

LINEARE OLIGOPHOSPHAALKANE

XIII *. TRIPHOSPHAALKANE MIT DEM P–C–P–C–P-DONORSKELETT; LIGANDEN FÜR DEN AUFBAU VON MEHRKERNKOMPLEXEN

DAVID J. BRAUER, SIBBELE HIETKAMP, HERBERT SOMMER, OTHMAR STELZER*.

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, Gausstr. 20, D-5600 Wuppertal 1 (B.R.D.)

GERHARD MÜLLER.

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

M.J. ROMÃO und CARL KRÜGER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Lembkestr. 5, D-4300 Mülheim/Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 15. März 1985)

Summary

The triphosphaalkane $\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_2$ (III) is formed as a by-product in the synthesis of $\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Cl})_2$ (II). On treating III with MeMgCl or EtOH (in the presence of a base), the methyl or ethoxy derivative (V or VI) may be obtained in satisfactory yields. With $\text{Ni}(\text{CO})_4$ or $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ V forms trinuclear complexes $[(\text{CO})_n\text{M}]_3\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}[\text{M}(\text{CO})_n]\text{CH}_2\text{PMe}_2[\text{M}(\text{CO})_n]$ (X, XIII; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$; $n = 4, 3$) or binuclear stable six-membered chelate ring systems $[\text{M}(\text{CO})_n]\text{-PMe}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2[\text{M}(\text{CO})_m]$ (IX, XIV; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$; $n = 4, 3$; $m = 3, 2$). An excess of $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (molar ratio $\text{V}/\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 1/5) yields XI with an Fe–Fe bond or the cluster XII, respectively. In both cases V bridges the Fe–Fe bond with a P–C–P donor set.

X-ray structural analysis of X (triclinic, space group $P\bar{1}$) exhibits a staggered arrangement of the three metal carbonyl fragments bound to the “stretched” P–C–P–C–P skeleton of V (Fe(1)–P(1) 2.236(1), Fe(2)–P(2) 2.226(1), Fe(3)–P(3) 2.231(1) Å, P(1)–C(13)–P(2) 126.7(1), P(2)–C(14)–P(3) 127.6(1)°).

In XI (monoclinic, space group $P2_1/n$) one P–C–P donor set together with the two iron atoms Fe(2) and Fe(3) form a stable five-membered $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{C}$ ring (Fe(2)–Fe(3) 2.705(1), Fe(2)–P(2) 2.251(1), Fe(3)–P(3) 2.239(1) Å). The third phosphorus atom P(1) binds an $\text{Fe}(\text{CO})_4$ group (Fe(1)–P(1) 2.245(1) Å).

* XII. Mitteilung siehe Ref. 1.

The structure of cluster compound XII (monoclinic, space group $P2_1/n$) is derived from that of $Os_3(CO)_{12}$. One P-C-P donor set of V replaces two CO groups in equatorial positions, forming a stable Fe_2P_2C five-membered ring. The remaining donor position of V coordinates with an $Fe(CO)_4$ group.

Zusammenfassung

Das Triphosphaalkan $Cl_2PCH_2PClCH_2PCl_2$ (III) entsteht als Nebenprodukt bei der Synthese von $Cl_2PCH_2PCl_2$ (II). Durch Umsetzung von III mit $MeMgCl$ bzw. $EtOH$ in Gegenwart einer Hilfsbase ist das Me- bzw. OEt -Derivat (V bzw. VI) in befriedigenden Ausbeuten zugänglich. Mit $Ni(CO)_4$ bzw. $Fe_2(CO)_9$ bildet V dreikernige Komplexe $[(CO)_nM]PMe_2CH_2PMe[M(CO)_n]CH_2PMe_2[M(CO)_n]$ (X, XIII; $M = Fe, Ni; n = 4, 3$) bzw. die stabilen Chelatsechsringsysteme $[M(CO)_n]PMe(CH_2PMe_2)_2[M(CO)_m]$ (IX, XIV; $M = Fe, Ni; n = 3, 4; m = 3, 2$). Überschüssiges $Fe_2(CO)_9$ (molares Verhältnis $V/Fe_2(CO)_9 = 1/5$) führt zu XI mit einer Fe-Fe-Bindung bzw. dem Cluster XII. In beiden Verbindungen überbrückt V mit einem P-C-P-Donorsatz die Fe-Fe-Bindung.

Die Röntgenstrukturanalyse von X (triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$) zeigt eine gestaffelte Anordnung der drei an das "gestreckte" P-C-P-C-P-Skelett von V gebundenen Metallcarbonylfragmente an (Fe(1)-P(1) 2,236(1), Fe(2)-P(2) 2,226(1), Fe(3)-P(3) 2,231(1) Å, P(1)-C(13)-P(2) 126,7(1), P(2)-C(14)-P(3) 127,6(1)°).

In XI (monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$) bildet ein P-C-P-Donorsatz zusammen mit zwei Fe-Atomen einen stabilen Fe_2P_2C -Fünfring (Fe(2)-Fe(3) 2,705(1), Fe(2)-P(2) 2,251(1), Fe(3)-P(3) 2,239(1) Å), das dritte P-Atom bindet eine $Fe(CO)_4$ -Gruppe (Fe(1)-P(1) 2,245(1) Å).

Die Struktur der Clusterverbindung XII (monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$) leitet sich von der des $Os_3(CO)_{12}$ ab. V besetzt mit einem P-C-P-Donorsatz unter Bildung eines Fe_2P_2C -Fünfrings die Position von zwei äquatorialen CO-Liganden. Die verbleibende Donorposition von V wird durch Koordination an eine $Fe(CO)_4$ -Gruppe in Anspruch genommen.

Diphosphinomethane $R_2PCH_2PR_2$ stellen mit ihrem P-C-P-Donorskelett eine stabilisierende Brücke für Metall-Metall-Bindungen dar [2]. Durch die Einbindung der Metallatome in den M_2P_2C -Fünfring wird die Wechselwirkung zwischen ihnen verstärkt. Die Erweiterung des P-C-P-Donorskeletts um eine C-P-Einheit führt zu dreizähligen Liganden $R_2P-CH_2-PR-CH_2-PR_2$, die drei Übergangsmetallatome in enger Nachbarschaft koordinativ binden und die Metall-Metall-Wechselwirkung durch Ausbildung von einem (b) oder zwei Fünfringen (c) vermitteln. Als Konkurrenzreaktion zum Aufbau der Komplexe des Typs a-c ist die Bildung der bimetallichen sechsgliedrigen Chelatringssysteme (d) in Betracht zu ziehen.

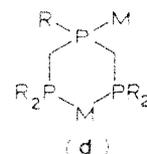
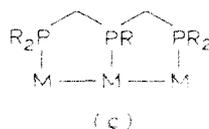
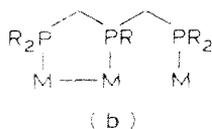
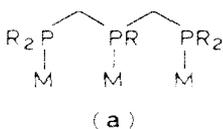


TABELLE 1

³¹P-NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN II–XIV (chemische Verschiebungen (ppm) bezogen auf 85% H₃PO₄ ext. (30°C), Kopplungskonstanten in Hz, Lösungsmittel CH₂Cl₂)

Verbindung	$\delta(\text{P(A)})$	$\delta(\text{P(B)})/\delta(\text{P(C)})$	$^a J(\text{PP})$
II	175,2		
III	84,3	181,2	69,4
IV	83,4	184,2	63,0
V	-48,3	-55,8	91,5
VI	118,0	175,1	92,8
VII	41,8	168,4	36,2
VIII	-51,6	42,1	56,4
IX	52,8	26,4	10,4
X	50,8	45,9	28,1
XI	52,7	43,7	93,6 ^b , 30,0 ^c
		44,2 (P(C))	-1,0
XII	32,8	24,3	29,5 ^b , 29,5 ^c
		43,2 (P(C))	0,5
XIII	-12,9	-21,5	18,6
XIV	-14,9	-22,8	30,0

^a $^2J(\text{P(A)}-\text{P(B)})$, ^b $^2J(\text{P(A)}-\text{P(C)})$; ^c $^2J(\text{P(B)}-\text{P(C)})$. P(A) innenständiges P-Atom, P(B), P(C) terminale P-Atome.

Schema 1). Die Wasserstoffatome der CH₂-Brücken sind infolge von Pseudoasymmetrieeffekten [9] diastereotop und damit potentiell anisochron. Bei der vollständigen Analyse des ³¹P- und ¹H-NMR-Spektrums von III muss daher von einem A[BMN]₂-Spinsystem (A, B = Phosphoratome P(A), P(B); M, N = Wasserstoffatome der CH₂-Brücken) ausgegangen werden. Die über die beschriebene Signalaufspaltung hinaus zu erwartende Feinstruktur im ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum wird durch den Quadrupoleffekt der Chloratome teilweise unterdrückt. Die Interpretation des ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrums nach erster Ordnung liefert für $^2J(\text{P(A)}-\text{H})$ 14,4, $^2J(\text{P(B)}-\text{H})$ 9,5 Hz.

Die Kernspins der Brücken-C-Atome in III, V und VI repräsentieren den X-Teil eines ABCX-Spinsystems [10] (B, C = terminale Phosphoratome, A = innenständiges Phosphoratom). Mit Hilfe des Programms LAOCOON 1968 [11] wurden aus dem experimentellen Spektrum die in Tab. 2 aufgeführten ¹³C{¹H}-NMR-Daten ermittelt. In Fig. 1b ist das experimentelle ¹³C{CH₂}-NMR-Spektrum von III dem rechnerisch simulierten gegenübergestellt.

Das Isotopenmuster der Molpeaks in den Massenspektren von III und IV zeigt mit Massenverteilung und relativer Intensität das Vorliegen von fünf (III) bzw. vier (IV) Atomen Chlor in einem Molekül an. Der Basispeak bei *m/e* 101 entspricht in beiden Fällen dem Fragmentation PCl₂⁺.

