

Ein metallsubstituiertes Cyclotriphosphan $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}]_3$ als terminaler η^2 -Ligand in Chrom- und Molybdäntetracarbonyl-Komplexen

L. WEBER*, U. SONNENBERG, H.-G. STAMMLER [1] und BEATE NEUMANN [1]

Bielefeld, Fakultät für Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Bei der Umsetzung des Übergangsmetallsubstituierten Cyclotriphosphans $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}]_3$ (**1**) mit (Norbornadien) $\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) werden monomere Komplexe der Zusammensetzung $\eta^2\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}]_3\text{M}(\text{CO})_4$ (**2**: $\text{M} = \text{Cr}$; **3**: $\text{M} = \text{Mo}$) erhalten. Die Struktur von **2** wurde durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmt. Das Grundgerüst des Moleküls besteht aus einem Dreieck aus Phosphoratomen mit zwei cis- und einem trans-ständigen $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{Me}_5)$ -Substituenten. Die beiden cis-konfigurierten P-Atome des Dreirings sind an ein $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Fragment koordiniert. Dabei ist ihr Abstand [2,191(5) und 2,183(6) Å] gegenüber den beiden anderen P—P-Bindungen [2,206(5) und 2,217(5) bzw. 2,214(5) und 2,211(5) Å] geringfügig verkürzt. Die P_3 -Einheit und das P_2Cr -Dreieck schließen einen Diederwinkel von 44,8° bzw. 43,4° ein. Aufgrund sterischer Wechselwirkungen mit dem cis-orientierten $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Substituenten an P(3) ist das $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Fragment stark verzerrt.

A Metal-Substituted Cyclotriphosphane $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}]_3$ as Terminal η^2 -Ligand in Chromium and Molybdenum Tetracarbonyl Complexes

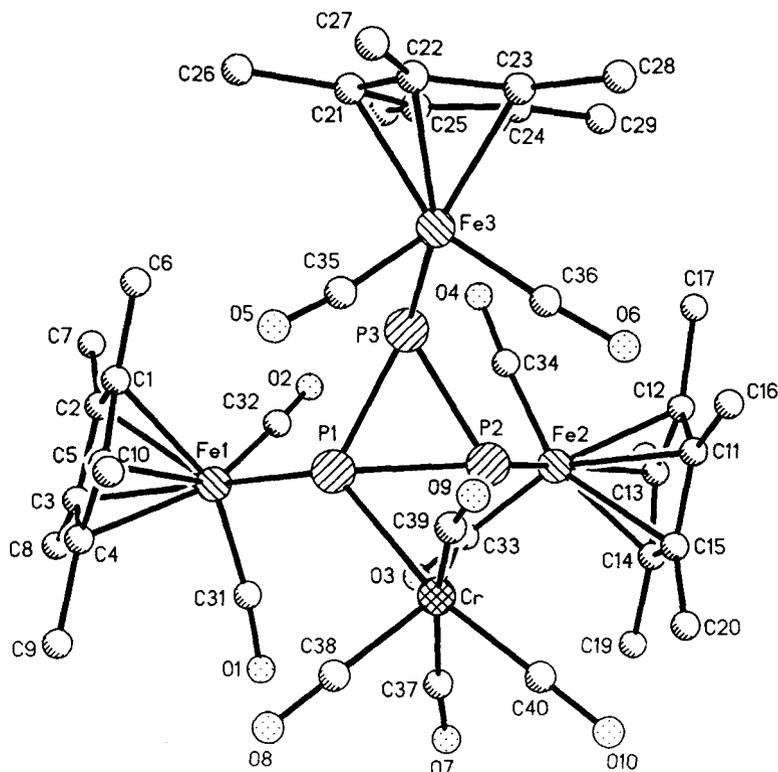
Abstract. The transition metal-substituted cyclotriphosphane $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}]_3$ reacts with (norbornadiene) $\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) to give monomeric complexes of the composition $\eta^2\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}]_3\text{M}(\text{CO})_4$. The molecular structure of **2** is elucidated by X-ray analysis. The skeleton of the molecule consists of a P_3 triangle with one trans and two cis-located $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{Me}_5)$ substituents. Both cis-configured phosphorus atoms of the triangle are coordinated to a $\text{Cr}(\text{CO})_4$ fragment. The bond distance between the two cis orientated phosphorus atoms [2.191(5) and 2.183(6) Å] is slightly shorter with respect to the other P—P bonds [2.206(5), 2.217(5) and 2.214(5), 2.211(5) Å, respectively]. The cyclotriphosphane unit and the triangle defined by two phosphorus atoms and the metal atom enclose a dihedral angle of 44.8° and 43.4°, respectively. The $\text{Cr}(\text{CO})_4$ group is severely distorted by interactions with the cis-oriented $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$ substituent at P(3).

Key words: Chromium, molybdenum complexes — metal-substituted cyclotriphosphane ligand — preparation — crystal structure

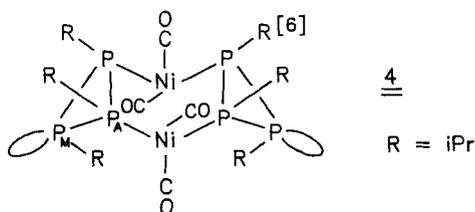
Einleitung

Carbonylmetallkomplexe mit Triorganocyclophosphan-Liganden sind aus der Reihe **A—E** bekannt.

Kürzlich berichteten wir über Cyclotriphosphane, in denen ein bis drei Organylsubstituenten durch Übergangsmetallkomplexreste ersetzt worden sind. (**G—I**) [7–9].

Abb. 1 Struktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von **2** im Kristall

Verbindung **1** gibt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum durch ein AB_2 -Spinsystem ($\delta_{\text{A}} = -48,7$, $\delta_{\text{B}} = -25,0$, $J_{\text{AB}} = 214$ Hz zu erkennen. Durch die Koordination an das $\text{M}(\text{CO})_4$ -Fragment wird die Resonanz von P_{A} um $\Delta\delta = 370,9$ ($\text{M} = \text{Cr}$) bzw. $318,8$ ppm ($\text{M} = \text{Mo}$) zu tiefem Feld verschoben. Demgegenüber erfahren die Kerne P_{B} durch die Koordination Hochfeldverschiebungen von $\Delta\delta = -29,5$ ($\text{M} = \text{Cr}$) bzw. $-47,8$ ppm ($\text{M} = \text{Mo}$). Die Kopplungskonstanten J_{AB} nehmen dabei von 214 Hz in **1** auf 248 Hz in **2** bzw. 250 Hz in **3** zu. Ein solches Verhalten wurde bisher in der Koordinationschemie von Cyclotriphosphanen nicht beobachtet.

