.7(16)
c [pm]	3100.7(25)
Zellvolumen V [nm ³]	8.439(11)
Formeleinheiten pro Zelle Z	8
$\rho_{\text{ber.}} [\text{g cm}^{-3}]$	1.484
Meßtemperatur [K]	293(2)
Diffraktometer	Siemens P4
Strahlung	Mo K α
Wellenlänge [pm]	71.073
Meßverfahren	ω -scan
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.91–27.17
Scan-Geschwind. [° min ⁻¹]	3–30
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 5$ $0 \leq k \leq 25$ $0 \leq l \leq 39$
Zahl der Reflexe:	
gemessen	12590
unabhängig	9286 ($R_s = 0.0379$)
beobachtet	2995
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.036
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten/Restraints/Parameter	9283/5/489
Goodness-of-Fit an F^2	0.682
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0594$, $wR_2 = 0.1407$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.1547$, $wR_2 = 0.1644$
Größtes Maximum	872 und -727
und Minimum [e nm ⁻³]	

983-Spektrometer bzw. Perkin–Elmer 1600 FT-IR-Spektrometer. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 1. Die Bezeichnung der Phenylbanden erfolgte, soweit ihre Angaben wegen teilweiser Überlagerungen notwendig war, nach der Nomenklatur von Whiffen [65] in der heute üblichen Schreibweise [44].

Die wichtigsten Struktur- und Meßdaten der *Kristallstrukturbestimmungen* sind in den Tabelle 2–4 enthalten. Die Einkristalle von **5**, **6·THF**, **9·2 THF**, **7b** und **10** wurden aus THF/n-Pantan, der Einkristall von **15·CHCl₃** aus CHCl₃/n-Pantan und der Einkristall von **17** aus Methylenchlorid/n-Heptan gewonnen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS [66]) unter anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome bestimmt. Die anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome von **15·CHCl₃** erfolgte unter Anwendung des Programmes SHELXL93 [67]. Die Elementarzellen wurden mit 18 Reflexen ermittelt. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden den Differenz-Fouriersynthesen entnommen und bei der Verfeinerung festgehalten; Wasserstoffatome mit gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404823 (5), CSD-404822 (6·THF), CSD-404827 (7b), CSD-404825 (9·2 THF), CSD-404824 (10), CSD-404828 (15·CHCl₃) und CSD-404826 (17) der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

3.1. Allgemeine Synthesevorschrift für die Komplexe **5** und **6·THF**

In einer Belichtungsapparatur werden 9.2 g (25 mmol) [Fe₂(CO)₉] in 200 ml THF suspendiert und 4.8 g (12.5 mmol) dppa (1) portionsweise zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren bei Raumtemp. (und Wasserkühlung) der Strahlung einer schwachen UV-Lampe (Braun: TNN 15-32001721/C5; Strahlungsleistung < 1 W) ausgesetzt. Bereits nach kurzer Zeit setzt CO-Entwicklung ein und die Mischung beginnt sich langsam rot zu färben. Nach 9 h wird vom unlöslichen Rückstand abfiltriert und die klare, tiefrote Lösung bei Raumtemp. unter verminderter Druck eingeengt, bis sich ein rubinroter Feststoff abzuscheiden beginnt. Nach 12 h bei 0 °C scheiden sich 4 g **6·THF** ab. Die verbleibende Mutterlauge wird bis zur Trockene eingeengt, wobei 3.9 g eines Gemisches aus **5** und **6·THF** anfallen, dessen Trennung chromatographisch erfolgt (Säulendurchmesser: 4 cm; Laufstrecke: 55 cm; Trägermaterial: Florisil 100–200 mesh; Laufmittelgemisch: Et₂O 50%, THF 33%, n-Heptan 17%). Die gelbe Fraktion wird eluiert, unter Lichtausschluß (!) bei Raumtemp. bis zur Sättigung eingeengt und mit 35 ml n-Pantan versetzt. Der dabei anfallende, zitronengelbe Feststoff **5** wird abfiltriert, mit wenig kaltem n-Pantan nachgewaschen und unter Lichtausschluß im Vakuum getrocknet. Eluiert man zusätzlich die rote Fraktion und arbeitet das Eluat in analoger Weise auf (Lichtausschluß ist nicht notwendig), lassen sich weitere 1.25 g **6·THF** gewinnen. Große, zur Strukturbestimmung geeignete Kristalle beider Verbindungen lassen sich gewinnen, wenn man konzentrierte Lösungen der Substanzen in THF vorsichtig mit n-Pantan überschichtet. Die Produktverhältnisse von **5** und **6·THF** sind über die Bestrahlungsstärke und Reaktionszeit stark variierbar. Nach 36 h Reaktionszeit ist **6·THF** in 83%-iger Ausbeute isolierbar, von der Verbindung **5** sind dann nur noch Spuren vorhanden.

3.1.1. μ -Bis(diphenylphosphino)amin-P,P'-bis(tetracarbonyleisen) (**5**)

Ausbeute (nach 9 h Reaktionszeit): 2.15 g (2.98 mmol), 24%. Schmp. (Zers.) > 100 °C. Gef.: C, 53.38; H, 2.90; N, 1.61. C₃₂H₂₁Fe₂NO₈P₂ (721.18) ber.: C, 53.29; H, 2.94; N, 1.94%. MS (FD, THF): *m/z* = 721 [M⁺]. ¹H-NMR [CDCl₃/CD₂Cl₂ (1:1),

20.8 °C]; δ = 8.0–7.0 (m, 20 H, C_6H_5); 4.45 (s, 1 H, NH). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3/CD_2Cl_2$ (1:1), 22.0 °C]: δ = 115.5 (s). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = 213.1 [“quint.” (ABX-System; X = ^{13}C), $^2J(^{31}P^{31}C)$ = 18 Hz, $^4J(^{31}P^{31}C)$ = 0.1 Hz, $^2J(^{31}P^{31}P)$ = 60 Hz, 8 C, CO]; 133.4 [“quint.” (ABY-System; Y = ^{13}C -*ipso*), $^1J(^{31}P^{31}C)$ = 50–55 Hz, $^3J(^{31}P^{31}C)$ = 0.1–5 Hz, $^2J(^{31}P^{31}P)$ = 60 Hz, 4 C, C-*ipso*, C_6H_5]; 132.5 (“t”, 8 C, C-*o*, C_6H_5); 131.6 (s, 4 C, C-*p*, C_6H_5); 128.2 (“t”, 8 C, C-*m*, C_6H_5). IR (KBr): 3343 m(sf) [ν (NH)]; 3085 s, 3075 s-m, 3030 ss, 3015 ss [ν (CH)]; 2063 st(sf), 2050 st(sf), 2000 m(Sch) + 1985 st, 1955 sst, 1945 st, 1935 st, 1925 sst [ν (CO)]; 1300 m-st [δ (NH)]; 1100 m-st [P-Ph sens. q]; 883 st [ν (NP₂)/ γ (HNP₂)]; 810 s-m(br) [ν (NP₂)/ γ (HNP₂) + γ (CH)g]; 655 m, 625 sst + 620 st(Sch), 557 m-st [δ (Fe(CO))], 547 m-st [δ (FeCO) u. γ (HNP₂)]; 353 m [δ (NP₂)] cm⁻¹.