Mehrkernkomplexe mit dem tertiären Triphosphaalkan Me₂PCH₂PMeCH₂PMe₂ (V)

Das methylenverbrückte Triphosphaalkan V reagiert mit Fe₂(CO)₉ unter Bildung von zwei- bzw. dreikernigen Komplexen oder Clustern (Gl. 5–7). Wird die Umsetzung im molaren Verhältnis 1/3 (V/Fe₂(CO)₉) durchgeführt, so lassen sich aus dem Reaktionsgemisch IX und X als Hauptprodukte dünnschichtchromatographisch

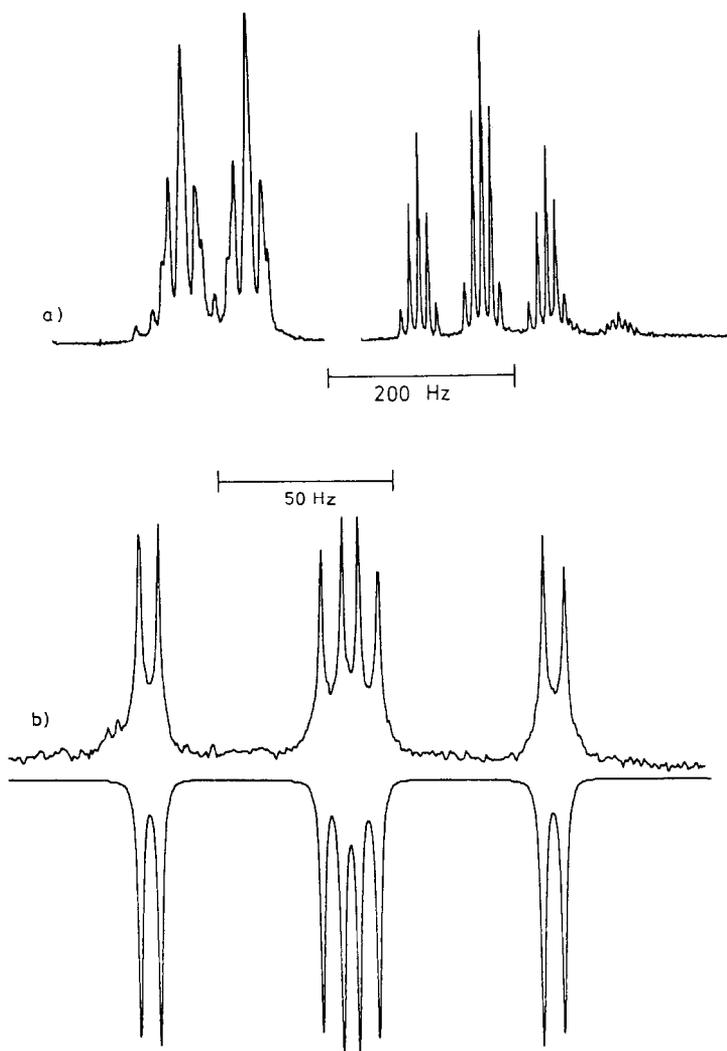


Fig. 1. ^{31}P -NMR-Spektrum von III (a); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von III (b).

isolieren. Beide zeigen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Typ AB_2 mit nur wenig verschiedenen $\delta(\text{P})$ -Werten für das zentrale Phosphoratom P(A), das in beiden Fällen eine $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Acceptorgruppierung trägt. Die Tieffeldverschiebung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der terminalen Phosphoratome von X gegenüber IX ist auf die höhere Acceptorstärke der beiden $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppierungen in X im Vergleich zur $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Brücke von IX zurückzuführen.

Neben IX und X lässt sich durch Umsetzung von V mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ eine weitere Verbindung VIII in geringen Mengen erhalten. Sie weist ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Typ AX_2 auf ($\text{A} = \text{P}(\text{A})$, $\text{X} = \text{P}(\text{B})$). Die chemische Verschiebung $\delta(\text{P})$ des zentralen Phosphoratoms P(A) liegt sehr nahe bei der des freien Liganden (-48.9 ppm), während die $\delta(\text{P})$ -Werte für die terminalen Phosphoratome P(B) auf die Koordination an eine $\text{Fe}(\text{CO})_4$ - oder $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu_2\text{-CO})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ -Einheit hinweisen. Im Infrarotspektrum zeigt VIII eine Bande bei 1736 cm^{-1} (Tab. 3). Diese

TABELLE 2

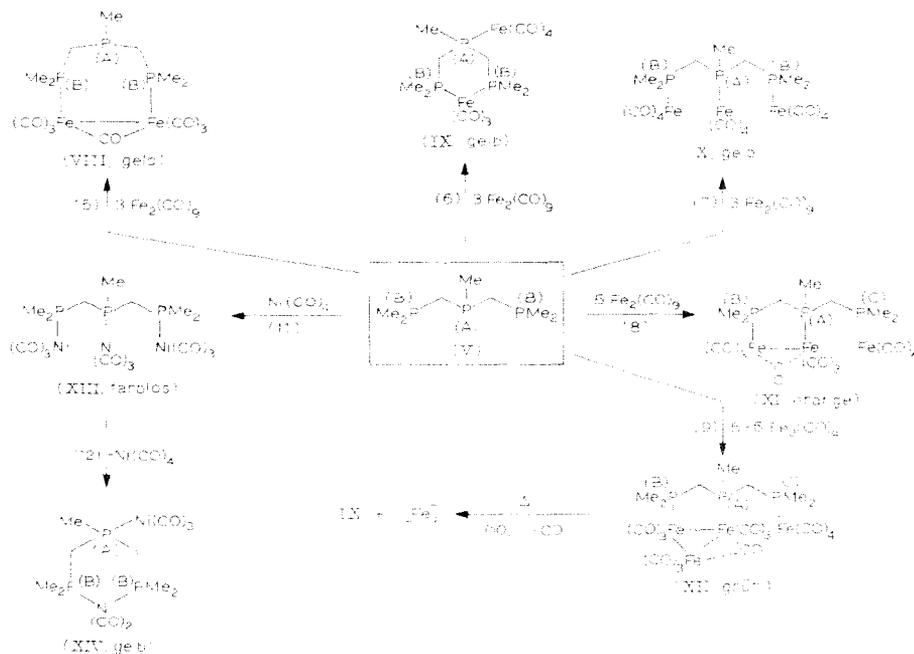
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN II-VI UND XIV (chemische Verschiebung (ppm) rel. zu Tetramethylsilan intern. Kopplungskonstanten in Hz, Lösungsmittel C_6D_6)

Verbindung	$\delta(\text{CH}_2)$	$^1J(\text{PC})$	$^2J(\text{PC})$	$^3J(\text{PC})$
II	63,9	66,3		
III	48,6	52,7 (AX) ^a -62,3 (CX) ^a	5,1	6,7
IV	53,9 (X) 53,1 (Y)	-52,0 (AX) ^a -60,9 (BX) -44,2 (AY)		5,3 (BY) ^a
V ^b	34,7	-23,2 (AX) -14,0 (CX)	3,4	2,8
VI ^c	42,1	33,5	8,3	
XIV	32,6	-15,1 (AX) -14,0 (CX)	3,4	

B A X C B X A Y

^a Indizierung der Spinsysteme P-C-P-C-P (III, V, VI, XIV), P-C-P-C-Cl (IV). ^b $\delta(\text{C}[\text{CH}_3])$ 160 ppm. ^c RO: $\delta(\text{C}[\text{CH}_3])$ 17,2, $\delta(\text{C}[\text{CH}_2])$ 62,3 ppm.

spektroskopischen Befunde sprechen für die in Schema 2 angegebene Formulierung von VIII als Analoges des von Cotton und Troup [12] beschriebenen $(\text{CO})_2\text{Fe}(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2$. Der Ligand V betätigt in VIII nur die terminalen Donorpositionen, die bei den Umsetzungen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ primär in Anspruch genommen werden: Im molaren Verhältnis von 1/1 (V/ $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$) bildet sich



SCHEMA 2

TABELLE 3

CO-VALENZSCHWINGUNGSFREQUENZEN DER VERBINDUNGEN VIII–XII UND XIV IN cm^{-1} (gemessen in n-Hexan)

VIII	2051	1982	1940	1736		
IX	2054	1995	1984	1943	1933	1903
X	2054	1987	1945			
XI	2050	1998	1987	1948	1934	1765
XII	2072	2066	2057	2004	1998	1988
	1948	1931	1736			
XIV	2074	2014	2003	1995	1957	

zunächst der bimetallische Komplex Xa. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt neben den Signalen des freien Liganden V ein AB_2 -Liniennmuster. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen $\delta(\text{P(A)})$ und $\delta(\text{P(B)})$ mit den für V bzw. X gefundenen Werten belegt die für Xa vorgeschlagene Struktur.

<p>(Xa)</p>		V	Xa	X
$\delta(\text{P(A)})$		-48.9	-52.5	50.8
$\delta(\text{P(B)})$		-55.8	21.5	45.9
$^2J(\text{PP})$ (Hz)		91.5	45.2	28.1

Nach Zugabe eines weiteren Äquivalents an $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wird Xa in X überführt. Man erhält neben IX geringe Mengen an VIII.

Setzt man V mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ im molaren Verhältnis von 1/5 um, so bilden sich neben IX und X zwei neue Verbindungen, XI und XII, die aus den Reaktionsgemischen durch präparative Dünnschichtchromatographie isoliert werden können (Gl. 8, 9).

Sowohl das orangefarbene XI als auch das grün gefärbte XII besitzen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren vom Typ ABC [10] (Fig. 2). Die Kopplungskonstante zwischen den Spins der beiden terminalen Phosphoratome P(B) und P(C) ist sehr klein (-1.0 bzw. -0.5 Hz). Damit kann die Koordination von P(B) und P(C) an ein gemeinsames Fe-Atom ausgeschlossen werden (Tab. 1).

Die $\delta(\text{P})$ -Werte für P(A), P(B) und P(C) von XI und XII zeigen die Koordination aller drei P-Atome des Liganden V an. Im Infrarotspektrum beider Verbindungen beobachtet man Banden in dem für μ_2 -CO-Gruppen typischen Frequenzbereich (XI 1765, XII 1736 cm^{-1}) [13]. Diese spektroskopischen Befunde stützen die in Schema 2 für XI und XII vorgeschlagenen Strukturen.