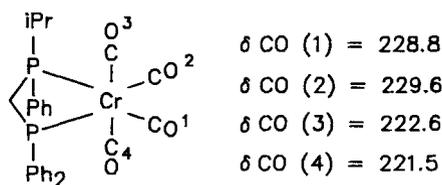


So findet man die ^{31}P -Resonanzen für **4** bei $\delta = -76,8$ ($\lambda^4\text{-P}$) und $\delta = -177$ ppm, also im typischen Hochfeldbereich für Cyclotriphosphane [6]. Die Koordinationsverschiebung von **4** ist positiv, aber für die P_{A} -Kerne ($\Delta\delta = 55,5$) bedeutend größer als für

die P_M -Kerne ($\Delta\delta = 11,3$), die nicht direkt an der Koordination beteiligt sind. Ähnlich wie in **1** zeigen die 1H -NMR-Spektren von **2** und **3** zwei Singulets im Intensitätsverhältnis 1 : 2 für die Methylprotonen an den C_5Me_5 -Liganden. Offenbar wird die lokale C_s -Symmetrie von **1** bei der Komplexbildung an das $M(CO)_4$ -Fragment nicht erniedrigt. Die ^{13}C -NMR-Spektren untermauern diesen Schluß. Auch hier geben sich die Ringkohlenstoffatome sowie jene der Methylgruppen durch jeweils nur zwei Singulets zu erkennen.

Im Bereich der ^{13}C -Resonanzen für die terminalen CO-Liganden finden sich in **1** ein Dublett ($\delta = 217,2$, $J = 17,4$ Hz) und ein Singulett ($\delta = 218,6$). Aufgrund der größeren Signalintensität ordnen wir das Dublett den 4CO-Liganden an den cis-ständigen $Fe(CO)_2(C_5Me_5)$ -Gruppen zu. Singulets im ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** bei $\delta = 214,6$; 215,7; 215,8 und 217,7 rühren von Carbonylliganden am Eisen her. In **3** finden sich die entsprechenden Resonanzen bei $\delta = 214,4$; 215,2; 215,3 und 217,0 ppm. Das dreifach metallierte Cyclotriphosphan muß als starker Donorligand angesehen werden, der Elektronendichte auf das $Cr(CO)_4$ überträgt. Hierdurch verarmen die $(C_5Me_5)(CO)_2Fe$ -Fragmente elektronisch, was sich gewöhnlich in einer Hochfeldverschiebung dokumentiert. Die CO-Signale bei $\delta = 218,2$; 227,5 und 235,0 ppm ordnen wir den Liganden am $Cr(CO)_4$ -Baustein zu. Wir nehmen an, daß die beiden äquatorialen und zu den P-Donorzentren trans-ständigen CO-Gruppe für die Resonanz bei $\delta = 235,0$ verantwortlich sind. Den axialen CO-Liganden müssen demnach die beiden Signale bei höherem Feld zugeordnet werden.

In **3** werden die entsprechenden Carbonylgruppen am $Mo(CO)_4$ -Fragment als Singulets bei $\delta = 208,4$; 217,2 und 224,9 ppm beobachtet. Ein Vergleich mit den entsprechenden Daten von **2** und **5** lehrt,



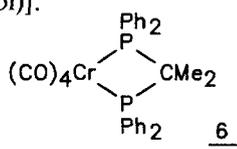
5

daß der Dreiring **1** gegenüber $Cr(CO)_4$ ein wesentlich stärkerer Donorligand als das Methylendiphosphan in **5** ist [10].

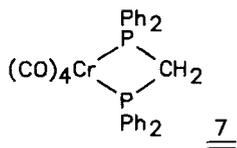
Zu einem ähnlichen Ergebnis führt auch die Betrachtung der $\nu(CO)$ -Frequenzen in den IR-Spektren von **1** und **2**. Der Bereich der CO-Valenzschwingungen von **1** ist durch sechs sehr starke und scharfe Absorptionen bei $\nu = 1995$, 1981, 1970, 1952, 1938 und 1926 cm^{-1} geprägt. Im Spektrum von **2** ordnen wir die starken Banden bei 1996, 1991, 1976 und 1941 cm^{-1} den $Fe(CO)_2$ -Gruppen zu. Sehr intensive Banden bei 2017, 1896, 1863 und 1826 cm^{-1} sind mit einer lokalen C_s -Symmetrie an der $Cr(CO)_4$ -Gruppe vereinbar. Vergleiche mit anderen Diphosphantetracarbonylchrom-Komplexen wie etwa **6**–**8** zeigen, daß der Dreiring **1** deutlich mehr Elektronendichte auf die $Cr(CO)_4$ -Gruppe überträgt als die hier zitierten zweizähligen Chelatliganden.

Die Donorkapazität von **1** wird allerdings vom Ylidliganden $Ph_2P(=CH_2)CH_2PPh_2$

in $(\text{CO})_4\text{CrCH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ übertroffen [$\nu(\text{CO}) = 1988 \text{ st}, 1876 \text{ st}, 1858 \text{ sst}, 1798 \text{ sst cm}^{-1}$ (Nujol)].