3.1.2. μ -Carbonyl- μ -bis(diphenylphosphino)amin-P,P'-bis(tricarbonyleisen)(Fe-Fe)-Tetrahydrofuran (1/1) (6 · C_4H_8O)

Ausbeute: 5.25 g (6.86 mmol), 55%. Schmp. (Zers.) > 100 °C. Gef.: C, 55.45; H, 3.93; N, 1.77. $C_{35}H_{29}Fe_2NO_8P_2$ (765.28) ber.: C, 54.93; H, 3.81; N, 1.83%. MS (FD, THF): m/z = 693 [$M^+ - THF$]. 1H -NMR (CD_2Cl_2 , 20.7 °C): δ = 7.65–7.35 (m, 20 H, C_6H_5); 4.10 (s, br, 1 H, NH); 3.65 (m, 4 H, CH_2OCH_2 , THF); 1.82 (m, 4 H, CH_2CH_2 , THF). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 22.0 °C): δ = 112.3 (s). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (THF- d_8 , 25.0 °C): δ = 222.5 (s, 6 C, CO-endst.); 213.8 [t, $^2J(^{31}P^{31}C)$ = 10 Hz, 1 C, μ -CO]; 138.8 (“t”, J = 27 Hz, 4 C, C-*ipso*, C_6H_5); 132.0 (s, 8 C, C-*o*, C_6H_5); 131.6 (s, 4 C, C-*p*, C_6H_5); 129.0 (s, 8 C, C-*m*, C_6H_5). IR (KBr): 3320 ss(br); 3080 Sch + 3065 s-m(br) * [ν (CH)arom.]; 2985 s-m(br) *, 2880 s * [ν (CH₂), THF]; 2540 s(br) [2 × δ (NH)]; 2045 sst, 1990 sst, 1976 sst, 1947 st(Sch), 1941 sst, 1927 sst [ν (CO)endst.]; 1745 st [ν (CO)Brücke]; 1460 s [$\delta_{as}(CH_2)$, THF]; 1365 ss [$\delta_{as}(CH_2)$, THF]; 1260 s-m [δ (NH)]; 1125 s-m [γ (CH₂), THF]; 1100 m [P-Ph sens. q]; 1050 m [ν (COC), THF]; 920 m-st [ν (NP₂)/ γ (HNP₂)]; 813 m(br) [ν (NP₂)/ γ (HNP₂)]; 635 m [δ (FeCO)]; 620 Sch [α (CCC)s, Ph] + 608 st, 572 m, 555 m-st [δ (FeCO) u. γ (HNP₂)]; 465 s-m, 445 s-m, 425 s-m, 403 m [ν (FeC)]; 350 s [δ (NP₂)] cm⁻¹.

* Mit ν (NH · · OC₄H₈) wegen Verbreiterung der Bänder.

3.2. μ -Bis(diphenylphosphino)amin-P-[(*n*-butyl-diphenylphosphin)tricarbonyleisen].P'-tetraacarbonyleisen) (7a)

In eine Lösung von 765 mg (1 mmol) 6 · THF in 25 ml THF werden 0.25 ml (1.04 mmol) *n*-Butyl-diphenylphosphin getropft und bei Raumtemp. gerührt.

Nach 24 h ist eine geringe Aufhellung der Reaktionslösung erkennbar. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemp. und unter vermindertem Druck bis zu einem Restvolumen von ca. 5 ml abdestilliert. Nach Zugabe von 40 ml *n*-Pentan schiedet sich ein rotes Öl ab, welches sich nach 24 h bei –20 °C in eine orangebraune, teerartige Masse umwandelt. Man dekantiert das überstehende *n*-Pentan ab, löst den Rückstand in 10 ml THF auf und fällt erneut mit 30 ml *n*-Pentan, wobei das Produkt als beigegelbes Pulver anfällt, welches aus THF/*n*-Pentan umkristallisiert wird. In hochreiner Form bildet die Substanz feine, zitronengelbe Nadeln aus. Sie werden abfiltriert, zweimal mit jeweils 10 ml *n*-Pentan nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 720 mg (0.77 mmol), 77%. Schmp. (Zers.) > 115 °C. Gef: C, 60.56; H, 4.34; N, 1.00. $C_{47}H_{40}Fe_2NO_7P_3$ (935.45) ber.: C, 60.35; H, 4.31; N, 1.50%. MS (EI, 70 eV, Einstabtemp. 200 °C, Quellentemp. 150 °C): m/z = 738 [$M^+ - Fe(CO)_5 - H$], 385 [dppa⁺]; 298 [FeP(*n*-Bu)Ph₂⁺]; 242 [P(*n*-Bu)Ph₂⁺]. 1H -NMR ($CDCl_3$, 22.4 °C): δ = 7.9–6.8 (m, 30 H, C_6H_5); 4.36 (s, 1 H, NH); 2.42 [m, 2 H, P-CH₂(CH₂)₂CH₃]; 1.56 [m, 2 H, P-CH₂CH₂CH₂CH₃]; 1.40 [“quart.”, $^3J(^1H^1H)$ = 6 Hz, 2 H, P-(CH₂)₂CH₂CH₃]; 0.87 [t, $^3J(^1H^1H)$ = 6 Hz, 3 H, P(CH₂)₃CH₃]. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 22 °C): δ = 128.0 [dd, $^2J(^{31}P^{31}P)$ = 63 Hz, $^2J(^{31}P^{31}P)$ = 37 Hz, 1 P, dppa, P-koord. an Fe(CO)₃P(*n*-Bu)Ph₂]; 110.3 [d, $^2J(^{31}P^{31}P)$ = 63 Hz, 1 P, dppa, P-koord. an Fe(CO)₄]; 70.7 [d, $^2J(^{31}P^{31}P)$ = 37 Hz, 1 P, P(*n*-Bu)Ph₂]. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 22.0 °C): δ = 213.8 [dd, $^2J(^{31}P_{dppa}^{31}C)$ = $^2J(^{31}P_{P(n-Bu)Ph_2}^{31}C)$ = 30 Hz, 3 C, CO, Fe(CO)₃P(*n*-Bu)Ph₂]; 213.0 [d, $^2J(^{31}P^{31}C)$ = 19 Hz, 4 C, CO, Fe(CO)₄]; 136.4 [d, $^1J(^{31}P^{31}C)$ = 46 Hz, 2 C, C-*ipso*, P(*n*-Bu)Ph₂]; 136.2 [d, $^1J(^{31}P^{31}C)$ = 52 Hz, 2 C, C-*ipso*, dppa, PPh₂-koord. an Fe(CO)₃P(*n*-Bu)Ph₂]; 134.2 [d, $^1J(^{31}P^{31}C)$ = 56 Hz, 2 C, C-*ipso*, dppa, PPh₂-koord. an Fe(CO)₄]; 132.5 [d, $^2J(^{31}P^{31}C)$ = 11 Hz, 8 C, C-*o*, dppa, C_6H_5]; 132.1 [d, $^2J(^{31}P^{31}C)$ = 9 Hz, 4 C, C-*o*, P(*n*-Bu)Ph₂]; 130.9 (s, 2 C, C-*p*, dppa, C_6H_5); 130.3 (s, 2 C, C-*p*, dppa, C_6H_5); 129.8 (s, 2 C, C-*p*, P(*n*-Bu)Ph₂); 128.3 [d, $^1J(^{31}P^{31}C)$ = 9 Hz, 4 C, C-*m*, P(*n*-Bu)Ph₂]; 127.8 [d, $^1J(^{31}P^{31}C)$ = 15 Hz, 4 C, C-*m*, dppa, PPh₂-koord. an Fe(CO)₄]; 127.6 [d, $^1J(^{31}P^{31}C)$ = 13 Hz, 4 C, C-*m*, dppa, PPh₂-koord. an Fe(CO)₃P(*n*-Bu)Ph₂]; 33.2 [d, $^1J(^{31}P^{31}C)$ = 30 Hz, 1 C, P-CH₂(CH₂)₂CH₃]; 26.5 (s, 1 C, PCH₂CH₂CH₂CH₃); 24.1 [d, $^1J(^{31}P^{31}C)$ = 16 Hz, 1 C, P(CH₂)₂CH₂CH₃]. IR (KBr): 3343 s-m [ν (NH)]; 3080 ss(Sch), 3059 s, 3024 ss, 3009 ss [ν (CH)arom.]; 2960 s-m, 2936 s-m, 2876 s, 2860 s [ν (CH)aliph.]; 2053 st(sf), 1981 m-st, 1976 m-st, 1950 st, 1930 sst, 1893 sst, 1876 sst [ν (CO)]; 1300 m [δ (NH)]; 1096 m [P-Ph sens. q]; 1044 ss [ν (CC)aliph.]; 888 m-st [ν (NP₂)/ γ (HNP₂)]; 652 s, 634 m-st, 628 m-st, 616 m-st, 586 m [δ (FeCO)]; 558 m [δ (FeCO) u. γ (HNP₂)]; 355 s [δ (NP₂)] cm⁻¹.