Das Massenspektrum von XI zeigt den Molekülpeak (m/e 672), während im Falle XII der Peak mit grösstem m/e (616) bei einem Wert liegt, der der Abspaltung eines Moleküls $\text{Fe}(\text{CO})_5$ aus dem Molekülion entspricht.

Die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes liefert einen Wert von 880 und bestätigt die für XII vorgeschlagene Zusammensetzung. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse (siehe unten) bindet das dreizählige Ligandensystem V in XII mit einer P–C–P-Donorgruppierung eine Fe_3 -Clustereinheit, das

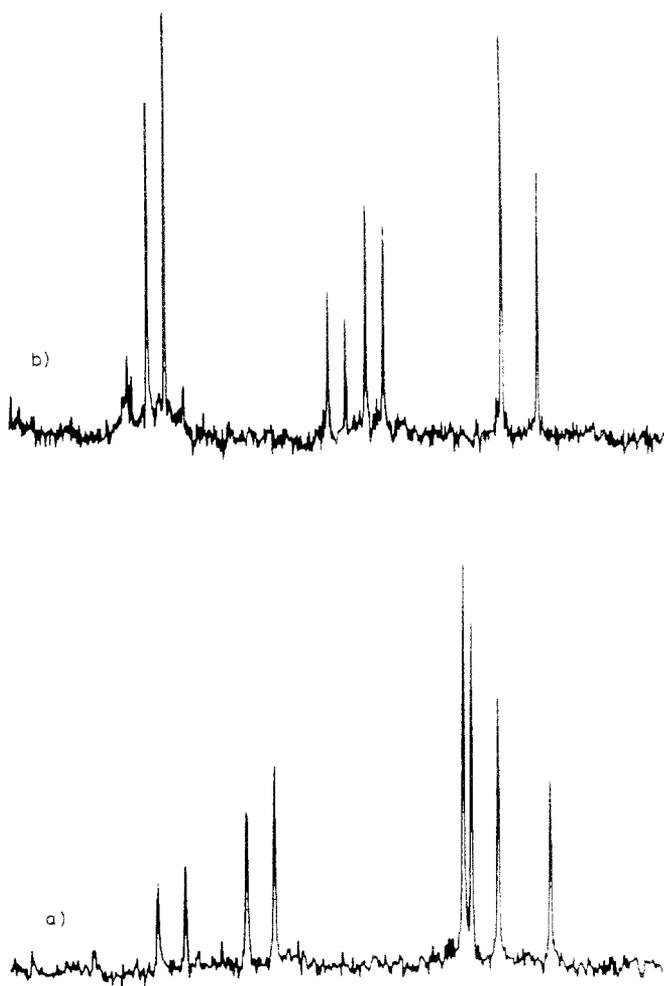


Fig. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von XI (a) und XII (b).

verbleibende Donoratom wird durch eine $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe abgesättigt.

Unter den Bedingungen der schonenden Pyrolyse bildet XII den bimetallichen Komplex IX, CO und metallisches Eisen (Gl. 10). Das sechsgliedrige Chelatringssystem besitzt offensichtlich eine grosse Bildungstendenz. So fällt es z.B. auch bei der Umsetzung von V mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_{12}$ bei erhöhter Temperatur als stabiles Endprodukt an.

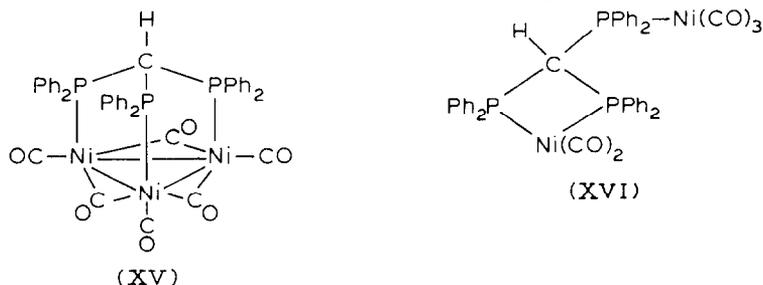
Der von Karsch und Neugebauer [14] beschriebene Eisen(0)-Komplex der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMeCH}_2\text{PMe}_2)_2$ enthält neben dem Fünfring $\text{Fe}-\text{P}-\text{C}-\text{P}-\text{C}$ mit anneliertem Dreiring $\text{Fe}-\text{C}-\text{P}$ ebenfalls das sechsgliedrige Chelatringssystem $\text{Fe}-\text{P}-\text{C}-\text{P}-\text{C}-\text{P}$ als stabile Einheit.

Auch bei der Komplexbildung von V mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ erweist sich die Sechsringsstruktur als ausgesprochen stabil. Der primär entstehende trimetalliche Komplex XIII spaltet beim Einengen der Lösungen im Vakuum Nickeltetracarbonyl ab, das zusammen mit dem Lösungsmittel abgezogen wird. Es bildet sich XIV mit dem Chelatsechsring (Gl. 11, 12).

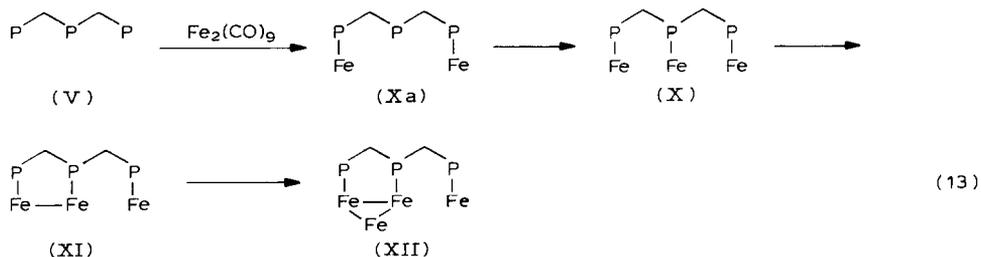
Ein vergleichbarer Ni-P-C-P-C-P -Sechsring liegt im Komplex $\text{Ni}(\text{Me}_2\text{-PCH}_2\text{PMeCH}_2\text{PMe}_2)_2$ mit Nickel als tetraedrischem Spirozentrum vor, bei dem das mittlere P-Atom allerdings unkomplexiert ist [15].

XIII und XIV besitzen ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom Typ AB_2 . Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale werden beim Übergang von XIII nach XIV nur um 2.0 (P(A)) bzw. 1.3 ppm (P(B)) tieffeldverschoben. Die Kopplungskonstante $^2J(\text{P(A)}-\text{P(B)})$ steigt von 18.6 auf 30.0 Hz.

Der Ligand V verhält sich gegenüber $\text{Ni}(\text{CO})_4$ somit völlig anders als das dreizählige Phosphan $\text{HC}(\text{PPh}_2)_3$ [16] mit drei über ein C-Atom verknüpften Ph_2P -Donorgruppierungen. Hier spielt wegen Ringspannungseffekten die Bildung des mit XIV bzw. IX vergleichbaren bimetallichen Komplexes XVI als Konkurrenzreaktion zum Clusteraufbau (XV) nur eine geringe Rolle.



Die Clusterverbindung XII wird, wie das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Studium des Ablaufs der Reaktion zwischen V und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zeigt, über Xa, X und XI als Zwischenstufen gebildet. Gleichung 13 gibt dies schematisch wieder.



Der Aufbau oligometallischer Komplexe unter Verwendung von dreizähligen Liganden mit dem Donorskelett P-C-P-C-P wurde jüngst von Balch et al. [17] beschrieben. Im Komplex XVII bilden zwei Moleküle des methylenverbrückten Triphosphaalkans $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPhCH}_2\text{PPh}_2$ das flexible Ligandenrückgrat zur Bindung von drei Rhodiumatomen in gewinkelter, durch Rh-I-Rh -Brücken stabilisierter Anordnung.

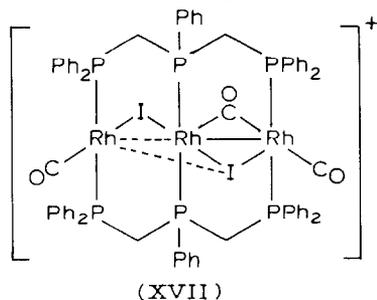


TABELLE 4

LAGEPARAMETER ($\times 10^4$) DER NICHTWASSERSTOFFATOME VON X

Atom	x	y	z
Fe(1)	2238,7(3)	688,1(3)	8282,9(2)
Fe(2)	7066,5(3)	2437,5(3)	6361,7(3)
Fe(3)	13903,1(3)	5500,5(3)	7388,1(3)
P(1)	-180,6(6)	-127,9(5)	7528,6(4)
P(2)	8995,4(5)	2242,5(5)	7324,3(4)
P(3)	11761,5(6)	4914,5(5)	7685,8(4)
C(1)	14173(3)	1201(3)	8757(2)
O(1)	15396(2)	1530(3)	9041(2)
C(2)	12361(2)	1920(2)	9357(2)
O(2)	12485(2)	2706(2)	10068(2)
C(3)	11966(3)	-724(3)	8659(2)
O(3)	11781(3)	-1610(2)	8924(2)
C(4)	12318(3)	856(3)	6963(2)
O(4)	12335(3)	964(3)	6112(2)
C(5)	5577(3)	2631(3)	5541(3)
O(5)	4651(3)	2763(3)	5010(3)
C(6)	7469(3)	3749(3)	7473(2)
O(6)	7747(3)	4590(2)	8211(2)
C(7)	5906(3)	977(3)	6486(2)
O(7)	5164(2)	50(2)	6564(2)
C(8)	7794(3)	2429(3)	5248(2)
O(8)	8266(3)	2420(3)	4540(2)
C(9)	15595(3)	5920(3)	7123(2)
O(9)	16666(3)	6175(3)	6954(2)
C(10)	14428(3)	4650(3)	8264(2)
O(10)	14802(2)	4119(2)	8828(2)
C(11)	14316(3)	7099(3)	7987(2)
O(11)	14655(3)	8133(2)	8376(2)
C(12)	12902(3)	4843(3)	5952(2)
O(12)	12247(3)	4440(3)	5028(2)
C(13)	8904(2)	680(2)	6775(2)
C(14)	10818(2)	3204(2)	7279(2)
C(15)	9157(3)	-1564(2)	6422(3)
C(16)	8773(3)	-607(3)	8436(3)
C(17)	9123(3)	2421(3)	8764(2)
C(18)	10565(3)	5471(3)	6919(3)
C(19)	11844(3)	5446(3)	9102(2)

Röntgenstrukturanalysen der Komplexe X, XI und XII

Die Röntgenstrukturanalysen dienten der Absicherung des aus den spektroskopischen Befunden abgeleiteten Aufbaus von X, XI und XII. Darüberhinaus wurden wichtige Informationen für den durch die möglichen Geometrie-Veränderungen des Liganden V beeinflussten Clusteraufbau erwartet.