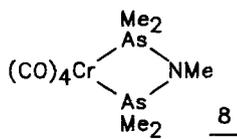
$\nu(\text{CO}) = 1988 \text{ st}, 1915 \text{ st}, 1885 \text{ sst},$
 1868 st cm^{-1} (Nujol) [11]



$\nu(\text{CO}) = 2020, 1931, 1913, 1898 \text{ cm}^{-1}$
(Cyclohexan) [12]

$2006, 1915, 1897, 1875 \text{ cm}^{-1}$
(CH_2Cl_2)

oder



$\nu(\text{CO}) = 2010 \text{ st}, 1937 \text{ st}, 1898 \text{ sst}$
 $1875 \text{ sst}, 1847 \text{ sst cm}^{-1}$
(Nujol) [13]

Röntgenstrukturanalyse von 2

Nachdem es bisher noch keine Tetracarbonylchrom- bzw. Tetracarbonylmolybdänkomplexe mit Cyclotriphosphanliganden gibt kommt der Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 2 besondere Bedeutung zu. Einkristalle von 2 wurden aus einer Benzollösung bei 4°C gezüchtet. Ein so gewonnener Einkristall wurde bei -100°C der Röntgenstrukturanalyse unterworfen. Zell-, Kristall- und Meßdaten von 2 werden in Tab. 1, Atomkoordinaten und thermische Parameter in Tab. 2 sowie ausgewählte Molekülparameter in

Tabelle 1 Kristall- und Meßdaten von 2

Formel	$\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{CrFe}_3\text{O}_{10}\text{P}_3 + 1/4\text{C}_6\text{D}_6$
Kristallgröße (mm)	$0,1 \times 0,3 \times 0,5$
Kristallsystem/Raumgruppe	triklin/ P_1
Gitterkonstanten ($\text{\AA}/^\circ$)	$a = 12,981(4)$ $b = 18,431(4)$ $c = 18,815(5)$ $\alpha = 81,25(2)$ $\beta = 86,40(2)$ $\gamma = 84,40(2)$
verfeinert aus den Winkelsätzen von 19 zentrierten Reflexen im Winkelbereich $5 \leq 2\theta \leq 25$	
Zellvolumen (\AA^3)	4423(2)
Z	4
d_{ber} (g/cm^3)	1,528
μ (mm^{-1})	1,358
2θ Bereich der Datensammlung	3—50
Meßtemperatur ($^\circ\text{C}$)	-100°C
Anzahl unabhängiger Intensitäten	15 546
davon beobachtet ($F_0 \geq 4\sigma(F)$)	8 259
R-Wert	8,95
R_w -Wert [$w^{-1} = \sigma^2(F_0)$]	8,64
Anzahl der verfeinerten Parameter	585

Tabelle 2 Atomkoordination ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von 2.

	x	y	z	U(eq)
Cr	5662(2)	8077(1)	12005(1)	20(1)
Fe(1)	7929(2)	6451(1)	11268(1)	19(1)
Fe(2)	4620(2)	7439(1)	10032(1)	18(1)
Fe(3)	4144(2)	5732(1)	12798(1)	20(1)
P(1)	6382(3)	6859(2)	11761(2)	17(1)
P(2)	4947(3)	7293(3)	11233(2)	16(1)
P(3)	5127(3)	6134(2)	11764(2)	18(1)
O(1)	8409(9)	7896(7)	10534(7)	48(5)
O(2)	7027(9)	5921(8)	10096(7)	47(5)
O(3)	6736(9)	7708(8)	9548(7)	54(5)
O(4)	4788(9)	5851(7)	9964(7)	41(4)
O(5)	5638(9)	6033(8)	13774(7)	50(5)
O(6)	2813(8)	7099(6)	12608(6)	31(4)
O(7)	6563(9)	9030(7)	10714(7)	50(5)
O(8)	7379(10)	8392(10)	12843(7)	66(6)
O(9)	4473(9)	7662(7)	13425(6)	43(4)
O(10)	4395(8)	9504(7)	12135(7)	45(5)
C(1)	8253(8)	5482(5)	12008(5)	25(3)
C(2)	8871	5475	11359	31(4)
C(3)	9486	6081	11277	25(3)
C(4)	9248	6463	11876	24(3)
C(5)	8486	6093	12328	24(3)
C(6)	7520(13)	4906(9)	12335(9)	37(4)
C(7)	8977(13)	4870(9)	10904(9)	36(4)
C(8)	10281(12)	6234(9)	10667(9)	33(4)
C(9)	9760(13)	7097(9)	12028(9)	34(4)
C(10)	8066(13)	6291(9)	13031(9)	33(4)
C(11)	3055(8)	7842(6)	10224(4)	23(3)
C(12)	3132	7434	9638	22(3)
C(13)	3789	7787	9088	23(3)
C(14)	4118	8414	9334	26(3)
C(15)	3665	8448	10037	28(4)
C(16)	2391(13)	7683(10)	10897(9)	36(4)
C(17)	2603(13)	6752(9)	9578(9)	37(4)
C(18)	4048(13)	7588(10)	8338(9)	38(4)
C(19)	4744(14)	8997(10)	8931(10)	40(4)
C(20)	3742(12)	9056(8)	10464(8)	28(4)
C(21)	4405(6)	4561(6)	13075(5)	26(3)
C(22)	3627	4852	13545	23(3)
C(23)	2796	5198	13124	20(3)
C(24)	3060	5121	12394	25(3)
C(25)	4055	4727	12363	29(4)
C(26)	5339(14)	4072(10)	13280(10)	44(5)
C(27)	3675(14)	4717(10)	14338(9)	40(4)
C(28)	1775(12)	5525(9)	13424(9)	34(4)
C(29)	2383(15)	5371(11)	11765(11)	51(5)
C(30)	4578(15)	4468(11)	11704(11)	50(5)
C(31)	8158(12)	7344(9)	10816(9)	27(4)
C(32)	7338(12)	6145(9)	10539(9)	30(4)
C(33)	5931(13)	7594(9)	9752(9)	33(4)
C(34)	4744(12)	6485(9)	10007(9)	28(4)
C(35)	5076(13)	5932(9)	13381(9)	32(4)
C(36)	3367(11)	6571(8)	12680(8)	19(3)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	x	y	z	U(eq)
C(37)	6248(13)	8609(9)	11183(9)	32(4)
C(38)	6696(13)	8299(9)	12509(9)	33(4)
C(39)	4936(11)	7742(8)	12904(8)	23(3)
C(40)	4907(11)	8937(8)	12078(8)	22(3)
C(41)	-960(15)	9725(10)	88(10)	44(5)
C(42)	-126(15)	9318(11)	386(10)	46(5)
C(43)	825(18)	9621(13)	310(12)	63(6)
Cr'	9275(2)	6965(1)	7552(1)	20(1)
Fe(1')	10932(2)	7430(1)	5506(1)	18(1)
Fe(2')	10156(2)	9201(1)	7384(1)	17(1)
Fe(3')	6684(2)	8495(1)	6065(1)	21(1)
P(1')	9545(3)	7546(2)	6307(2)	19(1)
P(2')	9235(3)	8292(2)	7107(2)	18(1)
P(3')	8459(3)	8549(2)	6075(2)	18(1)
O(1')	11165(9)	8998(6)	5351(6)	37(4)
O(2')	12507(9)	6975(7)	6557(6)	42(4)
O(3')	9774(10)	10193(6)	6039(6)	43(4)
O(4')	12135(8)	8509(7)	6928(6)	40(4)
O(5')	6551(8)	8427(8)	7620(6)	43(5)
O(6')	6841(10)	6938(7)	5950(8)	52(5)
O(7')	11484(9)	6893(7)	7986(7)	43(5)
O(8')	9752(10)	5416(6)	7315(7)	46(5)
O(9')	6973(9)	6751(8)	7600(9)	67(6)
O(10')	8910(10)	6632(7)	9152(6)	47(5)
C(1')	10124(6)	6671(6)	5053(6)	31(4)
C(2')	11153	6367	5189	32(4)
C(3')	11842	6843	4782	19(3)
C(4')	11239	7441	4396	24(3)
C(5')	10177	7335	4563	34(4)
C(6')	9169(13)	6290(10)	5326(10)	39(4)
C(7')	11443(12)	5632(9)	5662(9)	30(4)
C(8')	13035(12)	6728(9)	4731(9)	33(4)
C(9')	11671(13)	8050(9)	3848(9)	34(4)
C(10')	9258(14)	7802(10)	4269(10)	43(5)
C(11')	9273(6)	9146(5)	8390(6)	24(3)
C(12')	9156	9867	7995	27(3)
C(13')	10150	10138	7887	25(3)
C(14')	10881	9585	8215	26(3)
C(15')	10339	8971	8525	24(3)
C(16')	8414(12)	8680(9)	8719(9)	31(4)
C(17')	8156(13)	10302(9)	7787(9)	36(4)
C(18')	10367(13)	10912(9)	7551(9)	38(4)
C(19')	12040(13)	9652(10)	8242(10)	42(4)
C(20')	10788(14)	8270(10)	8937(10)	42(4)
C(21')	6271(8)	9639(5)	5714(6)	26(3)
C(22')	5383	9292	6019	32(4)
C(23')	5219	8733	5606	32(4)
C(24')	6005	8735	5047	35(4)
C(25')	6656	9295	5113	23(3)
C(26')	6738(13)	10294(9)	5961(9)	36(4)
C(27')	4730(15)	9527(11)	6648(10)	50(5)
C(28')	4350(13)	8248(9)	5728(9)	37(4)
C(29')	6072(14)	8261(10)	4459(10)	42(4)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	x	y	z	U(eq)
C(30')	7 530(12)	9 548(9)	4 589(9)	31(4)
C(31')	11 052(12)	8 386(9)	5 414(8)	26(3)
C(32')	11 865(12)	7 168(9)	6 175(8)	28(4)
C(33')	9 930(11)	9 774(8)	6 541(6)	25(3)
C(34')	11 348(12)	8 763(8)	7 100(8)	26(3)
C(35')	6 621(11)	8 432(8)	6 989(8)	24(3)
C(36')	6 828(12)	7 543(9)	6 013(8)	27(3)
C(37')	10 682(11)	6 950(8)	7 778(7)	17(3)
C(38')	9 550(12)	6 009(9)	7 428(9)	31(4)
C(39')	7 824(13)	6 864(9)	7 525(9)	34(4)
C(40')	9 034(12)	6 764(9)	8 524(8)	26(3)

* äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Tab. 3 wiedergegeben. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle. Das Grundgerüst des Moleküls besteht aus einem Dreieck aus Phosphoratomen, in dem diese zwei Übergangsmetallkomplex-Fragmente in cis- und eins in trans-Orientierung tragen. Die cis-konfigurierten Phosphoratome sind über ihre freien Elektronenpaare an den $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Baustein gebunden. Die entsprechenden Abstände in den beiden unabhängigen Molekülen unterscheiden sich nur geringfügig. Es werden daher Abstände und Winkel des ersten Moleküls diskutiert, die des zweiten in Klammern genannt. Es fällt auf, daß der Abstand zwischen den beiden an das Chromatom koordinierten Phosphoratome P(1) und P(2) von 2,191(5) Å [$\text{P}(1')\text{—P}(2') = 2,183(6)$ Å] gegenüber den Bindungslängen P(1)—P(3) von 2,206(6) Å [2,217(5) Å] und P(2)—P(3) von 2,214(5) Å [2,211(5) Å] geringfügig verkürzt ist. Interessant ist der Vergleich mit $(t\text{BuP})_3$ und dem entsprechenden Chromkomplex $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{PtBu})_3$, wo der Abstand zwischen den cis-substituierten Phosphoratomen mit 2,213 und 2,218 bzw. 2,211 Å länger als die beiden übrigen P—P-Bindungen sind (2,185—2,188 bzw. 2,186—2,194 Å) [2 b].

Die Bindungen Cr—P(1) von 2,445(5) Å [2,442(4) Å] und Cr—P(2) von 2,476(5) Å [2,457(4) Å] sind gegenüber dem berechneten Einfachbindungsabstand Cr(0)—P, der sich aus dem Kovalenzradius von Cr(0) (1,48 Å) [14] und P (1,10 Å) [15] zu 2,58 Å ergibt deutlich verkürzt und gut vergleichbar mit dem Cr—P-Abstand in $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{PtBu})_3$ (2,448 bzw. 2,437 Å) [2 b]. Chrom-Phosphor- σ -Bindungsabstände in niedervalenten Carbonylkomplexen fallen in den Bereich von 2,240 für die Cr— μ_3 —P-Bindung in **9** [16] bis 2,48 Å in **10** [17].