3.3. μ -Bis(diphenylphosphino)amin-P-(tetracarbonyleisen),P'-[tricarbonyl(trimethylphosphin)eisen] (7b)

In eine Lösung von 765 mg (1 mmol) **6** · THF in 25 ml THF werden 262 mg (1 mmol) Triphenylphosphin portionsweise eingetragen und bei Raumtemp. gerührt. Innerhalb 20 min färbt sich die Lösung dunkelorange. Nach 2 h wird sie bei Raumtemp. und unter verminderter Druck bis zur Sättigung eingeengt und mit 60 ml n-Pentan versetzt, wobei sich gelbes, mikrokristallines **7b** abscheidet. Die Substanz wird abfiltriert, zweimal mit jeweils 10 ml n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Große Kristalle werden durch Überschichten einer konzentrierten Lösung von **7b** in THF mit n-Pentan erhalten. Ausbeute: 0.89 g (0.93 mmol), 93%. Schmp. (Zers.) > 170 °C. Gef.: C, 60.70; H, 3.78; N, 1.15. $C_{49}H_{36}Fe_2NO_7P_3$ (955.44) ber.: C, 61.60; H, 3.80; N, 1.47%. MS (EI, 70 eV, Einlaßtemp. 200 °C, Quellentemp. 150 °C): m/z = 758 [$M^+ - Fe(CO)_5 - H$]; 440 [Fe(dppa) $^+ - H$]; 318 [FePPh₃ $^+$]. ¹H-NMR (CDCl₃, 21.6 °C): δ = 8.0–6.5 (m, 35 H, C₆H₅); 4.45 (s, 1 H, NH). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 22 °C): δ = 127.0 [dd, ²J(³¹P³¹P) = 61 Hz, ²J(³¹P³¹P) = 42 Hz, 1 P, dppa, P-koord. an Fe(CO)₃PPh₃]; 109.2 [d, ²J(³¹P³¹P) = 61 Hz, 1 P, dppa, P-koord. an Fe(CO)₄]; 77.2 [d, ²J(³¹P³¹P) = 42 Hz, 1 P, PPh₃]. ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 25.1 °C): δ = 214.5 [dd, ²J(³¹P_{ppha}¹³C) = ²J(³¹P_{dppa}¹³C) = 30 Hz, 3 C, CO, Fe(CO)₃PPh₃]; 213.7 [d, ²J(³¹P¹³C) = 19 Hz, 4 C, CO, Fe(CO)₄]; 136.5 [d, ¹J(³¹P¹³C) = 53 Hz, 2 C, C-*ipso*, dppa, PPh₂-koord. an Fe(CO)₃PPh₃]; 136.4 [d, ¹J(³¹P¹³C) = 48 Hz, 3 C, C-*ipso*, PPh₃]; 134.9 [d, ¹J(³¹P¹³C) = 56 Hz, 2 C, C-*ipso*, dppa, PPh₂-koord. an Fe(CO)₄]; 133.9 [d, ²J(³¹P¹³C) = 12 Hz, 6 C, C-*o*, PPh₃]; 133.2 [d, ²J(³¹P¹³C) = 12 Hz, 4 C, C-*o*, dppa, PPh₂-koord. an Fe(CO)₃PPh₃]; 133.1 [d, ²J(³¹P¹³C) = 12 Hz, 4 C, C-*o*, dppa, PPh₂-koord. an Fe(CO)₄]; 131.5 [d, ²J(³¹P¹³C) = 2 Hz, 2 C, C-*p*, dppa, PPh₂-koord. an Fe(CO)₄]; 131.0 [s, 2 C, C-*p*, dppa, PPh₂-koord. an Fe(CO)₃PPh₃]; 130.7 (s, 3 C, C-*p*, PPh₃); 128.9 [d, ³J(³¹P¹³C) = 10 Hz, 3 C, C-*m*, PPh₃]; 128.4 [d, ³J(³¹P¹³C) = 15 Hz, 4 C, C-*m*, dppa, PPh₂-koord. an Fe(CO)₄]; 128.3 [d, ³J(³¹P¹³C) = 13 Hz, 4 C, C-*m*, dppa, PPh₂-koord. an Fe(CO)₃PPh₃]. IR (KBr): 3348 s-m [ν (NH)]; 3078 s, 3060 s-m, 3028 ss, 3010 ss [ν (CH)arom.]; 2058 sst(sf), 2026 s, 1984 sst(sf), 1956 st, 1932 sst, 1897 sst, 1877 sst [ν (CO)]; 1299 m-st [δ (NH)]; 1096 m-st [P-Ph sens. q]; 886 st [ν (NP₂)/ γ (HNP₂)]; 651 s, 632 st, 625 st, 615 st, 584 m-st [δ (FeCO)]; 557 m-st [γ (HNP₂) u. δ (FeCO)]; 439 s-m, br [ν (FeC)]; 351 s-m [δ (NP₂)] cm⁻¹.