Im trimetallischen Komplex X (Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter sind in Tab. 4 und 5, Bindungslängen und -winkel in Tab. 6 und 7 zusammengefasst, Fig. 3) bestimmt die gegenseitige Abstoßung der drei sperrigen $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen die Konformation des Liganden $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMeCH}_2\text{PMe}_2$. Die Atome C(13), C(14), P(2), P(3) und Fe(3) liegen nahezu in einer Ebene (Dihedral-

TABELLE 5
ANISOTROPE TEMPERATURPARAMETER ($\times 10^3$) FÜR X

Atom	$U(1,1)$	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(1,2)$	$U(1,3)$	$U(2,3)$
Fe(1)	31.7(2)	42.4(2)	40.5(2)	14.9(1)	5.8(1)	10.5(1)
Fe(2)	30.7(2)	55.8(2)	49.6(2)	20.7(1)	11.1(1)	21.5(1)
Fe(3)	35.1(2)	36.6(2)	46.0(2)	9.6(1)	13.1(1)	12.5(1)
P(1)	31.8(2)	32.0(2)	40.6(3)	10.2(2)	8.8(2)	11.3(2)
P(2)	28.0(2)	36.6(2)	35.6(2)	13.4(2)	8.9(2)	11.3(2)
P(3)	33.8(2)	33.0(2)	38.1(3)	12.2(2)	8.4(2)	9.1(2)
C(1)	45(1)	73(2)	52(1)	25(1)	8(1)	7(1)
O(1)	38(1)	127(2)	81(1)	30(1)	4(1)	8(1)
C(2)	34(1)	45(1)	45(1)	12(1)	6(1)	12(1)
O(2)	60(1)	62(1)	59(1)	23(1)	10(1)	-2(1)
C(3)	57(2)	54(1)	66(2)	29(1)	7(1)	19(1)
O(3)	101(2)	66(1)	118(2)	42(1)	20(2)	45(1)
C(4)	38(1)	70(2)	52(1)	20(1)	13(1)	19(1)
O(4)	82(2)	137(2)	60(1)	44(2)	33(1)	42(1)
C(5)	47(1)	97(2)	85(2)	37(2)	17(1)	47(2)
O(5)	65(2)	181(3)	130(2)	70(2)	15(2)	87(2)
C(6)	48(1)	71(2)	73(2)	38(1)	23(1)	27(1)
O(6)	98(2)	90(2)	78(1)	62(2)	32(1)	12(1)
C(7)	37(1)	66(2)	61(1)	18(1)	14(1)	18(1)
O(7)	60(1)	70(1)	105(2)	6(1)	33(1)	30(1)
C(8)	44(1)	69(2)	50(1)	24(1)	13(1)	25(1)
O(8)	83(2)	121(2)	66(1)	47(2)	37(1)	42(1)
C(9)	52(1)	53(1)	77(2)	18(1)	30(1)	29(1)
O(9)	68(1)	104(2)	136(2)	38(1)	64(2)	63(2)
C(10)	37(1)	57(1)	71(2)	15(1)	18(1)	29(1)
O(10)	57(1)	101(2)	127(2)	74(2)	27(1)	36(1)
C(11)	54(1)	44(1)	69(2)	11(1)	22(1)	11(1)
O(11)	107(2)	45(1)	130(2)	19(1)	48(2)	5(1)
C(12)	57(1)	55(1)	50(1)	16(1)	19(1)	10(1)
O(12)	98(2)	97(2)	51(1)	26(2)	13(1)	1(1)
C(13)	31(1)	35(1)	39(1)	10(1)	4(1)	9(1)
C(14)	30(1)	34(1)	39(1)	13(1)	10(1)	10(1)
C(15)	50(1)	36(1)	61(2)	14(1)	6(1)	5(1)
C(16)	54(2)	59(2)	66(2)	19(1)	28(1)	33(1)
C(17)	51(1)	57(1)	38(1)	27(1)	18(1)	16(1)
C(18)	51(1)	48(1)	80(2)	25(1)	17(1)	32(1)
C(19)	59(2)	54(2)	43(1)	17(1)	17(1)	4(1)

winkel C(13)–P(2)–C(14)–P(3) 180° , P(2)–C(14)–P(3)–Fe(3) -178.4° . Die gegenseitige Abstoßung der Fe(CO)₄-Gruppierungen macht sich in einer Aufweitung der P–C–P-Valenzwinkel im P–C–P–C–P-Skelett auf über 120° bemerkbar und führt zur "Streckung" dieses Atomverbandes.

An P(3)–C(14) stehen die sperrigen Substituenten Fe(CO)₄, P(Me)Fe(CO)₄ in *anti*-Position, an der P(1)–C(13)-Bindung sind sie dagegen benachbart (Torsionswinkel Fe(1)–P(1)–C(13)–P(2) 59°) (Fig. 4). Die sterische Wechselwirkung führt hier zu einer Aufweitung des C(13)–P(1)–Fe(1)-Valenzwinkels auf $122.0(1)^\circ$ im Vergleich zu $110.2(1)^\circ$ für den Winkel C(14)–P(3)–Fe(3).

Die Koordinationsgeometrie an den Eisenatomen Fe(1), Fe(2) und Fe(3) lässt sich in guter Näherung als trigonal bipyramidal beschreiben. Die Eisenatome sind aus

TABELLE 6
BINDUNGSABSTÄNDE (Å) IN X

Fe(1)–P(1)	2.236(1)	P(1)–C(13)	1.841(2)
Fe(1)–C(1)	1.792(3)	P(1)–C(15)	1.818(3)
Fe(1)–C(2)	1.786(2)	P(1)–C(16)	1.816(3)
Fe(1)–C(3)	1.791(3)		
Fe(1)–C(4)	1.781(3)	P(2)–C(13)	1.843(2)
		P(2)–C(14)	1.850(2)
Fe(2)–P(2)	2.226(1)	P(2)–C(17)	1.815(2)
Fe(2)–C(5)	1.788(4)		
Fe(2)–C(6)	1.781(3)	P(3)–C(14)	1.835(2)
Fe(2)–C(7)	1.793(3)	P(3)–C(18)	1.809(4)
Fe(2)–C(8)	1.782(3)	P(3)–C(19)	1.809(3)
Fe(3)–P(3)	2.231(1)		
Fe(3)–C(9)	1.782(3)		
Fe(3)–C(10)	1.783(3)		
Fe(3)–C(11)	1.784(3)		
Fe(3)–C(12)	1.783(3)		

TABELLE 7
BINDUNGSWINKEL (°) IN X

P(1)–Fe(1)–C(1)	173.1(1)	C(9)–Fe(3)–C(10)	89.5(1)
P(1)–Fe(1)–C(2)	95.8(1)	C(9)–Fe(3)–C(11)	91.5(1)
P(1)–Fe(1)–C(3)	86.5(1)	C(9)–Fe(3)–C(12)	91.8(1)
P(1)–Fe(1)–C(4)	86.3(1)	C(10)–Fe(3)–C(11)	118.5(1)
C(1)–Fe(1)–C(2)	91.3(1)	C(10)–Fe(3)–C(12)	124.4(1)
C(1)–Fe(1)–C(3)	91.1(2)	C(11)–Fe(3)–C(12)	117.0(1)
C(1)–Fe(1)–C(4)	89.7(1)	Fe(1)–P(1)–C(13)	122.0(1)
C(2)–Fe(1)–C(3)	113.1(1)	Fe(1)–P(1)–C(15)	111.8(1)
C(2)–Fe(1)–C(4)	122.6(1)	Fe(1)–P(1)–C(16)	115.9(1)
C(3)–Fe(1)–C(4)	124.3(1)	C(13)–P(1)–C(15)	98.3(1)
P(2)–Fe(2)–C(5)	176.7(1)	C(13)–P(1)–C(16)	103.6(1)
P(2)–Fe(2)–C(6)	88.7(1)	C(15)–P(1)–C(16)	102.9(1)
P(2)–Fe(2)–C(7)	89.5(1)	Fe(2)–P(2)–C(13)	110.9(1)
P(2)–Fe(2)–C(8)	87.5(1)	Fe(2)–P(2)–C(14)	119.2(1)
C(5)–Fe(2)–C(6)	92.1(2)	Fe(2)–P(2)–C(17)	112.6(1)
C(5)–Fe(2)–C(7)	93.1(2)	C(13)–P(2)–C(14)	99.0(1)
C(5)–Fe(2)–C(8)	89.5(2)	C(15)–P(2)–C(17)	106.2(1)
C(6)–Fe(2)–C(7)	113.6(1)	C(14)–P(2)–C(17)	107.6(1)
C(6)–Fe(2)–C(8)	127.3(1)	Fe(3)–P(3)–C(14)	110.2(1)
C(7)–Fe(2)–C(8)	118.8(1)	Fe(3)–P(3)–C(18)	113.0(1)
P(3)–Fe(3)–C(9)	178.2(1)	Fe(3)–P(3)–C(19)	115.5(1)
P(3)–Fe(3)–C(10)	90.0(1)	C(14)–P(3)–C(18)	107.4(1)
P(3)–Fe(3)–C(11)	90.3(1)	C(14)–P(3)–C(19)	105.9(1)
P(3)–Fe(3)–C(12)	87.0(1)	C(18)–P(3)–C(19)	104.4(2)
		P(1)–C(13)–P(2)	126.7(1)
		P(2)–C(14)–P(3)	127.6(1)

den durch C(2), C(3), C(4) bzw. C(6), C(7), C(8) bzw. C(10), C(11), C(12) aufgespannten Ebenen nur um 0.02, 0.05 bzw. 0.03 Å in Richtung der jeweiligen axialen CO-Gruppen verschoben. Die Fe–P-Abstände von X liegen mit 2.226(1) (Fe(2)–P(2)),

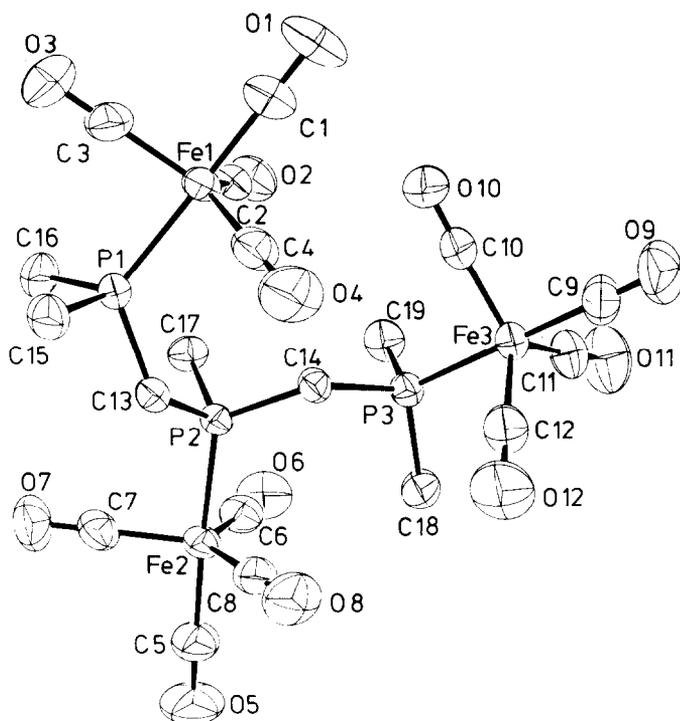


Fig. 3. Molekülstruktur von X.

2.231(1) (Fe(3)–P(3)) und 2.236(1) Å (Fe(1)–P(1)) im typischen Bereich [18,19].

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse liegt in XI eine Fe–Fe-Bindung vor (Tab. 8–11, Fig. 5), die durch eine CO-Gruppe und einen P–C–P-Donorsatz überbrückt ist. Das dritte P-Atom des Liganden V trägt wie in X eine $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppierung. Mit 2.705(1) Å ist der Fe–Fe-Abstand in XI dem von Cotton und Troup [12] im $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ gefundenen Wert (2.709(2) Å) vergleichbar.

Durch Bildung des $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{C}$ -Fünfrings wird in einer Hälfte des Liganden $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMeCH}_2\text{PMe}_2$ die Winkelspannung an der CH_2 -Gruppe reduziert, wie ein Vergleich der P–C–P-Valenzwinkel von X und XI zeigt (X: 126.7(1) bzw.

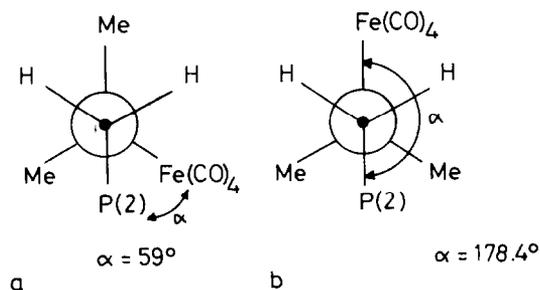


Fig. 4. Konformationen an der Bindung P(1)–C(13) (a) bzw. P(3)–C(14) (b) von X. α : Dihedralwinkel an P(1)–C(13) bzw. P(3)–C(14), ● C(13) (a), C(14) (b); ○ P(1) (a), P(3) (b).

TABELLE 8

LAGEPARAMETER ($\times 10^4$) DER NICHTWASSERSTOFFATOME VON XI

Atom	x	y	z
Fe(1)	3814(1)	6807(1)	2208(1)
Fe(2)	7175(1)	2264(1)	3528(1)
Fe(3)	8253(1)	4066(1)	4503(1)
P(1)	4109(1)	4590(1)	1922(1)
P(2)	5912(1)	3667(1)	3271(1)
P(3)	7099(1)	5604(1)	4401(1)
O(10)	5443(2)	7617(4)	1873(2)
O(11)	3611(3)	9783(4)	2579(2)
O(12)	1999(2)	6735(5)	1109(2)
O(13)	3611(3)	5874(4)	3499(2)
O(14)	8654(2)	127(3)	3858(2)
O(15)	5876(2)	-116(4)	3146(2)
O(16)	7589(2)	3382(4)	2328(2)
O(17)	7122(2)	1991(3)	4933(1)
O(18)	9942(2)	2335(4)	4811(2)
O(19)	8948(3)	4864(4)	5957(2)
O(20)	8848(3)	5893(4)	3563(2)
C(1)	4045(3)	4464(6)	1027(2)
C(2)	3301(3)	3222(5)	1969(3)
C(3)	5269(3)	3789(4)	2336(2)
C(4)	5071(3)	3062(5)	3649(3)
C(5)	6186(3)	5526(4)	3549(2)
C(6)	6500(4)	5411(7)	5015(3)
C(7)	7426(4)	7488(5)	4486(3)
C(10)	4812(3)	7319(4)	2009(2)
C(11)	3688(3)	8619(5)	2432(3)
C(12)	2716(3)	6760(5)	1529(2)
C(13)	3716(3)	6219(5)	2999(2)
C(14)	8094(3)	987(4)	3735(2)
C(15)	6387(3)	830(4)	3292(2)
C(16)	7431(3)	2976(5)	2798(2)
C(17)	7391(2)	2525(4)	4520(2)
C(18)	9266(3)	2953(5)	4676(2)
C(19)	8677(3)	4582(5)	5379(2)
C(20)	8611(3)	5194(5)	3918(2)
C(S) ^a	-343(10)	5068(19)	81(9)
Cl(1) ^a	-17(3)	5695(5)	-566(2)
Cl(2) ^a	265(3)	3572(4)	465(2)

^a Lösungsmittel CH₂Cl₂.

127.6(1)°; XI: 126.1(2) bzw. 110.7(2)° im Fe₂P₂C-Ring; Tab. 7, 11). Die C-P-C-Valenzwinkel der terminalen Me₂P-Gruppierungen des Liganden werden beim Übergang von X nach XI jedoch nur geringfügig verändert.

Im P-C-P-C-P-Skelett des Liganden sind die P-C-Abstände um 0.01 bis 0.04 Å länger als in den P-CH₃-Gruppierungen. Dies trifft für X und XI gleichermaßen zu und ist wohl in erster Linie auf die Abstossung der sperrigen Substituenten CH₂PMe₂Fe(CO)₄, PMe₂Fe(CO)₄ und Fe(CO)₄ an den P-C-Bindungen zurückzuführen.

TABELLE 9
ANISOTROPE TEMPERATURPARAMETER ($\times 10^3$) VON XI

Atom	$U(1,1)$	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(1,2)$	$U(1,3)$	$U(2,3)$
Fe(1)	32	34	45	4	14	6
Fe(2)	29	31	37	3	8	1
Fe(3)	33	39	33	0	6	1
P(1)	27	35	37	-2	6	1
P(2)	30	33	35	4	9	3
P(3)	43	36	36	2	12	-2
O(10)	58	74	96	-17	42	-12
O(11)	103	46	145	9	63	-6
O(12)	55	114	96	7	-11	28
O(13)	123	101	73	48	60	31
O(14)	48	53	100	13	13	-8
O(15)	58	60	124	-17	29	-23
O(16)	61	129	67	8	31	30
O(17)	54	68	50	-4	18	18
O(18)	44	80	76	16	7	-1
O(19)	97	106	48	7	1	-21
O(20)	87	87	91	3	47	35
C(1)	48	62	36	-2	4	-6
C(2)	45	43	77	-9	20	6
C(3)	32	42	38	6	9	-1
C(4)	41	51	53	4	21	10
C(5)	37	38	39	4	8	1
C(6)	74	61	53	8	33	-1
C(7)	70	38	66	-4	19	-9
C(10)	40	40	55	-2	18	-3
C(11)	54	42	87	5	33	4
C(12)	42	54	66	9	15	17
C(13)	51	53	56	15	24	8
C(14)	36	38	55	4	11	-6
C(15)	36	42	60	4	12	-4
C(16)	34	62	46	5	12	5
C(17)	32	39	40	8	9	6
C(18)	40	55	40	-4	6	-2
C(19)	54	49	42	3	5	-7
C(20)	46	51	52	2	14	4
C(S) ^a	120					
Cl(1) ^a	124					
Cl(2) ^a	98					

^a Lösungsmittel CH_2Cl_2 .

Die Fe–P-Abstände in XI sind im Vergleich zu X signifikant aufgeweitet. Dies gilt insbesondere für die im $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{C}$ -Fünfring eingebettete Fe(2)–P(2)-Bindung, die ausserdem den sterisch anspruchsvollen Substituenten $\text{CH}_2\text{PMe}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ am Phosphoratom P(2) enthält.

Figur 6 zeigt die Struktur der Verbindung XII. Wie in Verbindung XI ist wieder ein terminales Phosphoratom (P(1)) an einen $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Rest komplex gebunden, die beiden anderen fungieren als Brückenliganden einer Fe_2 -Einheit mit Fe–Fe-Bindung. Im Gegensatz zu Komplex XI ist hier die Fe–Fe-Einfachbindung jedoch nicht zusätzlich durch einen CO-Liganden verbrückt, sondern durch einen weiteren

TABELLE 10
 BINDUNGSABSTÄNDE (Å) IN XI

Fe(2)–Fe(3)	2.705(1)	Fe(3)–C(17)	1.969(4)
Fe(1)–P(1)	2.245(1)	Fe(3)–C(18)	1.805(4)
Fe(2)–P(2)	2.251(1)	Fe(3)–C(19)	1.760(4)
Fe(3)–P(3)	2.239(1)	Fe(3)–C(20)	1.826(5)
Fe(1)–C(10)	1.789(4)	P(1)–C(1)	1.818(5)
Fe(1)–C(11)	1.784(5)	P(1)–C(2)	1.812(5)
Fe(1)–C(12)	1.782(5)	P(1)–C(3)	1.850(4)
Fe(1)–C(13)	1.777(5)	P(2)–C(3)	1.840(4)
		P(2)–C(4)	1.821(5)
Fe(2)–C(14)	1.787(4)	P(2)–C(5)	1.832(4)
Fe(2)–C(15)	1.759(4)	P(3)–C(5)	1.830(4)
Fe(2)–C(16)	1.811(4)	P(3)–C(6)	1.820(6)
Fe(2)–C(17)	1.970(4)	P(3)–C(7)	1.824(5)
		C(17)–O(17)	1.180(5)

Fe(CO)₄-Rest. Dadurch kommt es zur Ausbildung eines Fe₃(CO)₁₀-Clusterkernes, bei dem die Phosphoratome P(2) und P(3) des Liganden V je eine äquatoriale Position des Fe₃-Verbandes unter Ausbildung eines Fe₂P₂C-Fünfrings besetzen. Wegen Fehlordnung der verbrückenden Fe(CO)₄-Gruppe, d.h. der gleichzeitigen Besetzung alternativer Lagen im Kristall, konnte allerdings die Struktur von XII nicht befriedigend verfeinert werden. Angenäherte Lagen für alle Nicht-Wasser-

TABELLE 11
 BINDUNGSWINKEL (°) IN XI

P(1)–Fe(1)–C(10)	85.3(1)	C(3)–P(2)–Fe(2)	112.8(1)
P(1)–Fe(1)–C(11)	174.4(2)	C(4)–P(2)–Fe(2)	113.9(2)
P(1)–Fe(1)–C(12)	89.7(2)	C(5)–P(2)–Fe(2)	113.1(1)
P(1)–Fe(1)–C(13)	92.6(1)	C(3)–P(2)–C(4)	105.4(2)
		C(3)–P(2)–C(5)	104.4(2)
P(2)–Fe(2)–C(14)	173.6(1)	C(4)–P(2)–C(5)	106.4(2)
P(2)–Fe(2)–C(15)	85.5(1)		
P(2)–Fe(2)–C(16)	90.7(1)	C(5)–P(3)–Fe(3)	112.6(1)
P(2)–Fe(2)–C(17)	89.5(1)	C(6)–P(3)–Fe(3)	116.8(2)
P(2)–Fe(2)–Fe(3)	93.9(1)	C(7)–P(3)–Fe(3)	115.3(2)
		C(5)–P(3)–C(6)	104.9(2)
P(3)–Fe(3)–C(18)	173.0(1)	C(5)–P(3)–C(7)	103.0(2)
P(3)–Fe(3)–C(19)	85.4(1)	C(6)–P(3)–C(7)	102.6(3)
P(3)–Fe(3)–C(20)	88.9(1)	P(1)–C(3)–P(2)	126.1(2)
P(3)–Fe(3)–C(17)	87.3(1)	P(2)–C(5)–P(3)	110.7(2)
P(3)–Fe(3)–Fe(2)	93.9(1)		
Fe(1)–P(1)–C(1)	112.5(2)	Fe(2)–C(17)–Fe(3)	86.7(2)
Fe(1)–P(1)–C(2)	115.6(2)	Fe(2)–C(17)–O(17)	136.3(3)
Fe(1)–P(1)–C(3)	120.3(1)	Fe(3)–C(17)–O(17)	137.0(3)
C(1)–P(1)–C(2)	102.4(3)		
C(1)–P(1)–C(3)	98.3(2)		
C(2)–P(1)–C(3)	105.2(2)		

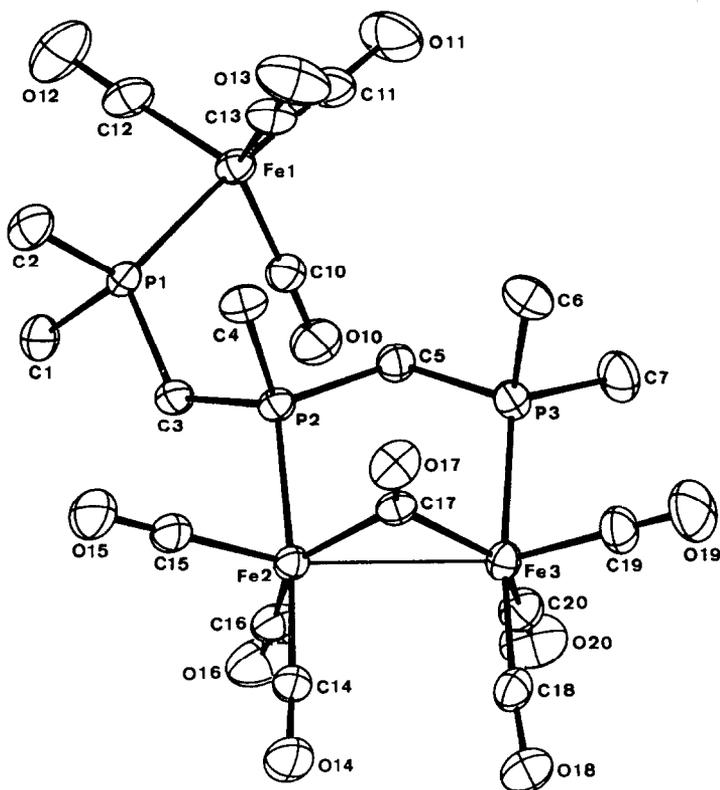
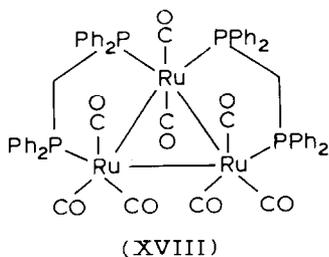


Fig. 5. Molekülstruktur von XI.

stoffatome wurden jedoch eindeutig gefunden, sodass am Gesamtaufbau der Verbindung kein Zweifel besteht. Wie aus Fig. 6 ersichtlich, ist in einer Orientierung des (fehlgeordneten) Fe_3 -Verbandes ausserdem eine Fe-Fe-Bindung durch eine CO-Gruppe teilverbrückt, bei der alternativen Anordnung wird keine Verbrückung beobachtet. Diese leitet sich somit von der des $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ab [20]. In Lösung dagegen spricht die Beobachtung einer IR-Bande bei 1736 cm^{-1} ebenfalls für das Vorliegen von CO-Brücken zwischen den Eisenatomen.

Cluster mit stabilisierendem Ligandenskelett P-C-P wurden erst in jüngster Zeit beschrieben. So erhielten Lavigne und Bonnet [21] durch Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (dppm) die Verbindung $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dppm})_2$ mit zwei dppm-Liganden in äquatorialer Position (XVIII).



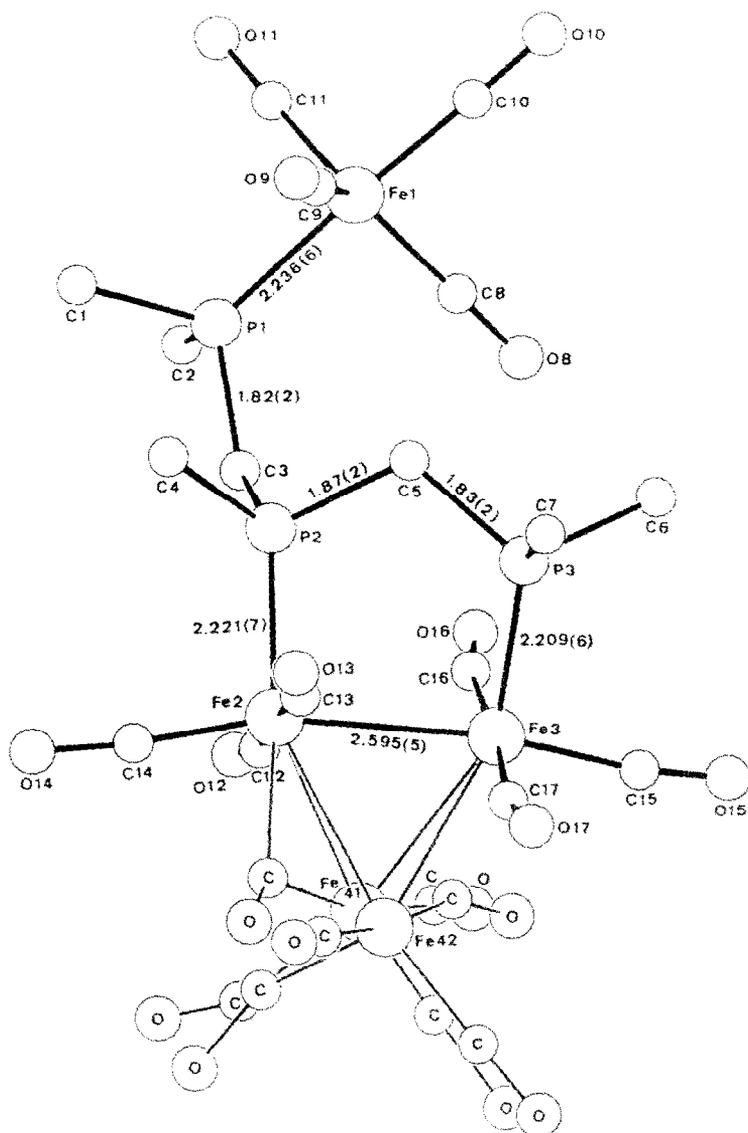


Fig. 6. Molekülstruktur von XII mit einigen wichtigen Bindungsabständen (Å). Die alternativen Lagen der fehlgeordneten Atome wurden mit dünnen Bindungslinien angedeutet.

Die "Butterfly"-Struktur von $\text{Pt}_4(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P(O)Ph}_2)$ [22] enthält drei Moleküle dppm, die den Pt_4 -Clusterverband als stabilisierende Ligandenhülle umgeben.

Durch die vorliegenden Ergebnisse wird ein Clusteraufbau an dreizähligen linearen P-C-P-C-P-Liganden durch schrittweise Komplexierung, Ausbildung einer verbrückten Metall-Metall-Bindung und anschließende Clusterbildung unmittelbar plausibel gemacht. Die strukturellen Ergebnisse an drei ausgewählten Repräsentanten dieses Reaktionsablaufs belegen darüber hinaus, dass lineare Triphosphane des Typs V mit methylenverknüpften Donorzentren genügend Konformations- und

Winkelflexibilität aufweisen, um alle drei Komplextypen mit ihren unterschiedlichen Raumanforderungen in stabiler Anordnung zu ermöglichen. Sie legen ausserdem nahe, dass die durch die verbrückende Ligandenanordnung ermöglichte enge Annäherung der Metallzentren unmittelbar zur Ausbildung von Metall–Metall-Bindungen und damit auch zum Clusteraufbau führen kann. Flexible Triphosphane wie V mit ihrem hohen Donorvermögen und mässig raumerfüllenden Gruppen an P sollten dafür ausgezeichnete Voraussetzungen liefern.

Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden und Geräte siehe Ref. 1.

Darstellung von III

Aluminiumgriess (270 g, 10 mol) wurde zusammen mit 300 ml Dichlormethan und 40 ml Dibrommethan auf 40–50°C erwärmt. Nach Einsetzen der Reaktion (erkenntlich an der Eintrübung der Lösung) wurden im Verlauf von 1 h weitere 2.2 l Dichlormethan zugesetzt, anschliessend wurde 70 h am Rückfluss erhitzt. Die erhaltene Lösung der aluminiumorganischen Verbindungen Ia und Ib wurde in zwei getrennten Portionen (1.25 l, ca. 2.5 mol) mit je 701 g (5.1 mmol) Phosphortrichlorid, gelöst in 0.8 l Dichlormethan, umgesetzt und das erhaltene Reaktionsgemisch 2 h am Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurden je 767.6 g (5 mol) Phosphorylchlorid und 373 g (5 mol) fein gepulvertes Kaliumchlorid zugesetzt. Die Mischung wurde 14 h gerührt. Der nach Abdestillieren des Dichlormethans verbleibende Rückstand (Badtemperatur maximal 70–80°C) wurde mit insgesamt 3.5 l Petrolether 40/60 in der Siedehitze extrahiert. Aus dem nach Abziehen des Petrolethers bei 20 mbar/20°C verbleibenden Rückstand wurden II und IV durch fraktionierte Destillation bei 0.6–0.8 mbar entfernt. Der Destillationsrückstand enthielt III mit nur geringfügigen Verunreinigungen. Ausbeute: 356.0 g II (32.6%), 72.3 g III (7.3%).

Umsetzung von III mit Methylmagnesiumchlorid

Zu 21.0 g (0.07 mol) III, gelöst in 250 ml Diethylether, wurden bei –70°C 0.53 l einer 0.75 M Lösung von MeMgCl (0.4 mol) innerhalb von 3 h getropft. Anschliessend wurde 16 h bei 20°C gerührt. Nach Zugabe einer 4 M wässrigen NH₄Cl-Lösung wurde die Etherphase abgetrennt und mit Na₂SO₄ getrocknet. Das nach Abdestillieren des Ethers verbleibende Rohprodukt wurde im Vakuum fraktioniert destilliert. Ausbeute: 5.9 g V (43%), Sdp. 40°C/0.04 mbar [4].

Reaktion von III mit Ethanol

In eine Lösung von 4.2 g (0.091 mol) Ethanol und 9.1 g (0.091 mol) Triethylamin in 120 ml Diethylether wurden bei 0°C innerhalb von 30 min 5.4 g (0.018 mol) III gegeben. Nach Abfiltrieren von ausgefallenem Triethylaminhydrochlorid wurde das Lösungsmittel abdestilliert, alle flüchtigen Anteile wurden im Vakuum (20°C/0.1 mbar) abgezogen. Man erhielt dabei VI als farblose viskose Flüssigkeit. Ausbeute 3.9 g VI (63%). Gef.: C, 42.77; H, 8.23; C₁₂H₂₉O₅P₃ (346.3) ber.: C, 41.62; H, 8.24%.

Umsetzung von V mit Fe₂(CO)₉ im molaren Verhältnis 1/3

Zu einer Lösung von 0.36 g (1.8 mmol) V in 30 ml Petrolether 40/60 wurden 2.0 g (5.5 mmol) Fe₂(CO)₉ gegeben und 24 h bei 20°C gerührt. Der nach Abziehen aller

flüchtigen Anteile aus dem Reaktionsgemisch verbleibende Rückstand wurde dünnschichtchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgelplatten 20×20 cm, Si 60, Schichtdicke 2 mm, Laufmittel Diethylether/Petrolether 40/60 im Verhältnis 9/1).

Die Verbindungen VIII–X befanden sich in den Zonen mit den R_f -Werten von 0,6, 0,75 bzw. 0,9. Nach Abziehen des Lösungsmittels fiel VIII als braun gefärbtes Öl, IX und X als orangefarbene bzw. gelbe Kristalle an, die zur weiteren Reinigung aus Petrolether 40/60 umkristallisiert wurden. Ausbeute: 0,07 g VIII (7,5%), 0,1 g IX (11%), 0,15 g X (16%). IX: Gef.: C, 31,54; H, 3,80. $C_{14}H_{10}Fe_3O-P_3$ (503,9) ber.: C, 33,37; H, 3,80%. X: Gef.: C, 33,10; H, 2,80; P, 13,50. $C_{17}H_{10}Fe_3O_{12}P_3$ (699,8) ber.: C, 32,61; H, 2,74; P, 13,28%.

Reaktion von V mit $Fe_2(CO)_9$

Dodecacarbonyltri Eisen (0,50 g, 1 mmol) wurde in 15 ml Benzol gelöst bzw. suspendiert und mit 0,20 g (1,02 mmol) V 4 d bei 50–60°C gerührt. Anschliessend wurde von Unlöslichem abfiltriert und das Filtrat im Vakuum (20°C/1,0 mbar) auf ca. 3,0 ml eingengt. Aus der grünen Lösung fiel IX in Form gelber Kristalle aus, die IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch identifiziert wurden.

Umsetzung von V mit $Fe_2(CO)_9$ im molaren Verhältnis 1/5

Eine Lösung von 0,6 g (3,0 mmol) V in 90 ml Benzol wurde mit 5,4 g (15 mmol) $Fe_2(CO)_9$ 3 d gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des bei der Reaktion gebildeten $Fe(CO)_5$ im Vakuum (20°C/0,1 mbar) wurde der Rückstand in 15 ml Ether aufgenommen und von Unlöslichem abfiltriert. Die Lösung wurde auf vier präparative Dünnschichtplatten (Fa. Merck, Kieselgel Si 60) aufgetragen und mit Diethylether/Petrolether 40/60 im Verhältnis 9/1 als mobiler Phase entwickelt. XI bzw. XII konnten aus dem Eluat der Zone mit den R_f -Werten von 0,53 bzw. 0,47 nach Abziehen des Lösungsmittels als orangefarbene bzw. schwarzgrün gefärbte Festkörper erhalten werden. Ausbeute: 0,18 g XI (8,8%), 0,08 g XII (4,2%). XI: Gef.: C, 31,15; H, 3,02; P, 13,39. $C_{18}H_{10}Fe_3O_{11}P_3$ (671,8) ber.: C, 32,18; H, 3,03; P, 13,85%. XII: Gef.: C, 31,70; H, 2,67. $C_{21}H_{10}Fe_4O_{14}P_3$ (811,7) ber.: C, 31,07; H, 2,36%.

Thermolyse der Clusterverbindung XII

0,15 g (0,18 mmol) des intensiv grün gefärbten Clusters XII wurden in 15 ml n-Octan im Verlauf 1 h auf 70°C erhitzt. Unter diesen Bedingungen fand keine Pyrolyse statt, wie das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigte. Bei erhöhter Temperatur (90–100°C) bildete sich IX im Verlauf von 16 h quantitativ unter Abscheidung von metallischem Eisen und Entwicklung von CO. Die gelb gefärbte bimetallische Verbindung IX wurde anhand ihres $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrums zweifelsfrei charakterisiert.

Darstellung von XIV

Zu 3,0 ml (3,96 g, 23,2 mmol) $Ni(CO)_4$ in 15 ml Petrolether wurden innerhalb 1 h 0,4 g (2,0 mmol) V getropft. Nach Abklingen der CO-Entwicklung zeigte das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung das Linienmuster eines AB_2 -Spinsystems (XIII). Nach 16-stündigem Rühren wurden überschüssiges $Ni(CO)_4$ und alle flüchtigen Anteile bei 20°C/0,1 mbar abgezogen. Dabei färbte sich die Reaktionslösung intensiv gelb. Das nach vollständigem Abziehen des Lösungsmittels

TABELLE 12
KRISTALLSTRUKTURDATEN FÜR X–XII

	X	XI	XII
Formel	C ₁₉ H ₁₉ Fe ₃ O ₁₂ P ₃	C ₁₈ H ₁₉ Fe ₃ O ₁₁ P ₃ ·CH ₂ Cl ₂	C ₂₁ H ₁₉ Fe ₄ O ₁₄ P ₃
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Systematische Auslöschungen	–	0k0, $k = 2n + 1$ $h0l$, $h + l = 2n + 1$	0k0, $k = 2n + 1$ $h0l$, $h + l = 2n + 1$
gemessene Quadranten	$h - kl$, $-h - kl$, $h - k - l$, $-h - k - l$	hkl , $-hkl$	hkl , $-hkl$
a (Å)	10.416(2)	15.412(3)	12.135(2)
b (Å)	12.007(2)	9.346(2)	11.757(2)
c (Å)	13.010(3)	20.620(2)	24.700(2)
α (°)	100.373(8)	90	90
β (°)	103.244(9)	110.42(1)	104.202(8)
γ (°)	111.29(1)	90	90
V (Å ³)	1412.2	2783.4	3416.2
Z	2	4	4
d_c (g cm ⁻³)	1.65	1.81	1.58
T (°C)	20	21	21
λ (Å)	0.71073 (Mo- K_α)	0.71069 (Mo- K_α)	0.71069 (Mo- K_α)
Filter/Monochromator	Zirkon/Graphit	Zirkon/Graphit	Zirkon/Graphit
2θ -Bereich (°)	4–55	2–55	2–50
Scantechnik	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$
Scanbreite (2θ)(°)	2.20–2.52	1.62–2.59	1.62–2.43
Scangeschwindigk. (° min ⁻¹)	3.2	3.5–10	1–10
gemessene Reflexe	7312	6851	6420
unabhängige Reflexe	6474	6293	5951
beobachtete Reflexe	5655	4438	3205
$ F_0 \geq 4\sigma(F_0)$			
Verfeinerte Parameter	495	404	320
Gewichtung	$[\sigma^2(F_0) + 0.004$ $ F_0 ^2]^{-1}$	$1/\sigma^2(F_0)$	$1/\sigma^2(F_0)$
Kristallgrösse (mm)	0.131 × 0.145 × 0.544	0.32 × 0.11 × 0.36	–
μ (Mo- K_α) (cm ⁻¹)	17.41	19.59	18.6
Transmissionsfaktoren	0.4912–0.7168	–	–

erhaltene, gelb gefärbte Rohprodukt wurde zur weiteren Reinigung aus Petrolether 40/60 bei 0°C umkristallisiert. XIV fiel dabei in Form gelber Kristalle an. Ausbeute: 0.78 g (86%). Gef.: C, 31.65; H, 4.49. C₁₂H₁₉Ni₂O₅P₃ (453.6) ber.: C, 31.77; H, 4.22%.

Röntgenstrukturanalysen von X, XI und XII

Die zur Durchführung der Kristallstrukturanalysen ausgewählten Kristalle wurden in Mark-Röhrchen unter N₂ eingeschmolzen. Die Raumgruppe von X (Tab. 12) wurde mit Hilfe von Weissbergaufnahmen bestimmt, die endgültigen Gitterkonstanten wurden auf einem Siemens AED-1-Diffraktometer ermittelt.

Die Intensitäten wurden für X mit Zr-gefilterter Mo- K_α -Strahlung nach dem $\omega - 2\theta$ -Verfahren gesammelt. Die Anzahl der zur vollständigen Erfassung der Peaks erforderlichen Messschritte wurde so gewählt, dass die Peakbreite 2/3 der Scanbreite betrug. Reflexe, deren Intensität zwischen 2 und $25\sigma(I)$ betrug, wurden erneut vermessen. Die Intensität der drei Standardreflexe zeigte eine Schwankung kleiner

$\pm 0.6\%$.

Die Lagen der Fe- und P-Atome wurden mit direkten Methoden ermittelt. Nach Absorptionskorrektur wurde die Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate und empirischer Gewichtung verfeinert. Die verwendeten dispersionskorrigierten Streufaktoren wurden der Literatur entnommen [23]. Nach Einführung der anisotropen thermischen Parameter für alle Atome konnten die Lagen der Wasserstoffatome in einer Differenz-Fourier-Synthese ermittelt werden. Die CH_3 -Gruppen wurden anschliessend als starre Gruppen (C-H 0.95 Å, H-C-H und H-C-C 109.5°) mit gemeinsamem isotropem Temperaturfaktor für die H-Atome verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte ($|\Delta/\sigma|_{\max} = 0.9$) mit $R = \sum \|F_o\| - |F_c| \|/\sum \|F_o\| = 0.032$ und $R_w = [\sum w \|F_o\| - |F_c| \|^2 / \sum w \|F_o\|^2]^{1/2} = 0.048$ für die verwendeten Reflexe mit $|F_o| \geq 4\sigma(|F_o|)$ bei 0.037 und 0.049 für alle Daten [24]. Die Differenz-Synthese wies Dichten zwischen 0.80 und -0.42 e \AA^{-3} auf und bestätigte damit die gefundene Struktur. Die anisotropen Temperaturparameter und die Atomkoordinaten sind in Tab. 4 und 5, die Bezeichnung der Atome ist in Fig. 3 wiedergegeben [25].

Nach Diffraktometerdaten (Enraf-Nonius CAD4) kristallisiert XI monoklin. Die Raumgruppe $P2_1/n$ war eindeutig durch die systematischen Auslöschungen gegeben. Genaue Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate der Bragg-Winkel von 75 genau zentrierten Reflexen $8.8^\circ \leq \theta \leq 24.8^\circ$ aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raumes erhalten.

Die Datensammlung und Verfeinerung erfolgte nach bereits beschriebenen Methoden [26]. Eine Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Daten ist in Tab. 12 gegeben. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Die Lage der Schweratome konnte durch direkte Methoden (SHELX 76) bestimmt werden. Darauf folgende Fourier-Synthesen ergaben den Rest des Moleküls sowie ein Molekül CH_2Cl_2 . Nach anisotroper Verfeinerung der Nicht-H-Atome konnten alle Wasserstoffatome einer Differenz-Synthese entnommen werden. Sie wurden anschliessend isotrop mitverfeinert. Das in unmittelbarer Nähe des Inversionszentrums befindliche Solvensmolekül wurde isotrop mit halber Besetzung verfeinert. Seine (berechneten) H-Atome blieben konstant. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.038$, $R_w = 0.043$ für die Strukturfaktoren grösser als $4\sigma(F_o)$. Der R -Wert für alle Daten betrug 0.047. Eine abschliessende Differenz-Synthese ergab Maxima kleiner als 0.73 e \AA^{-3} . Eine Liste der verwendeten Programme, sowie die Quellen der Streufaktoren finden sich in Ref. 26. Tabelle 8 enthält die Ortsparameter der Nicht-H-Atome, Tab. 9 die thermischen Parameter. Weitere Kristallstrukturdaten sowie Listen der H-Atom-Parameter und beobachteten und berechneten Strukturfaktoren wurden deponiert [24].

Die Strukturverfeinerung von XII (Tab. 12) wurde durch Fehlordnung des Fe_3 -Gerüsts ausserordentlich behindert. Nach Bestimmung der alternativen Lagen der fehlgeordneten Atome wurden diese isotrop in verschiedenen Blöcken verfeinert. Alle anderen Atome konnten anisotrop verfeinert werden. R und R_w betragen am Ende 0.107 und 0.151. Die Restelektronendichte ($\Delta\rho(\max.) 2.7 \text{ e \AA}^{-3}$) deutete weitere alternative Lagen von Atomen an, ausserdem ein Molekül CH_3OH , das jedoch nicht mitverfeinert werden konnte.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gilt unser Dank für die Gewährung

einer Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. M.J. Romão dankt für Lehrdienstbefreiung vom I.S.T., Lissabon, und ein Stipendium von "Instituto Nacional de Investigação Científica", Lissabon, Portugal. Herrn Prof. Dr. H. Hoffmann, Bayer AG, sowie Herrn Prof. Dr. H. Harnisch, Hoechst AG, und Herrn Dr. K. Gehrman, Hoechst AG, Werk Knap-sack, danken wir für die kostenlose Überlassung von Chemikalien. Herrn Dr. J. Hahn, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Köln, danken wir für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren. Den Herren cand. chem. T. Lebbe und G. Spiegel gilt unser Dank für die Mithilfe bei den präparativen Arbeiten.

Literatur

- 1 Teil XII: D.J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, Z. Naturforsch. B, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 2 R.J. Puddephatt, Chem. Soc. Rev., 12 (1983) 99.
- 3 R. Appel, K. Geisler und H.F. Schöler, Chem. Ber., 112 (1979) 648.
- 4 H.H. Karsch, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 284.
- 5 S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, Angew. Chem., 94 (1982) 368; Chem. Ber., 117 (1984) 3400.
- 6 M.R. Ort und E.H. Mottus, J. Organomet. Chem., 50 (1973) 47.
- 7 Z.S. Novikova, A.A. Prishchenko und I.F. Lutsenko, Zh. Obshch. Khim., 47 (1977) 775.
- 8 W. Gerrard und H.R. Hudson in G.M. Kosolapoff und L. Maier (Hrsg.), Organic Phosphorus Compounds, Wiley Interscience, New York, 1973, Bd. 5, S. 52.
- 9 W.B. Jennings, Chem. Rev., 75 (1975) 307.
- 10 J.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1, S. 372, Pergamon Press, Oxford 1967.
- 11 C.W. Haigh, Annual Reports on NMR-Spectroscopy, Bd. 4, S. 346, Academic Press, London 1971.
- 12 F.A. Cotton und J.M. Troup, J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 4422.
- 13 D.M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, S. Edward Arnold Ltd., London 1967.
- 14 H.H. Karsch und D. Neugebauer, Angew. Chem., 94 (1982) 322.
- 15 H.H. Karsch und G. Müller, unveröffentlicht; H.H. Karsch Phosphorus and Sulfur, 18 (1983) 287.
- 16 J.A. Osborn und G.G. Stanley, Angew. Chem., 92 (1980) 1059.
- 17 R.R. Guimerans, M.M. Olmstead und A.L. Balch, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 1677; Inorg. Chem., 22 (1983) 2473.
- 18 B.T. Kilbourn, U.A. Raeburn und D.T. Thompson, J. Chem. Soc. (A), (1969) 1906.
- 19 F.A. Cotton, K.I. Hardcastle und G.A. Rusholme, J. Coord. Chem., 2 (1973) 217; F.W.B. Einstein und R.D.G. Jones, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1972) 442.
- 20 B.F.G. Johnson, Transition Metal Clusters, John Wiley & Sons, Chichester, 1980, S. 26.
- 21 G. Lavigne und J.J. Bonnet, Inorg. Chem., 20 (1981) 2713.
- 22 A.A. Frew, R.H. Hill, L. Manojlovic-Muir, K.W. Muir und R.J. Puddephatt, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1982) 19.
- 23 International Tables for X-ray Crystallography, Bd. IV, The Kynoch Press, Birmingham 1974, Tab. 2.2B und 2.3.1.
- 24 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51239 (XI) und 51560 (X) der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 25 Benutzte Rechenprogramme: SHELX-76, ORTEP-2, sowie eigene Programme.
- 26 C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf und K. Engel, Organometallics, 4 (1985) 215.