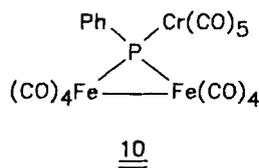
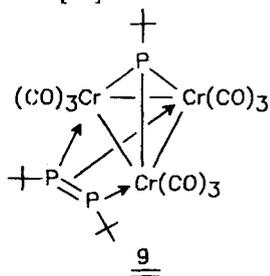


Tabelle 3 Ausgewählte Bindungsabstände (Å) von **2**

Cr—P(1)	2,445(5)	Cr—P(2)	2,476(5)
Cr—C(37)	1,863(16)	Cr—C(38)	1,804(18)
Cr—C(39)	1,929(14)	Cr—C(40)	1,799(14)
Fe(1)—P(1)	2,267(4)	Fe(1)—C(1)	2,116(9)
Fe(1)—C(2)	2,066(9)	Fe(1)—C(3)	2,069(10)
Fe(1)—C(4)	2,122(11)	Fe(1)—C(5)	2,150(10)
Fe(1)—C(31)	1,777(16)	Fe(1)—C(32)	1,800(18)
Fe(2)—P(2)	2,296(4)	Fe(2)—C(11)	2,122(10)
Fe(2)—C(12)	2,113(10)	Fe(2)—C(13)	2,118(9)
Fe(2)—C(14)	2,131(9)	Fe(2)—C(15)	2,133(10)
Fe(2)—C(33)	1,787(17)	Fe(2)—C(34)	1,757(17)
Fe(3)—P(3)	2,323(4)	Fe(3)—C(21)	2,141(11)
Fe(3)—C(22)	2,111(10)	Fe(3)—C(23)	2,104(9)
Fe(3)—C(24)	2,129(11)	Fe(3)—C(25)	2,151(11)
Fe(3)—C(35)	1,784(18)	Fe(3)—C(36)	1,754(14)
P(1)—P(2)	2,191(5)	P(1)—P(3)	2,206(5)
P(2)—P(3)	2,214(5)	O(1)—C(31)	1,141(20)
O(2)—C(32)	1,100(23)	O(3)—C(33)	1,119(20)
O(4)—C(34)	1,178(21)	O(5)—C(35)	1,118(22)
O(6)—C(36)	1,148(17)	O(7)—C(37)	1,165(20)
O(8)—C(38)	1,158(23)	O(9)—C(39)	1,116(18)
O(10)—C(40)	1,198(18)		
Cr'—P(1')	2,442(4)	Cr'—P(2')	2,457(4)
Cr'—C(37')	1,898(14)	Cr'—C(38')	1,811(17)
Cr'—C(39')	1,915(17)	Cr'—C(40')	1,823(15)
Fe(1')—P(1')	2,289(4)	Fe(1')—C(1')	2,131(12)
Fe(1')—C(2')	2,121(12)	Fe(1')—C(3')	2,102(11)
Fe(1')—C(4')	2,099(12)	Fe(1')—C(5')	2,117(12)
Fe(1')—C(31')	1,766(16)	Fe(1')—C(32')	1,782(16)
Fe(2')—P(2')	2,289(5)	Fe(2')—C(11')	2,144(10)
Fe(2')—C(12')	2,109(10)	Fe(2')—C(13')	2,092(11)
Fe(2')—C(14')	2,117(11)	Fe(2')—C(15')	2,148(11)
Fe(2')—C(33')	1,791(15)	Fe(2')—C(34')	1,765(15)
Fe(3')—P(3')	2,316(4)	Fe(3')—C(21')	2,138(9)
Fe(3')—C(22')	2,125(10)	Fe(3')—C(23')	2,118(11)
Fe(3')—C(24')	2,127(11)	Fe(3')—C(25')	2,139(10)
Fe(3')—C(35')	1,722(15)	Fe(3')—C(36')	1,763(16)
P(1')—P(2')	2,183(6)	P(1')—P(3')	2,217(5)
P(2')—P(3')	2,211(5)	O(1')—C(31')	1,139(20)
O(2')—C(32')	1,130(19)	O(3')—C(33')	1,140(18)
O(4')—C(34')	1,132(18)	O(5')—C(35')	1,184(19)
O(6')—C(36')	1,137(21)	O(7')—C(37')	1,124(18)
O(8')—C(38')	1,146(21)	O(9')—C(39')	1,140(21)
O(10')—C(40')	1,175(19)		

Während die Cr—P-Abstände zu den end-on-gebundenen $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen in **11** sich in diesen Bereich einordnen (2,387—2,411 Å) werden für die side-on-Wechselwirkung Werte von 2,524—2,546 Å gefunden [18].

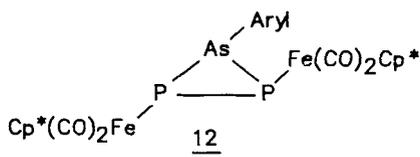
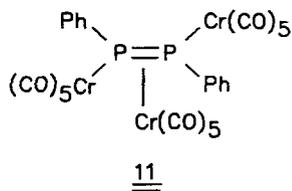
Für die Fe—P-Einfachbindungen in **2** mißt man Abstände von 2,267(4)-2,323(4) Å [2,289(4)-2,316(4) Å], die sich in den Bereich von 2,12 bis 2,39 Å für solche Bindungen in niedervalenten Carbonyleisenverbindungen eingliedern [19].