3.4. μ -Bis(diphenylphosphino)amin-P-(tetracarbonyleisen),P'-[tricarbonyl(trimethylphosphin)eisen] (7c)

In eine Lösung von 765 mg (1 mmol) **6** · THF in 25 ml THF werden 76 mg (1 mmol) Trimethylphosphin

getropft und bei Raumtemp. gerührt. Nach wenigen Minuten hellt sich die Lösung auf und wird nach etwa 1 h gelb bis gelbbraun. Nach 2 h wird die Lösung bei Raumtemp. unter verminderter Druck bis zur Sättigung eingeengt und mit 30 ml n-Pentan versetzt, wobei sich feinverteiltes, gelbes **7c** abscheidet. Die Substanz wird abfiltriert, zweimal mit jeweils 10 ml n-Pentan nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 645 mg (0.84 mmol), 84%. Schmp. (Zers.) > 130 °C. Gef.: C, 53.00; H, 3.96; N, 1.43. $C_{34}H_{30}Fe_2NO_7P_3$ (769.23) ber.: C, 53.09; H, 3.93; N, 1.82%. MS (EI, 70 eV, Einlaßtemp. 180 °C, Quellentemp. 150 °C): m/z = 740 [$M^+ - (CO) - H$]; 685 [$M^+ - 3 CO$]; 656 [$M^+ - 4 CO$, $- H$]; 628 [$M^+ - 5 CO$, $- H$]; 600 [Fe(CO)₃(Ph₂P=N-PPh₂)PMe₃ $^+$]; 572 [Fe(CO)₂(PMe₃)Ph, P=N-PPh₂ $^+$]; 552 [Fe(CO)₄(Ph₂P=N-PPh₂) $^+$]; 216 [Fe(CO)₃PMe₃ $^+$]. ¹H-NMR (CDCl₃, 22.4 °C): δ = 7.75–7.15 (m, 20 H, C₆H₅); 4.31 (s, 1 H, NH); 1.62 [d, ²J(³¹P¹H) = 10 Hz, 9 H, CH₃]. ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 22 °C): δ = 126.9 [dd, ²J(³¹P³¹P) = 62 Hz, ²J(³¹P³¹P) = 36 Hz, 1 P, dppa, P-koord. an Fe(CO)₃PMe₃]; 109.9 [d, ²J(³¹P³¹P) = 62 Hz, 1 P, dppa, P-koord. an Fe(CO)₄]; 40.1 [d, ²J(³¹P³¹P) = 36 Hz, 1 P, PMe₃]. ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 25.1 °C): δ = 214.7 [dd, ²J(³¹P¹³C) = 32 Hz, ²J(³¹P¹³C) = 29 Hz, 3 C, CO, Fe(CO)₃PMe₃]; 213.8 [d, ²J(³¹P¹³C) = 19 Hz, 4 C, CO, Fe(CO)₄]; 137.9 [d, ¹J(³¹P¹³C) = 50 Hz, 2 C, C-*ipso*, PPh₂-koord. an Fe(CO)₃PMe₃]; 134.7 [d, ¹J(³¹P¹³C) = 56 Hz, 2 C, C-*ipso*, PPh₂-koord. an Fe(CO)₄]; 133.3 [d, ²J(³¹P¹³C) = 13 Hz, 4 C, C-*o*, PPh₂-koord. an Fe(CO)₃PMe₃]; 132.9 [d, ²J(³¹P¹³C) = 13 Hz, 4 C, C-*o*, PPh₂-koord. an Fe(CO)₄]; 131.5 [d, ⁴J(³¹P¹³C) = 3 Hz, 2 C, C-*p*, PPh₂-koord. an Fe(CO)₄]; 131.0 [d, ⁴J(³¹P¹³C) < 2 Hz, 2 C, C-*p*, PPh₂-koord. an Fe(CO)₃PMe₃]; 128.4 [d, ³J(³¹P¹³C) = 12 Hz, 4 C, C-*m*, PPh₂-koord. an Fe(CO)₄]; 128.2 [d, ³J(³¹P¹³C) = 11 Hz, 4 C, C-*m*, PPh₂-koord. an Fe(CO)₃PMe₃]; 21.9 [d, ¹J(³¹P¹³C) = 30 Hz, 3 C, CH₃]. IR (KBr): 3333 s-m(sf) [ν (NH)]; 3052 s(br) [ν (CH)arom.]; 2975 s, 2910 s [ν (CH)aliph.]; 2048 st(sf), 1973 st, 1958 st, 1926 sst, 1885 st, 1871 st, 1862 sst [ν (CO)]; 1422 m [δ_{as} (CH₃)]; 1301 m-st [δ (NH) und δ_s (CH₃)]; 1287 m [δ (NH)]; 1095 m [P-Ph sens. q]; 952 m, 894 st [ν (NP₂)/ γ (HNP₂)]; 680 s, 639 m + 630 m-st(Sch) + 621 st, 579 m-st [δ (FeCO)]; 555 m [γ (HNP₂) u. δ (FeCO)]; 452 s, 439 s, 427 s, 415 s [ν (FeC)] cm⁻¹.

3.5. μ -Carbonyl-bis/ μ -bis(diphenylphosphino)amin-P,P'-bis(dicarbonyleisen)(Fe-Fe)-Tetrahydrofuran (1/2) (9 · 2 C_4H_8O)

In einer Belichtungsapparatur werden 2.3 g (3 mmol) **6** · THF in 350 ml THF gelöst und 1.16 g (3 mmol) festes dppa (**1**) portionsweise zugesetzt. Die Reaktionslösung wird unter Rühren bei Raumtemp. (und Wasserkühlung) 7 h mit UV-Licht bestrahlt (Hanau TQ

150. Strahlungsleistung: 25 W), wobei Gasentwicklung und eine deutliche Farbvertiefung eintritt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei Raumtemp. unter verminderter Druck so weit entfernt, bis sich ein brauner bis rotvioletter Feststoff abzuscheiden beginnt. Mit 150 ml n-Pentan wird die Fällung vervollständigt. Sodann wird der abfiltrierte Niederschlag mit möglichst wenig (100–200 ml) THF aufgenommen. Diese Lösung wird vorsichtig mit dem gleichen Volumen n-Pentan überschichtet, wobei das Produkt zunächst in feinen, beigebräunen Nadeln auskristallisiert, die sich nach wenigen Tagen quantitativ in große, tiefdunkelrote Prismen der Verbindung **9 · 2** THF umwandeln. In den meisten Fällen entfärbt sich dabei die Lösung nahezu vollständig. Ausbeute: 2.7 g (2.31 mmol), 77%. Schmp. (Zers.) > 143 °C. Gef.: C, 62.85; H, 5.09; N, 2.43. $C_{61}H_{58}Fe_2N_2O_7P_4$ (1166.73) ber.: C, 62.80; H, 5.01; N, 2.40%. MS (EI, 70 eV, Einlaßtemp. 250 °C, Quellen-temp. 150 °C bez. auf ^{56}Fe): m/z = 887 [$M^+ - 2$ THF – 2 CO – H – C_6H_6]; 810 [$M^+ - 2$ THF – 2 CO – 2 C_6H_6]; 385 [dppa $^+$]. 1H -NMR ($CDCl_3$, 22.4 °C): δ = 7.95–6.90 (m, 40 H, C_6H_5); 3.96 (s, br, 2 H, NH); 3.77 (m, 8 H, CH_2OCH_2 , THF); 1.86 (m, 8 H, CH_2CH_2 , THF). $^{31}P(^1H)$ -NMR ($CDCl_3$, 22.0 °C): δ = 114.0 (s). $^{13}C(^1H)$ -NMR ($CDCl_3$, 25 °C): δ = 232.8 (s, br, 5 C, CO); 139.8 [pseudodononett (ABCDX-System, X = ^{13}C -ipso), $^1J(^{31}P^{13}C)$ = 50 Hz, $^2J_N(^{31}P^{31}P)$ = 50 Hz, $^2J_{Fe}(^{31}P^{31}P)$ = –50 Hz, alle weiteren $^2J(^{31}P^{13}C)$ bzw. $^3J(^{31}P^{31}P)$ entsprechen 0 Hz, 8 C, C-ipso, C_6H_5]; 131.1 (s, 16 C, C-*o*, C_6H_5); 129.7 (s, 8 C, C-*p*, C_6H_5); 127.9 (s, 16 C, C-*m*, C_6H_5); 67.9 (s, 4 C, CH_2OCH_2 , THF); 25.9 (s, 4 C, CH_2CH_2 , THF). IR (KBr): 3165 m(br) [$\nu(NH \cdots O)$]; 3080 s, 3056 m, 3026 ss, 3010 ss [$\nu(CH)$ arom.]; 2982 s-m(br), 2942 s(Sch.), 2858 m [$\nu(CH_3)$, THF]; 1972 sst, 1918 sst, 1881 sst, 1866 sst [$\nu(CO)$ endst.]; 1691 st [$\nu(CO)$ Brücke]; 1460 s-m [$\delta_{as}(CH_2)$, THF]; 1365 s [$\delta_s(CH_2)$, THF]; 1290 m(br), 1265 m(br) [$\delta(NH \cdots O)$]; 1127 s-m [$\gamma(CH_2)$, THF]; 1096 m-st [$\nu(P-Ph$ sens. q)]; 1054 m [$\nu(COC)$, THF]; 889 s(br), 800 m-st [$\nu(NP_2)/\gamma(HNP_2)$]; 618 m-st, 599 m, 568 st, 551 st [$\delta(FeCO)$]; 451 m-st, 425 m-st, 404 m-st [$\nu(FeC)$]; 368 s [$\delta(NP_2)$] cm^{-1} .

3.6. μ -Diphenylphosphido- μ -bis(diphenylphosphino)-amido- P,P' bis[tricarbonyleisen(I)] (Fe-Fe) (10)

1.15 g (1.5 mmol) **6 · THF** gelöst in 30 ml THF werden auf –78 °C gekühlt und durch tropfenweisen Zusatz von 0.94 ml einer 1.6 molaren n-Butyllithium/n-Hexan-Lösung lithiiert. Nach 15 min Rühren werden 0.28 ml (1.5 mmol) Chlordiphenylphosphin zugesetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemp. hellt die klare, tiefrote Lösung geringfügig auf. Nach 20 min wird das Lösungsmittel unter verminderter Druck vollständig entfernt und der Rückstand in 25 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, wobei sich durch nicht gelöstes LiCl eine Suspension bildet. Der

feinverteilte Niederschlag wird durch Filtrationschromatographie (Florisil 100–200 mesh; CH_2Cl_2) abgetrennt, das Eluat bis zur Sättigung eingeengt und mit 75 ml n-Pentan versetzt, wobei ein orangeroter Feststoff ausfällt. Dieser wird aus THF/n-Pentan umkristallisiert. Die dabei ausgebildeten orangefarbenen Prismen dienten zur Anfertigung der Kristallstrukturanalyse. Als Nebenprodukt kristallisierte $[(OC)_4Fe(\mu\text{-dppa})Fe(CO)_3P(n\text{-Bu})Ph_2]$ (**7a**) in feinen gelben Nadeln aus, welche mechanisch abgetrennt wurden. Ausbeute an **10**: 840 mg (0.99 mmol), 66%. Schmp. (Zers.) > 216 °C. Gef.: C, 59.87; H, 3.58; N, 1.35. $C_{42}H_{30}Fe_2NO_6P_3$ (849.32) ber.: C, 59.40; H, 3.56; N, 1.65%. MS (FD, THF): m/z = 849 [M^+]. 1H -NMR (CD_2Cl_2 , 22.5 °C): δ = 8.0–7.1 (m, 30 H, C_6H_5), $^{31}P(^1H)$ -NMR (CD_2Cl_2 , 22.0 °C): δ = 235.8 [t, $^2J(^{31}P_N^{31}P_{FeFe})$ = 31 Hz, 1 P, $\mu\text{-PPh}_2$], 71.6 [d, $^2J(^{31}P_N^{31}P_{FeFe})$ = 31 Hz, 2 P, $\mu\text{-dppa}^-$]. $^{13}C(^1H)$ -NMR (THF- d_8): δ = 217.7, 215.2 (m, zusammen 6 C, CO); 145.5 (‘‘t’’, J = 34 Hz, 4 C, C-ipso, N- PPh_2); 142.6 (d, J = 29 Hz, 2 C, C-ipso, $\mu\text{-PPh}_2$); 132.7 (d, J = 10 Hz, 4 C, C-*o*, $\mu\text{-PPh}_2$); 131.1 (‘‘t’’, J = 6 Hz, 8 C, C-*o*, N- PPh_2); 130.8 (s, 2 C, C-*p*, $\mu\text{-PPh}_2$); 130.0 (s, 4 C, C-*p*, N- PPh_2); 129.3 (d, J = 10 Hz, 4 C, C-*m*, $\mu\text{-PPh}_2$); 128.9 (‘‘t’’, J = 6 Hz, 8 C, C-*m*, N- PPh_2). IR (KBr): 3077 s, 3058 s-m, 3022 ss, 3006 ss, 2999 ss [$\nu(CH)$ arom.]; 2056 s-m(sf), 2017 st(sf), 1987 sst + 1980 st Sch, 1953 sst, 1921 m [$\nu(CO)$]; 1142 st [$\nu(P \cdots N)$]; 1100 m [$\nu(P-Ph$ sens. q)]; 779 s-m [$\nu(P-N)$]; 625 st, 609 st + 601 m-st Sch, [$\delta(FeCO)$]; 557 m [$\gamma(NP_2)$]; 465 s-m, 434 s-m, 415 s-m, [$\nu(FeC)$] cm^{-1} .

3.7. μ -Diphenylphosphido- μ -bis(diphenylphosphino)-amino- P,P' -dicarbonyl-hydrido-eisen(I). P' -[tricarbonyl-eisen(I)] (Fe-Fe)-Tetrahydrofuran (1 / 1) (15 · C_4H_8O)

In einer Belichtungsapparatur werden 1.53 g (2 mmol) **6 · THF** und 0.35 ml (2 mmol) Diphenylphosphin in 300 ml THF gelöst und unter Rühren bei Raumtemp. (und Wasserkühlung) 6 h mit UV-Licht (Hanau TQ 150, 25 W) bestrahlt, wobei sich die Reaktionslösung langsam orange bis gelbbraun verfärbt. Danach wird bei Raumtemp. unter verminderter Druck bis zur Sättigung eingeengt und mit 200 ml n-Pentan versetzt, wobei feinverteiltes, gelbes **15 · THF** ausfällt. Es wird abfiltriert, mit n-Pentan nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.42 g (1.54 mmol), 77%. Schmp. (Zers.) > 156 °C. Gef.: C, 60.45; H, 4.32; N, 1.39. $C_{48}H_{40}Fe_2NO_6P_3$ (895.43) ber.: C, 60.36; H, 4.50; N, 1.56%. MS (FD, THF): m/z = 851 [$M^+ + CO - THF$]; 767 [$M^+ - 2 CO - THF$]. 1H -NMR ($CDCl_3$, 22.8 °C): δ = 7.90–7.20 (m, 30 H, C_6H_5); 4.17 [dt, $^2J(^{31}P_N^{1H})$ = $^4J(^{31}P_{FeFe}^{1H})$ = 10 Hz, 1 H, NH]; 3.73 (m, 4 H, CH_2OCH_2 , THF); 1.85 (m, 4 H, CH_2CH_2 , THF); –9.36 [dt, $^2J(^{31}P_{FeFe}^{1H})$ = 54 Hz, $^2J(^{31}P_N^{1H})$ = 27 Hz,