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungswinkel (°) von 2

P(1)—Cr—P(2)	52,9(1)	P(1)—Cr—C(37)	96,4(5)
P(2)—Cr—C(37)	89,1(6)	P(1)—Cr—C(38)	99,0(5)
P(2)—Cr—C(38)	151,3(6)	C(37)—Cr—C(38)	88,7(8)
P(1)—Cr—C(39)	96,5(5)	P(2)—Cr—C(39)	99,0(5)
C(37)—Cr—C(39)	167,1(7)	C(38)—Cr—C(39)	88,9(7)
P(1)—Cr—C(40)	167,9(5)	P(2)—Cr—C(40)	115,1(5)
C(37)—Cr—C(40)	83,7(7)	C(38)—Cr—C(40)	93,1(7)
C(39)—Cr—C(40)	83,8(6)	P(1)—Fe(1)—C(31)	92,7(5)
P(1)—Fe(1)—C(32)	92,9(5)	C(31)—Fe(1)—C(32)	96,9(7)
P(2)—Fe(2)—C(33)	93,2(6)	P(2)—Fe(2)—C(34)	93,2(5)
C(33)—Fe(2)—C(34)	96,7(8)	P(3)—Fe(3)—C(35)	93,2(5)
P(3)—Fe(3)—C(36)	89,6(5)	C(35)—Fe(3)—C(36)	100,8(7)
Cr—P(1)—Fe(1)	132,4(2)	Cr—P(1)—P(2)	64,3(1)
Fe(1)—P(1)—P(2)	129,3(2)	Cr—P(1)—P(3)	110,0(2)
Fe(1)—P(1)—P(3)	115,2(2)	P(2)—P(1)—P(3)	60,5(2)
Cr—P(2)—Fe(2)	133,8(2)	Cr—P(2)—P(1)	62,8(2)
Fe(2)—P(2)—P(1)	128,7(2)	Cr—P(2)—P(3)	108,6(2)
Fe(2)—P(2)—P(3)	114,6(2)	P(1)—P(2)—P(3)	60,1(2)
Fe(3)—P(3)—P(1)	122,7(2)	Fe(3)—P(3)—P(2)	121,4(2)
P(1)—P(3)—P(2)	59,4(2)	Fe(1)—C(31)—O(1)	173,1(14)
Fe(1)—C(32)—O(2)	175,4(14)	Fe(2)—C(33)—O(3)	176,8(15)
Fe(2)—C(34)—O(4)	176,5(13)	Fe(3)—C(35)—O(5)	176,4(14)
Fe(3)—C(36)—O(6)	176,4(13)	Cr—C(37)—O(7)	170,2(15)
Cr—C(38)—O(8)	175,4(16)	Cr—C(39)—O(9)	169,1(14)
Cr—C(40)—O(10)	179,0(11)		
P(1')—Cr'—P(2')	52,9(1)	P(1')—Cr'—C(37')	94,7(4)
P(2')—Cr'—C(37')	90,2(4)	P(1')—Cr'—C(38')	99,2(5)
P(2')—Cr'—C(38')	151,7(5)	C(37')—Cr'—C(38')	87,4(7)
P(1')—Cr'—C(39')	97,5(5)	P(2')—Cr'—C(39')	98,1(5)
C(37')—Cr'—C(39')	167,7(6)	C(38')—Cr'—C(39')	89,4(7)
P(1')—Cr'—C(40')	166,0(5)	P(2')—Cr'—C(40')	113,1(5)
C(37')—Cr'—C(40')	84,7(6)	C(38')—Cr'—C(40')	94,7(7)
C(39')—Cr'—C(40')	83,8(7)	P(1')—Fe(1')—C(31')	90,5(5)
P(1')—Fe(1')—C(32')	95,3(5)	C(31')—Fe(1')—C(32')	96,0(7)
P(2')—Fe(2')—C(33')	93,1(5)	P(2')—Fe(2')—C(34')	92,6(6)
C(33')—Fe(2')—C(34')	95,7(7)	P(3')—Fe(3')—C(35')	88,8(5)
P(3')—Fe(3')—C(36')	92,2(5)	C(35')—Fe(3')—C(36')	97,8(7)
Cr'—P(1')—Fe(1')	130,7(2)	Cr'—P(1')—P(2')	63,9(1)
Fe(1')—P(1')—P(2')	129,7(2)	Cr'—P(1')—P(3')	110,4(2)
Fe(1')—P(1')—P(3')	116,3(2)	P(2')—P(1')—P(3')	60,3(2)
Cr'—P(2')—Fe(2')	132,4(2)	Cr'—P(2')—P(1')	63,2(1)
Fe(2')—P(2')—P(1')	131,2(2)	Cr'—P(2')—P(3')	110,1(2)
Fe(2')—P(2')—P(3')	115,3(2)	P(1')—P(2')—P(3')	60,6(2)
Fe(3')—P(3')—P(1')	122,2(2)	Fe(3')—P(3')—P(2')	119,5(2)
P(1')—P(3')—P(2')	59,1(2)	Fe(1')—C(31')—O(1')	177,6(14)
Fe(1')—C(32')—O(2')	174,2(14)	Fe(2')—C(33')—O(3')	173,7(15)
Fe(2')—C(34')—O(4')	176,6(16)	Fe(3')—C(35')—O(5')	176,3(16)
Fe(3')—C(36')—O(6')	174,0(14)	Cr'—C(37')—O(7')	172,0(12)
Cr'—C(38')—O(8')	176,3(14)	Cr'—C(39')—O(9')	170,7(15)
Cr'—C(40')—O(10')	178,0(14)		

Im Komplex **12** betragen die Fe—P-Abstände 2,326(2) bzw. 2,373(2) Å [20]. Der zentrale Bicyclus P(1)-P(3)—P(2)—Cr setzt sich aus einem Dreieck aus Phosphoratomen zusammen, welches an ein CrP₂-Dreieck über die Bindung P(1)—P(2) kondensiert ist. Im P₃-

Teil finden sich dabei endocyclische Bindungswinkel nahe 60°C , während der Winkel am Chrom $\text{P}(1)\text{—Cr—P}(2)$ mit $52,9(1)^\circ$ [$52,9(1)^\circ$] deutlich spitzer als jene an den Phosphoratomen $\text{P}(1)$ [$64,3(1)^\circ$ bzw. $63,9(1)^\circ$] und $\text{P}(2)$ [$62,8(2)$ bzw. $63,2(1)^\circ$] ausfällt. Beide