1 H, μ -H]. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 22.0 °C): δ = 180.0 [t, 1 P, μ -PPh₃, $^2J(^{31}\text{P}_{\text{FeFe}}\ ^{31}\text{P}_\text{N})$ = 55 Hz]; 110.7 [d, 2 P, μ -dppa, $^2J(^{31}\text{P}_\text{N}\ ^{31}\text{P}_{\text{FeFe}})$ = 55 Hz]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 25.1 °C): δ = 234.0 [s, br, 1 C, μ -CO (wegen Umlagerung)]; 217.6 [m, (ABCX-System, X = ^{13}C -Carbonyl), 2 C, CO]; 215.8 (s, br, 2 C, CO); 142.9 (dd, J = 126 Hz, J = 27 Hz, 2 C, C-*ipso*, μ -PPh₂); 140.9 (d-*tert*, J = 69 Hz, J = 25 Hz, 4 C, C-*ipso*, μ -dppa); 133.8 (dd, J = 86 Hz, J = 12 Hz, 4 C, C-*o*, μ -PPh₂); 131.3 (d-*tert*, J = 12 Hz, J = 6 Hz, 8 C, C-*o*, μ -dppa); 130.8 (s, 4 C, C-*p*, μ -dppa); 129.6 [d, J = 23 Hz, 2 C, C-*p*, μ -PPh₂]; 129.2 (‘‘*t*’’, J = 6 Hz, 8 C, C-*m*, μ -dppa); 128.5 (dd, J = 12 Hz, J = 8 Hz, 4 C, C-*m*, μ -PPh₂); 68.7 (s, 2 C, CH_2OCH_2 , THF); 26.3 (s, 2 C, CH_2CH_2 , THF). IR (KBr): vgl. auch Tabelle 1; 1456 ss [$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, THF]; 1365 ss [$\delta_s(\text{CH}_2)$, THF]; 1301 s; 1271 s [$\delta(\text{NH})$]; 1127 s(br) [$\gamma(\text{CH}_2)$]; 1050 m [$\nu(\text{COC})$, THF]; 907 m-st, 890 Sch [$\nu(\text{NP}_2)/\gamma(\text{HNP}_2)$]; 787 m, [$\nu(\text{NP}_2)$]; 456 s, 443 s-m, 431 s-m, 405 s [$\nu(\text{FeC})$]; 379 s, 357 s [$\delta(\text{NP}_2)$] cm^{-1} .

3.8. Synthese von $15 \cdot \text{CHCl}_3$ und 15c

Eine Lösung von 1.5 g (1.68 mmol) $15 \cdot \text{THF}$ in 70 ml CHCl_3 wird vorsichtig mit 150 ml n-Pentan überschichtet. Nach 4 bis 10 d bilden sich tiefdunkelrote Kristallnadeln der Verbindung 15c und orangefarbene Prismen von $15 \cdot \text{CHCl}_3$, welche mechanisch voneinander getrennt werden können. Die Kristalle von $15 \cdot \text{CHCl}_3$ geben in trockener Atmosphäre leicht ihr Kristallsolvans ab und färben sich an der Oberfläche dunkel.

3.8.1. μ -Diphenylphosphido- μ -bis(diphenylphosphino)-amin-P-*l*/dicarbonyl-hydrido-eisen(I),P'-*l*/tricarbonyleisen(I) (Fe-Fe)-Trichlormethan (1/1) ($15 \cdot \text{CHCl}_3$)

Ausbeute: 0.11 g (0.12 mmol), 7%. Schm.-Ber. (Zers.) > 160–171 °C. Gef.: C, 55.79; H, 3.80; N 1.55. $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{Cl}_3\text{Fe}_2\text{NO}_5\text{P}_3$ (942.70) ber.: C, 53.51; H, 3.53; N 1.49%. IR (KBr, Einkristall): vgl. auch Tabelle 1; 1260 s-m [$\delta(\text{NH})$]; 1217 s [$\delta(\text{CH})_{\text{CHCl}_3}$]; 1095 m [$\nu(\text{P-Ph sens. q})$], 895 m br [$\nu(\text{NP}_2)/\gamma(\text{HNP}_2)$]; 775 s-m (Sch) [$\nu(\text{NP}_2)$] + 759 m [$\nu(\text{CCl})_{\text{CHCl}_3}$] cm^{-1} .

3.8.2. μ -Carbonyl- μ -hydrido- μ -diphenylphosphido- μ -bis(diphenylphosphino)amin-P,P'-*l*/dicarbonyleisen(I) (Fe-Fe) (15c)

Ausbeute: 0.88 g (1.07 mmol), 64%. Schmp. (Zers.) > 188 °C. Gef.: C, 60.33; H, 3.95; N, 1.71. $\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{Fe}_2\text{NO}_5\text{P}_3$ (823.32) ber.: C, 59.81; H 3.92; N 1.70%. IR (KBr): vgl. auch Tabelle 1; 1095 m-st [$\nu(\text{P-Ph sens. q})$], 885 m, br [$\nu(\text{NP}_2)/\gamma(\text{HNP}_2)$]; 772 s-m [$\nu(\text{NP}_2)$]; 430 s, 393 ss [$\nu(\text{FeC})$]; 358 ss [$\delta(\text{NP}_2)$] cm^{-1} .

3.9. μ -Chloro- μ -diphenylphosphido- μ -bis(diphenylphosphino)amin-P,P'-*l*/dicarbonyleisen(I) (Fe-Fe)-Tetrahydrofuran (1/1) ($16 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)

In einer Belichtungsapparatur werden 1.53 g (2 mmol) $6 \cdot \text{THF}$ und 0.37 ml (2 mmol) Chlordiphenylphosphin in 350 ml THF gelöst und unter Rühren bei Raumtemp. (und Wasserkühlung) 6 h mit UV-Licht (Hanau TQ 150, 25 W) bestrahlt, wobei sich die Reaktionslösung geringfügig aufhellt. Danach wird bei Raumtemp. unter verminderter Druck bis zur Sättigung eingeengt und mit 300 ml n-Pentan versetzt. Der dabei ausfallende, orange-braune Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Durch Filtrationschromatographie über Florisil (100–200 mesh; THF) kann eine orange-farbene Fraktion eluiert werden, welche wie oben beschrieben zur Sättigung eingeengt und mit 200 ml n-Pentan versetzt wird. Der Komplex $16 \cdot \text{THF}$ fällt dabei als feinverteilter orangeroter, sehr hygroskopischer Niederschlag aus, welcher abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 680 mg (0.75 mmol), 38%. Schmp. (Zers.) > 163 °C. Gef.: C, 58.16; H, 4.38; N, 1.04. $\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{ClFe}_2\text{NO}_5\text{P}_3$ (901.87) ber.: C, 58.60; H, 4.36; N, 1.55%. MS (EI, 70 eV, Quellentemp. 150 °C, bez. auf ^{35}Cl): m/z = 901 [$\text{M}^+ + \text{THF}$]; 385 [dppa^+]. MS (FD, THF, bez. auf ^{35}Cl): 829 [M^+]. ^1H -NMR [$\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1), 22.4 °C]: δ = 8.00–7.20 (m, 30 H, C_6H_5); 4.33 (s, br, 1 H, NH); 3.87 (m, 4 H, CH_2OCH_2 , THF); 1.92 (m, 4 H, CH_2CH_2 , THF). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [$\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1), 22.0 °C]: δ = 179.5 [t, $^2J(^{31}\text{P}_{\text{FeFe}}\ ^{31}\text{P}_\text{N})$ = 55 Hz, 1 P, μ -PPh₂ (*cis*-Isomer)]; 170.6 [t, $^2J(^{31}\text{P}_{\text{FeFe}}\ ^{31}\text{P}_\text{N})$ = 109 Hz, 1 P, μ -PPh₂ (*trans*-Isomer)]; 110.5 [d, $^2J(^{31}\text{P}_{\text{FeFe}}\ ^{31}\text{P}_\text{N})$ = 55 Hz, 2 P, μ -dppa (*cis*-Isomer)]; 104.5 [d, $^2J(^{31}\text{P}_{\text{FeFe}}\ ^{31}\text{P}_\text{N})$ = 109 Hz, 2 P, μ -dppa (*trans*-Isomer)]. IR (KBr): 3150 s(br) [$\nu(\text{NH} \cdots \text{O})$]; 3070 s, 3059 s, [$\nu(\text{CH})_{\text{arom.}}$]; 2970 s + 2930 ss Sch, 2880 s [$\nu(\text{CH}_2)$, THF]; 2030 s, 2005 s, 1984 m-st, 1974 m-st, 1950 sst, 1918 sst, 1901 m-st, 1882 s-m (Sch) [$\nu(\text{CO})$]; 1460 ss [$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, THF]; 1365 ss [$\delta_s(\text{CH}_2)$, THF]; 1260 s [$\delta(\text{NH})$]; 1101 m, 1095 m [$\nu(\text{P-Ph sens. q})$]; 1052 m [$\nu(\text{COC})$, THF]; 907 m [$\nu(\text{NP}_2)/\gamma(\text{HNP}_2)$]; 794 s-m, br [$\nu(\text{NP}_2)$]; 632 s-m [$\delta(\text{FeCO})$]; 621 s [$\alpha(\text{CCC})$ s]; 610 s-m, 602 s-m, 591 m, 568 m [$\delta(\text{FeCO})$]; 538 m [$\delta(\text{FeCO})$ u. $\gamma(\text{HNP}_2)$]; 469 ss, 447 s, 430 ss, 403 s [$\nu(\text{FeC})$]; 380 s, 356 s [$\delta(\text{NP}_2)$] cm^{-1} .

3.10. Dicarbonyl-bis(diphenylphosphino)amin-nitrosyl-eisen-tetrafluoroborat (17)

Eine Lösung von 1.53 g (2 mmol) $6 \cdot \text{THF}$ in 30 ml CH_2Cl_2 wird mit einer Lösung von 245 mg (2.1 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat in 30 ml CH_2Cl_2 vereinigt und bei Raumtemp. gerührt. Die dabei auftretende, zunächst sehr heftige Gasentwicklung klingt nach etwa 2–4 h ab;

die Lösung nimmt über diesen Zeitraum eine tiefdunkelrote Farbe an. Anschließend engt man bei Raumtemp. unter vermindertem Druck bis zur Sättigung der Lösung ein und versetzt mit 50 ml n-Pentan. Der dabei anfallende orange–braune Feststoff wird abfiltriert und erneut in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst. Diese Lösung wird vorsichtig mit 100 ml n-Heptan überschichtet. Nach einigen Tagen kristallisieren rotbraune Platten und Quader von 17 aus. Diese dienten auch zur Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse. Ausbeute: 1.02 g (1.66 mmol), 83%. Schmp. (Zers.) > 173 °C. Gef.: C, 50.74; H, 3.38; N, 4.31. $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{FeN}_2\text{O}_3\text{P}_2$ (614.06) ber.: C, 50.86; H, 3.45; N, 4.56%. Leitfähigkeit: $\Lambda = 6.2 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$; $C = 1.4 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. MS (FD/ CH_2Cl_2 , bez. auf ^{11}B und ^{56}Fe): $m/z = 615$ [$\text{M}^+ + \text{H}^+ + \text{BF}_4^-$]; 527 [M^+]. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 21.0 °C): $\delta = 7.85$ –7.50 (m, 20 H, C_6H_5); 7.34 (s, br, 1 H, NH). $^{31}\text{P}^{(1\text{H})}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 22 °C): $\delta = 55.5$ (s). $^{13}\text{C}^{(1\text{H})}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 25.1 °C): $\delta = 210.2$ (t, $^2J^{(31\text{P})^{(13\text{C})}} = 4$ Hz, 2 C, CO); 133.4 (s, 4 C, C-*p*, C_6H_5); 132.0 (‘‘t’’, $J = 24$ Hz, 4 C, C-*ipso*, C_6H_5); 131.2 (‘‘t’’, $J = 7$ Hz, 8 C, C-*o*, C_6H_5); 130.0 (‘‘t’’, $J = 8$ Hz, 8 C, C-*m*, C_6H_5). IR (KBr): 3250 s-m(br) [$\nu(\text{NH})_{\text{BHB}}$]; 3180 s-m(br) [$\nu(\text{NH})_{\text{LHB}}$]; 3060 s, 3030 ss [$\nu(\text{CH})_{\text{arom.}}$]; 2059 sst(sf), 2021 sst(sf) [$\nu(\text{CO})$]; 1803 sst [$\nu(\text{NO})$]; 1280 s; 1241 s-m(br) [$\delta(\text{NH})_{\text{BHB}}$]; 1225 s-m(br) [$\delta(\text{NH})_{\text{LHB}}$]; 1101 st [$\text{P}-\text{Ph}$ sens. q]; 1086 st [$\nu(\text{BF}_4)$, F_2]; 905 s-m, 840 m-st(br) [$\nu(\text{NP}_2)/\gamma(\text{HNP}_2)$]; 634 s-m, 612 m, 591 m, 580 s-m(Sch) [$\delta(\text{FeCO})$]; 548 m-st [$\gamma(\text{HNP}_2)$ u. $\delta(\text{FeCO})$]; 462 ss, 445 ss, 419 s-m [$\nu(\text{FeC})$ u. $\nu(\text{FeN})$]; 364 s [$\delta(\text{NP}_2)$] cm^{-1} .