Aryl = 2,4,6-*t*-Bu₃C₆H₂

Cp* = C₅Me₅

Dreiecke schließen einen Interplanarwinkel von $44,8^\circ$ [$43,4^\circ$] ein. Die Atome $\text{Fe}(1)$ $\text{P}(1)$ $\text{P}(2)$ und $\text{Fe}(2)$ liegen nahezu in einer Ebene (Torsionswinkel $\text{Fe}(1)\text{—P}(1)\text{—P}(2)\text{—Fe}(2) = 0,8^\circ$ [$1,8^\circ$]). Die exocyclischen Bindungswinkel $\text{Fe}(1)\text{—P}(1)\text{—P}(2)$ von $129,3(2)^\circ$ [$129,7(2)^\circ$] und $\text{Fe}(2)\text{—P}(2)\text{—P}(1)$ von $128,7(2)^\circ$ [$131,2(2)^\circ$] sind gegenüber jenen am trans-substituierten Phosphoratom $\text{P}(3)$ [$\text{Fe}(3)\text{—P}(3)\text{—P}(2) = 121,4(2)^\circ$ [$119,5(2)^\circ$]; $\text{Fe}(3)\text{—P}(3)\text{—P}(1) = 122,7(2)^\circ$ [$122,2(2)^\circ$] deutlich aufgeweitet. Die exocyclischen Bindungswinkel an den cis-konfigurierten P-Atomen in **2** sind auch signifikant größer als in $(\text{P}t\text{Bu})_3$ ($123,2$; $123,4$; $122,9$; $123,7^\circ$). Die beiden Torsionswinkel zum trans-konfigurierten Atom $\text{P}(3)$ im P_3Fe_3 -Baustein betragen $127,6^\circ$ ($129,8^\circ$) für $\text{Fe}(1)\text{—P}(1)\text{—P}(3)\text{—Fe}(3)$ bzw. $\text{Fe}(1')\text{—P}(1')\text{—P}(3')\text{—Fe}(3')$ und $-126,1^\circ$ ($-123,2^\circ$) für $\text{Fe}(2)\text{—P}(2)\text{—P}(3)\text{—Fe}(3)$ bzw. $\text{Fe}(2')\text{—P}(2')\text{—P}(3')\text{—Fe}(3')$. Die entsprechenden Winkel wurden in den beiden unabhängigen Molekülen von $(\text{P}t\text{Bu})_3$ zu $143,5$ und $139,3$ bzw. $-139,3$ und $-142,9^\circ$ bestimmt.

Wegen starker sterischer Wechselwirkungen mit dem $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Substituenten an $\text{P}(3)$ ist das $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Fragment stark verzerrt. Aufgrund der großen Standardabweichungen ist die Diskussion von Bindungslängen und -winkel im $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Baustein nur bedingt möglich. Auffallend ist die große Abweichung vom rechten Winkel bei $\text{P}(1)\text{—Cr—P}(2) = 52,9(1)^\circ$ [$53,0(1)^\circ$], $\text{P}(2)\text{—Cr—C}(40) = 115,1(5)^\circ$ [$113,1(5)^\circ$] und $\text{P}(1)\text{—Cr—C}(38) = 99,0(5)^\circ$ [$99,2(5)^\circ$]. Die Abweichung von der Linearität bei $\text{C}(39)\text{—Cr—C}(37) = 167,1(7)^\circ$ [$167,7(6)^\circ$] kann ebenfalls mit nichtbindenden Wechselwirkungen plausibel gemacht werden. Die Metall-C-Abstände von beiden axialen CO-Liganden sind größer als jene bei den in der Ebene $\text{P}(1)\text{—P}(2)\text{—Cr}$ befindlichen Carbonylgruppen. Besonders auffällig ist der lange Abstand $\text{Cr—C}(39)$ von $1,929(14)$ Å bzw. $\text{Cr—C}(39')$ [$1,915(17)$ Å]. Der Winkel $\text{Cr—C}(39)\text{—O}(9)$ von $169,1(14)^\circ$ [$170,7(15)^\circ$] unterstreicht die sterische Spannung im Molekül.

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter N₂-Schutzgas in N₂-gesättigtem absolut wasserfreiem Lösungsmitteln. [(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FeP]₃ [9], (C₇H₈)Cr(CO)₄ [21] und (C₇H₈)Mo(CO)₄ [22] wurden nach Literaturvorschrift erhalten. IR-Spektren: Mattson Polaris FTIR. ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren: Bruker WM 300. Alle NMR-Spektren wurden in C₆D₆ bei 22 °C vermessen. Intern. TMS-Standard (¹H, ¹³C); Extern 85% H₃PO₄-Standard (³¹P).

Röntgenstrukturanalyse von 2

Die wichtigsten Kristall- und Meßdaten sind aus Tab. 1 zu entnehmen, die Strukturbestimmung erfolgte mit einem Nicolet P2,-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo—Kα-Strahlung. Zur Modellfindung wurde die direkte Methode verwendet, wobei, wie auch zu den Strukturverfeinerungen und der Darstellung, das Programmsystem SHELXTL-Plus eingesetzt wurde. Anisotrope Temperaturfaktoren wurden nur für die Cr, Fe, O und P bestimmt. Wasserstoffatomlagen als ideale Gruppen mit fixierten isotropen U-Werten von 80 pm² · 10⁻¹ und ein C—H-Bindungsabstand von 0,96 Å waren in die Berechnung einbezogen.

Darstellung der Komplexe

η²-[(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FeP]₃[Cr(CO)₄] · Toluol (2). Zur Suspension von 0,240 g (2,80 mmol) [(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FeP]₃ (1) in 40 ml n-Pentan gibt man bei Raumtemperatur 0,717 g (2,80 mmol) festes (C₇H₈)Cr(CO)₄ und rührt 15 h. Hierbei verfärbt sich die anfänglich dunkelgrüne Reaktionslösung braun. Im Ölpumpenvakuum wird zur Trockene eingengt. Den schwarzen Rückstand nimmt man in 30 ml Toluol auf und filtriert. Der Frittenrückstand wird fünfmal mit je 5 ml Toluol extrahiert, die gesammelten Extrakte auf ca. 5 ml eingengt und bei -4 °C verwahrt. Hierbei lassen sich 0,23 g (75%) schwarzes 2 erhalten.

IR (Nujol): ν = 2017 sst, 1991 sst, 1976 sst, 1969 sst, 1941 sst, 1896 sst, 1863 sst, 1826 sst, [ν(CO)], 1158 s, 1076 s, 1024 s, 735 m, 687 m, 633 m, 579 st, 545 m, 497 m cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 1,49 (s, 15H, C₅Me₅), 1,60 (s, 30H, C₅Me₅). — ¹³C[¹H]-NMR: δ = 9,1 [d, J = 9,2 Hz, C₅(CH₃)₅], 9,4 [s, C₅(CH₃)₅], 96,7 [s, C₅(CH₃)₅], 97,5 [s, C₅(CH₃)₅], 214,6 (s, FeCO), 215,7 (s, FeCO), 215,8 (s, FeCO), 217,7 (s, FeCO), 218,2 (s, CrCO), 227,5 (s, CrCO), 235,0 (s, CrCO). — ³¹P[¹H]-NMR: δ = 332,2 (t, ¹J_{PP} = 248 Hz, 1P), -54,5 (d, ¹J_{PP} = 248 Hz, 2P). C₄₇H₅₃CrFe₃O₁₀P₃ 1090,38; ber. C 51,77 (gef. 51,95); H 4,90 (4,79)%.

η²-[(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FeP]₃[Mo(CO)₄] (3). Analog werden aus 0,240 g (0,29 mmol) 1 und 0,242 g (0,29 mmol) (C₇H₈)Mo(CO)₄ 0,210 g (64%) schwarzes η²-[(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FeP]₃[Mo(CO)₄] hergestellt.

IR (Nujol): ν = 2022 sst, 1996 sst, 1961 sst, 1946 sst, 1883 sst, 1865 sst, 1821 s, [ν(CO)], 1079 s, 1029 s, 740 s, 679 s, 633 st, 578 sst, 546 s, 497 s cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 1,53 (s, 15H, C₅Me₅), 1,58 (s, 30H, C₅Me₅). — ¹³C[¹H]-NMR: δ = 8,7 [s, C₅(CH₃)₅], 8,8 [s, C₅(CH₃)₅], 96,7 [s, C₅(CH₃)₅], 97,3 [s, C₅(CH₃)₅], 208,4 (s, MoCO), 214,4 (s, FeCO), 215,2 (s, FeCO), 215,3 (s, FeCO), 217,0 (s, FeCO), 217,2 (s, MoCO), 224,9 (s, MoCO). — ³¹P[¹H]-NMR: δ = 270,1 (t, ¹J_{PP} = 250 Hz, 1P), -72,8 (d, ¹J_{PP} = 250 Hz, 2P).

C₄₇H₅₃Fe₃MoO₁₀P₃ (1134,32); ber. C 49,76 (gef. 49,76); H 4,71 (4,64)%.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Fonds der Chemischen Industrie und der Fa. BASF AG, Ludwigshafen unterstützt.

Literatur

- [1] Röntgenstrukturanalyse
- [2] a) BAUDLER, M.; SALZER, F.; HAHN, J.: Z. Naturforsch. **39b** (1982) 1529; b) TEBBE, K.-F.; FEHER, M.: Z. Naturforsch. **39b** (1984) 37.
- [3] HINKE, A. M.: Dissertation, Univ. Düsseldorf, 1985.
- [4] BORM, J.; HUTTNER, G.; ORAMA, O.: J. Organomet. Chem. **306** (1986) 29.
- [5] HUTTNER, G.; MÜLLER, H.-D.; FRANK, A.; LORENZ, H.: Angew. Chem. **87** (1975) 597; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **14** (1975) 572.
- [6] BAUDLER, M.; SALZER, F.; HAHN, J.; DÖRR, E.: Angew. Chem. **97** (1985) 410; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **24** (1985) 415.

- [7] WEBER, L.; BUNGARDT, D.; REIZIG, K.; BOESE, R.; BENN, R.: Chem. Ber. **120** (1987) 451.
[8] LÜCKE, E.: Dissertation, Univ. Essen, 1989.
[9] WEBER, L.; SONNENBERG, U.: Chem. Ber., **124** (1991) 725.
[10] COLQUHOUN, I. J.; GRIM, S. O.; MCFARLANE, W.; MITCHELL, J. D.; SMITH, P. H.: Inorg. Chem. **20** (1981) 2516.
[11] WEBER, L.; WEWERS, D.; MEYER, W.; BOESE, R.: Chem. Ber. **117** (1984) 732.
[12] GRIM, S. O.; BRIGGS, W. L.; BARTH, R. C.; TOLMAN, C. A.; JESSON, J. F.: Inorg. Chem. **13** (1974) 1095.
[13] WEBER, L.; WEWERS, D.: Organometallics **4** (1985) 841.
[14] COTTON, F. A., RICHARDSON, D. C.: Inorg. Chem. **5** (1986) 1851.
[15] PAULING, L.: Grundlagen der Chemie, S. 170; Verlag Chemie, Weinheim 1973.
[16] BORM, J.; HUTTNER, G.; ZSOLNAI, L.: Angew. Chem. **97** (1985) 1069; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **24** (1985) 1069.
[17] HUTTNER, G.; MOHR, G.; FRIEDRICH, P.; SCHMID, H. G.: J. Organomet. Chem. **160** (1978) 59.
[18] BORM, J.; ZSOLNAI, L.; HUTTNER, G.: Angew. Chem. **95** (1983) 1018; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **22** (1983) 977; Angew. Chem. Suppl. **1983**, 1477.
[19] a) KNOLL, K.; HUTTNER, G.; WASIUCIONEK, M.; ZSOLNAI, L.: Angew. Chem. **96** (1984) 708; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **23** (1984) 739; b) LAL DE, R.; VAHRENKAMP, H.: Z. Naturforsch. **41b** (1986) 273; c) ARIF, A. M.; COWLEY, A. H.; PAKULSKY, M.: J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 2553; d) WILLIAMS, G. D.; GEOFFROY, G. J.; WHITTLE, R. R.; RHEINGOLD, A. L.: J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 729; e) WEBER, L.; FREBEL, M.; BOESE, R.: New J. Chem. **13** (1989) 303.
[20] WEBER, L.; BUNGARDT, D.; BOESE, R.: Z. anorg. allg. Chem. **578** (1989) 205.
[21] EISCH, J. J.; KING, R. B.: Organomet. Synthesis **1** (1965) 122.
[22] EISCH, J. J.; KING, R. B.: Organomet. Synthesis **1** (1965) 124.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Januar 1991.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. L. WEBER, Fakultät f. Chemie, Anorg. Chemie d. Univ., Postfach 8640, W-4800 Bielefeld (Deutschland)