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Hoechst AG, Frankfurt a. M. für die Förderung der vorliegenden Untersuchungen. Herrn Prof. Dr. D. Sellmann gilt unserer besonderer Dank für die großzügige Unterstützung bei der Durchführung der Röntgenstrukturbestimmungen.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Ellermann, C. Schelle, F.A. Knoch, M. Moll und D. Pohl, *Mh. Chemie* 127 (1996) 783.
- [2] R.J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.*, 12 (1983) 99.
- [3] C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- [4] D.F. Clemens und H.H. Sisler, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1222.
- [5] H. Nöth und L. Meinel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1965) 225.
- [6] O. Schmitz-Du Mont, B. Ross und H. Klieber, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 869.
- [7] J. Ellermann und W.H. Gruber, *Z. Naturforsch. Teil B*, 28 (1973) 310.
- [8] Zusammenfassende Literaturübersicht: D. Pohl, J. Ellermann, F.A. Knoch, M. Moll und W. Bauer, *J. Organomet. Chem.*, 481 (1994) 259.
- [9] D. Pohl, J. Ellermann, F.A. Knoch, M. Moll und W. Bauer, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 2167.
- [10] D. Pohl, J. Ellermann, F.A. Knoch und M. Moll, *J. Organomet. Chem.*, 459 (1995) C6.
- [11] M.S. Balakrishna, V.S. Reddy, S.S. Krishnamurthy, J.F. Nixon und J.C.T.R. Burket St. Laurent, *Coord. Chem. Rev.*, 129 (1994) 1.
- [12] M. Bardaji, N.G. Connelly, M.C. Gimeno, J. Jiménez, P.G. Jones, A. Laguna und M. Laguna, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994) 1163.
- [13] R. Rossi, L. Marvelli, A. Marchi, L. Magon, V. Bertolasi und V. Ferretti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994) 339.
- [14] M. Bardaji, M.C. Gimeno, P.G. Jones, A. Laguna und M. Laguna, *Organometallics*, 13 (1994) 3415.
- [15] M. Witt und H.W. Roesky, *Chem. Rev.*, 94 (1994) 1163.
- [16] J. Ellermann, N. Geheeb, G. Zoubek und G. Thiele, *Z. Naturforsch.*, Teil B, 32 (1977) 1271.
- [17] C. Moreno, M.J. Macazaga und S. Delgado, *Inorg. Chim. Acta*, 182 (1991) 55.
- [18] D. Pohl, J. Ellermann, F.A. Knoch, M. Moll und W. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 622 (1996) 283.
- [19] F.A. Cotton und J.M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 3438.
- [20] H. Nöth und E. Fluck, *Z. Naturforsch.*, Teil B, 39 (1984) 744.
- [21] T.R. Prout, T.W. Imiolkzyk, F. Barthelemy, S.M. Young, R.C. Haltiwanger und A.D. Norman, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 1783.
- [22] D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold, London, 1967, S. 105.
- [23] J. Ellermann und M. Lietz, *Z. Naturforsch.*, Teil B, 35 (1980) 64.
- [24] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. verbesserte Aufl., Georg Thieme, Stuttgart, 1983, S. 163 [Abb. 5.17d].
- [25] L. Ernst, *¹³C-NMR Spektroskopie*, UTB 1061, Dr. Dietrich Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1980, S. 86.
- [26] J. Ellermann, F.A. Knoch und K.J. Meier, *Z. Naturforsch.*, Teil B, 45 (1990) 1657.
- [27] G.T. Andrews, I.J. Colquhoun und W. McFarlane, *Polyhedron*, 2 (1983) 783.
- [28] P.A. Wegner, L.F. Evans und J. Haddock, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 192.
- [29] M.G. Newton, R.B. King, M. Chang und J. Gimeno, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2802.
- [30] R.B. King und J. Gimeno, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2390.
- [31] A.L. Du Preez, I.L. Marais, R.J. Haines, A. Pidcock und M. Safari, *J. Organomet. Chem.*, 141 (1977) C10.
- [32] A.L. Du Preez, I.L. Marais, R.J. Haines, A. Pidcock und M. Safari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1918.
- [33] F.A. Cotton und J.M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4422.
- [34] F.A. Cotton und J.M. Troup, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 800.
- [35] G. Hogarth und M.H. Lavender, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 2759.
- [36] G. Hogarth, *J. Organomet. Chem.*, 407 (1991) 91.
- [37] N.M. Doherty, G. Hogarth, S.A.R. Knox, K.A. Macpherson, F. Melchior, D.A.V. Morton und A.G. Orpen, *Inorg. Chim. Acta*, 198 (1992) 257.
- [38] N.M. Doherty, G. Hogarth, S.A.R. Knox, K.A. Macpherson, F. Melchior und A.G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 540.
- [39] P.B. Hitchcock, T.J. Madden und J.F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 1660.
- [40] A.A. Cherkas, S. Doherty, M. Cleroux, G. Hogarth, L.H. Randall, S.M. Breckenridge, N.J. Taylor und A.J. Carty, *Organometallics*, 11 (1992) 1701.

- [41] G. Hogarth, F. Kayser, S.A.R. Knox, D.A.V. Morton, G. Orpen und M.L. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 358.
- [42] P.B. Hitchcock, T.J. Madden und J.F. Nixon, *J. Organomet. Chem.*, 463 (1993) 155.
- [43] G.M. Dawkins, M. Green, J.C. Jeffery, C. Sambale und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 499.
- [44] E. Maslowsky, Jr., *Vibrational Spectra of Organometallic Compounds*, Wiley, New York, 1977, S. 399.
- [45] J. Ellermann, E. Köck, H. Zimmermann und M. Gomm, *Acta Crystallogr., C43* (1987) 1795.
- [46] J. Ellermann und W. Wend, *Nouv. J. Chim.*, 10 (1986) 313.
- [47] J. Ellermann und W. Wend, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) C29.
- [48] D. Seyferth, G.B. Womack, C.M. Archer und J.C. Dewan, *Organometallics*, 8 (1989) 430.
- [49] D. Seyferth, G.B. Womack, C.M. Archer, J.P. Fackler, Jr. und D.O. Marler, *Organometallics*, 8 (1989) 443.
- [50] J. Ellermann und N. Ödöl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [51] G. Hogarth und M.H. Lavender, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 143.
- [52] M.R. Adams, J. Gallucci, A. Wojcicki und G.J. Long, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 2.
- [53] Y.-F. Yu, J. Gallucci und A. Wojcicki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 653 und die dort zit. Lit.
- [54] J. Ellermann, P. Gabold, C. Schelle, F.A. Knoch, M. Moll und W. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 621 (1995) 1832.
- [55] G. Hogarth, M.H. Lavender und K. Shukri, *Organometallics*, 14 (1995) 2325.
- [56] E. Maslowsky, Jr., *Vibrational Spectra of Organometallic Compounds*, Wiley, New York, 1977, S. 402.
- [57] D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold, London, 1967, S. 14.
- [58] F. Vögtle, J. Franke, W. Bunzel, A. Aigner, D. Worsch und K.H. Weißbarth, *Stereochemie in Stereobildern*, VCh-Verlag, Weinheim, 1987, S. 49.
- [59] P.A. Giguère, *J. Chem. Phys.*, 87 (1987) 4835.
- [60] R. Taylor, O. Kennard und W. Versichel, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 244.
- [61] A. Streitwieser, Jr. und C.H. Heathcock, *Organische Chemie*, 1. korrig. Nachdruck der 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1986, 117 ff.
- [62] J. Donohue, Selected Topics in H Bonding, in A. Rich und N. Davidson (Hrsg.), *Structural Chemistry and Molecular Biology*, W.H. Freeman, San Francisco, 1968, 443 ff.
- [63] J. Ellermann und W. Wend, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 21.
- [64] J. Ellermann, J. Sutter, C. Schelle, F.A. Knoch und M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 2006.
- [65] D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1350.
- [66] SHELXL-PLUS for Siemens Crystallographic Research Systems, Release 4.11/V, Copyright 1990 by Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI.
- [67] SHELXL93 for Siemens Crystallographic Research Systems, Copyright 1993 by Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI.