

**Darstellung, Reaktivität und Struktur  
von Mono- und Di-Manganiophosphonium-Salzen  
sowie Lewis-Säure-Base-Addukte von Ferraten  
mit metallorganischen Lewissäuren**

**Stefan Rudolph**

**2002**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Chemie und  
Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Darstellung, Reaktivität und Struktur**  
**von Mono- und Di-Manganiophosphonium-Salzen**  
**sowie Lewis-Säure-Base-Addukte von Ferraten**  
**mit metallorganischen Lewissäuren**

von

**Stefan Rudolph**

aus

Erding

**2002**

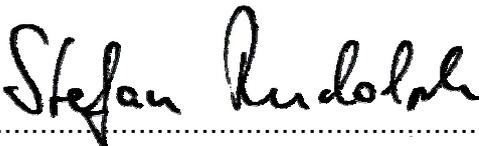
## Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von §13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29.1.1998 von Prof. Dr. I.-P. Lorenz betreut.

## Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt.

Freising, den 6.7.2002

A handwritten signature in black ink, reading "Stefan Rudolph". The signature is written in a cursive style. Below the signature is a horizontal dotted line.

Stefan Rudolph

Dissertation zur Beurteilung eingereicht: 8.7.2002

1. Berichterstatter: Prof. Dr. I.-P. Lorenz
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 9.8.2002

Alle Natur lehrt den Menschen.  
Alle Natur gebiert die Vernunft.  
Nichts im Universum ist unfruchtbar.

Hugo von St. Victor († 1141)

Meiner lieben Frau Beate

Die vorliegende Arbeit wurde am Department Chemie im Lehrbereich Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Leitung von Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz in der Zeit von Februar 1997 bis September 2001 durchgeführt.

### Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz für die Betreuung dieser Arbeit, seine Anregungen, seine Diskussionsbereitschaft, das sehr angenehme Arbeitsklima und die finanzielle Unterstützung.

Ferner gilt mein Dank folgenden Personen:

Dr. K. Polborn, Dr. H. Piotrowski und Dr. T. Seifert für die Durchführung der Einkristallstrukturanalysen,

P. Mayer und H. Hartl für die NMR-spektroskopischen Messungen.

G. Käser, S. Ullmann und H. Schulz für die Durchführung der Elementaranalysen.

E. Kiesewetter und G. Hanatschek für ihr großes Entgegenkommen bei der Anfertigung der IR-Spektren.

Dr. G. Fischer, D. Ewald, Dr. W. Spahl und R. Seidl für die Aufnahme der Massenspektren sowie

meinen Kollegen Dr. Stephan von Beckerath, Dr. Jan Geicke, Dr. Michael Limmert, Dr. Markus Maier, Dr. Rudolf Schneider, Dr. Carola Stoll und Dr. Roland Wilberger für die gute Zusammenarbeit, die wertvollen Diskussionen und das gute Arbeitsklima.

---

<b>A Einleitung</b> .....	1
<b>B Allgemeiner Teil</b> .....	6
1. Synthese und Reaktivität des Manganiophosphans	
{Cp'Mn(CO) <sub>2</sub> (NO)}PPh <sub>2</sub> ( <b>3</b> ) .....	6
1.1. Allgemeine Vorbemerkungen .....	6
1.2. P-H-funktionelle Manganiophosphonium-Salz	
[[Cp'Mn(CO) <sub>2</sub> (NO)}PPh <sub>2</sub> H] <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (X = BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ) ( <b>2a,b</b> ).....	8
1.2.1 Darstellung von <b>2a,b</b> .....	8
1.2.2. Deprotonierung von <b>2a,b</b> zum Manganiophosphan <b>3</b> .....	9
1.2.3 Methylierung von <b>3</b> zu [[Cp'Mn(CO)(NO)}PPh <sub>2</sub> Me]PF <sub>6</sub> ( <b>4</b> ) .....	10
1.2.4. Charakterisierung und Molekülstruktur von <b>4</b> .....	12
1.2.5. Deprotonierung von <b>4</b> zum Ylid [[Cp'Mn(CO)(NO)}PPh <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> ] <b>5</b> .....	14
1.3. Dimanganiophosphonium-Salz [[Cp'Mn(CO)(NO)} <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> ( <b>7</b> ).....	15
1.3.1. Darstellung und Eigenschaften von <b>7</b> .....	15
1.3.2. Molekülstruktur von <b>7</b> .....	17
1.4. Metallierung von <b>3</b> zu [[Cp'Mn(CO)(NO)}{CpFe(CO) <sub>2</sub> }PPh <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> ( <b>8</b> ).....	19
1.5 Spektroskopische Charakterisierung von <b>2a,b</b> , <b>3-5</b> , <b>7</b> und <b>8</b> .....	21

---

2. Nucleophile Additionen von metallorganischen Ferraten .....	23
2.1. Allgemeine Vorbemerkungen .....	23
2.2. Reaktion von $K_2[Fe(CO)_3PPh_3]$ mit $PPh_3AuCl$ zum triangularen $Au_2Fe$ -Cluster <b>9</b> .....	25
2.2.1. Synthese und Eigenschaften von <b>9</b> .....	25
2.2.2 Molekülstruktur von <b>9</b> .....	26
2.3. Reaktion von $H_2Fe(CO)_2(PPh_3)_2$ mit $PPh_3AuCl$ .....	28
2.3.2. Resultate und Diskussion .....	30
2.3.2 Molekülstruktur von <b>10</b> .....	31
2.4. Reaktion von $K_2Fe(CO)_3PPh_3$ mit $Ph_2SbCl$ zum Distiban-Komplex <i>trans</i> - $PPh_3(CO)_3FeSb_2Ph_4$ ( <b>13</b> ) .....	32
2.4.1. Allgemeine Vorbemerkungen .....	32
2.4.2. Synthese, Spektren und Eigenschaften .....	34
2.4.3. Molekülstruktur von <b>13</b> .....	37
2.5 Reaktion von $K_2[Fe(CO)_3PPh_3]$ mit $Me_3SbCl_2$ .....	39
2.5.1 Allgemeine Vorbemerkungen .....	39
2.5.2 Resultate und Diskussion .....	40
2.5.3 Molekülstruktur von <b>15</b> .....	41

---

2.6 Reaktion von $K_2[Fe(CO)_3PPh_3]$ mit $Ph_2AsBr$ .....	43
2.7. Reaktion von $K_2[Fe(CO)_3PPh_3]$ mit $Ph_2SnCl_2$ .....	44
2.7.1. Allgemeine Vorbemerkungen.....	44
2.7.2. Resultate und Diskussion .....	45
2.7.3 Molekülstruktur von <b>18</b> .....	48
2.8. Reaktion von $K_2[Fe(CO)_3(PPh_3)]$ mit <i>trans</i> - $Pt(PPh_3)_2Cl_2$ .....	52
2.8.1. Allgemeine Vorbemerkungen.....	52
2.8.2. Resultate und Diskussion .....	53
C Experimenteller Teil .....	56
1. Allgemeine Bemerkungen .....	56
1.1. Arbeitsmethodik .....	56
1.2. Analytische und spektroskopische Messungen.....	56
2. Ausgangsverbindungen.....	57
3. Darstellung der Mangan-Komplexe <b>2a, b, 4, 7</b> und <b>8</b> .....	58
3.1. $[(C_5H_4CH_3)Mn(CO)(NO)PPh_2H]BF_4$ ( <b>2a</b> ).....	58
3.2. $[(C_5H_4CH_3)Mn(CO)(NO)PPh_2H]PF_6$ ( <b>2b</b> ) .....	58
3.3. $[(C_5H_4CH_3)Mn(CO)(NO)PPh_2Me]PF_6$ ( <b>4</b> ) .....	59

---

3.3.1. MeI als Methylierungsmittel für <b>3</b> .....	59
3.3.2. CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> als Methylierungsmittel für <b>3</b> .....	59
3.4. $\{[(C_5H_4CH_3)Mn(CO)(NO)]_2PPh_2\}BF_4$ ( <b>7</b> ) .....	60
3.5. $\{[C_5H_4CH_3Mn(CO)(NO)]\{C_5H_5Fe(CO)_2\}PPh_2\}PF_6$ ( <b>8</b> ) .....	60
<b>4. Darstellung der Eisen-Komplexe <b>9, 10, 13, 15, 18</b> und <b>19</b></b> .....	<b>62</b>
4.1. $\overline{Fe(CO)_3PPh_3(AuPPh_3)_2}$ ( <b>9</b> ) .....	62
4.2. (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AuCl ( <b>10</b> ) .....	62
4.3. <i>trans</i> -Ph <sub>3</sub> P(CO) <sub>3</sub> FeSb <sub>2</sub> Ph <sub>4</sub> ( <b>13</b> ) .....	63
4.4. Ph <sub>3</sub> P(CO) <sub>3</sub> FeSbMe <sub>3</sub> ( <b>15</b> ) .....	63
4.5. Umsetzung von K <sub>2</sub> [Fe(CO) <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> ] mit Ph <sub>2</sub> AsBr .....	64
4.6. Umsetzung von K <sub>2</sub> [Fe(CO) <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> ] mit Ph <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> zu (Ph <sub>2</sub> ClSnOSnPh <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> ( <b>18</b> ) .....	64
4.7. $\overline{Fe(CO)_4\{Pt(PPh_3)Cl\}_2}$ ( <b>19</b> ) .....	64
<b>D Zusammenfassung</b> .....	<b>66</b>
<b>E Tabellenanhang</b> .....	<b>72</b>
<b>F Literaturverzeichnis</b> .....	<b>89</b>

---

**Abkürzungsverzeichnis**
**Formelabkürzungen:**

Bu	Butyl	Fp	CpFe(CO) <sub>2</sub>
Cp	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	M	Metall
Cp'	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$	Manganio	CpMn(CO)(NO)
DABCO	Diazabicyclooctadien	Me	Methyl-; CH <sub>3</sub>
DBU	1,4-Diaza- bicyclo[5.4.0]undec-7- en	Ph	Phenyl-; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Ferrio	CpFe(CO) <sub>2</sub>		

**Allgemeine Begriffe:**

ber.	berechnet	RT	Raumtemperatur
gef.	gefunden	Schmp.	Schmelzpunkt
i. Vak	im Vakuum	VE	Valenzelektronen
IR	Infrarot	Zers.	Zersetzung
NMR	Kernmagnetische Resonanz		

**NMR:**

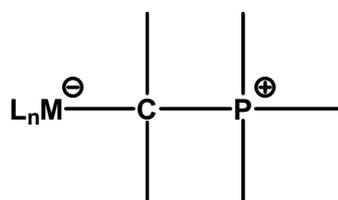
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
m	Multiplett

**IR:**

sst	sehr stark
st	stark
m	mittel
w	schwach

## A Einleitung

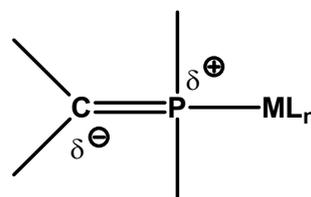
Von den Elementen der fünften Hauptgruppe des Periodensystems kommt dem Phosphor neben dem Stickstoff besondere Bedeutung zu. Phosphor kommt in der Natur wegen seiner großen Affinität zu Sauerstoff nur in Form von Derivaten der Phosphorsäure in der Litho- und Biosphäre vor. Neben den Phosphaten spielen Phosphorsäureester in der Biosphäre als Bestandteile lebender Organismen eine wichtige Rolle. In der Phosphorchemie sind die Phosphor-organischen Verbindungen von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Die von Wittig<sup>1</sup> entdeckte Reaktion der Phosphorylide ermöglicht eine gezielte Knüpfung von C=C-Bindungen und damit die Synthese zahlreicher Naturstoffe. Phosphor-Ylide spielen darüber hinaus eine bedeutende Rolle als neuartige Komponenten in metallorganischen Verbindungen<sup>1,2a-f</sup>. Es wird dabei zwischen zwei verschiedenen Ylid-Komplexen unterschieden. Während bei den C-kooordinierten Ylid-Komplexen der Alkyliden-Teil an 16-Valenzelektronen-Komplexfragmenten (M-C) gebunden ist, besitzen die organometallierten Phosphor-Ylide eine direkte Phosphor-Metall-Bindung zu 17-Valenzelektronen-Komplexfragmenten (M-P, vgl. Schema 1).



**Metall-Phosphor-Ylid-Komplex**

**C-Addition (2e-Donor)**

**ML<sub>n</sub> = 16VE**



**Metalliertes Phosphor-Ylid**

**P-Substitution (1e-Donor)**

**ML<sub>n</sub> = 17VE**

Schema 1

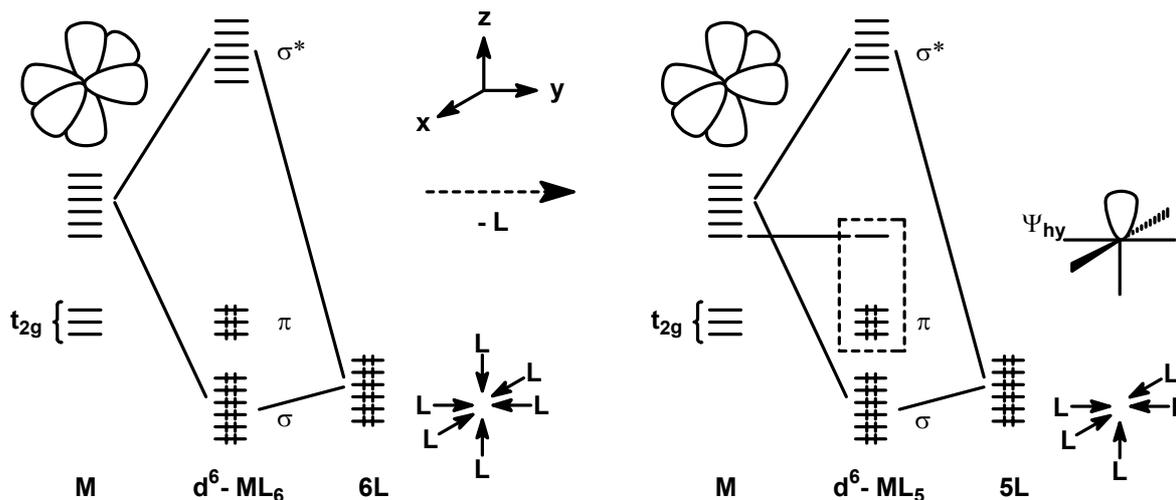
---

Metallo-Phosphor-Ylide wurden im eigenen Arbeitskreis erstmals synthetisiert<sup>3,4,5</sup>, und konnten tatsächlich als Wittig-analoge Reagentien eingesetzt werden<sup>5</sup>. Nach dem Isolobalprinzip<sup>6</sup> lassen sich auch andere phosphororganische Verbindungen mit 17-Valenzelektronen-Komplexfragmenten substituieren. Nachdem zuerst mit  $\text{CpFe}(\text{CO})_2$  Mono-, Di- und Triferriphosphonium-Salze hergestellt wurden<sup>5,7,8,9</sup>, konnten später die Untersuchungen auf das 17-Valenzelektronen-Komplexfragment  $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})$  ausgedehnt werden<sup>10</sup>. Setzt man  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NO})]^+$  mit funktionellen Phosphanen  $\text{PR}_2\text{R}'$  (z.B.  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{NHPH}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ;  $\text{R} = \text{R}' = \text{iPr}$ ) um, so erhält man durch CO-Substitution die entsprechenden Manganiophosphonium-Salze. Im ersten Teil der Arbeit werden die chemischen Eigenschaften des durch Deprotonierung von  $[\{\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\}\text{PPh}_2\text{H}]^+$  erstmals gewonnenen Manganiophosphans  $\{\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\}\text{PPh}_2$  in Bezug auf seine Lewis-Basen-Aktivität gegenüber verschiedenen Metall- und Element-organischen Lewis-Säuren untersucht.

Im zweiten Teil der Arbeit werden diese Untersuchungen auf stark reduzierte Ferrate ausgedehnt, mit dem Ziel mehrkernige Hetero-Metallkomplexe darzustellen.

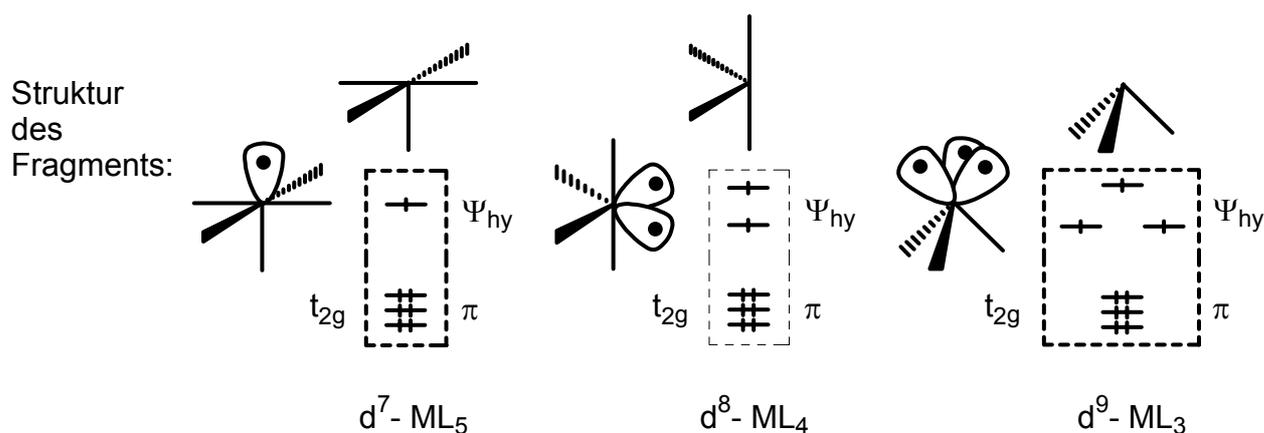
A. Werner (1866-1919), Pionier der Koordinationschemie, beschäftigte sich als erster mit mehrkernigen Metallkomplexen<sup>11</sup>. Direkte Metall-Metall-Bindungen lagen damals noch nicht vor, die Metalle wurden durch Brückenliganden verknüpft. In der modernen Komplexchemie spielen Metall-Metall-Bausteine eine wichtige Rolle beim Aufbau von Metallclustern. Als Clusterverbindungen bezeichnet man nach Cotton<sup>12</sup> Moleküle, in denen zwei oder mehr Metallatome neben Bindungen zu anderen Nichtmetallatomen miteinander Bindungen eingehen.

Auch hier stellt die Isolobalanalogie zur Veranschaulichung der Struktur- und Bindungsverhältnisse ein geeignetes Mittel dar. Sie stellt im Prinzip eine Molekülorbital-theoretische Erweiterung des Isoelektronie- und Isosterie-Konzepts dar (Schema 2).



Schema 2

Als Ausgangspunkt für die Herleitung der lokalen Eigenschaften von Organometallfragmenten dient das vereinfachte MO-Schema eines oktaedrischen Komplexes. Die Entfernung eines Liganden L verwandelt ein bindendes  $\sigma$ -MO des Komplexes  $ML_6$  in ein nichtbindendes Grenzorbinale  $\Psi_{hy}$  des Fragmentes  $ML_5$ . Durch Entfernung von zwei Liganden werden zwei neue Grenzorbinale  $\Psi_{hy}$  und bei Entfernung von drei Liganden werden drei neue Grenzorbinale  $\Psi_{hy}$  erzeugt (Schema 3).



Schema 3

Homodinucleare Komplexe ohne Brücke sind vor allem von Metallen in niedriger und mittlerer Oxidationsstufe bekannt. Zunächst kennt man zweikernige Carbonylmetall-Verbindungen wie  $[(CO)_5M-M(CO)_5]$  ( $M = Mn, Tc, Re^{13a-c}$ ) bzw.  $[(Me_3E)(OC)_4Ru-Ru(CO)_4(EMe)_3]$  ( $E = Si, Ge, Sn^{14a-c}$ ) oder die Cyclopentadienylmetall-Komplexe  $[CpM(CO)_n]_2$  ( $M = Cr, Mo, W, n = 2^{15a,b}, 3^{16a,b}$ ) bzw.  $[CpNiPEt_3]_2$ <sup>17</sup>. Ferner sind Zweikern-Komplexe mit Metall-Metall-Mehrfachbindung bekannt<sup>18</sup>. Wegen ihrer formalen Vierfachbindung wurden die homonuclearen Dirhenat-Ionen  $[X_4Re \equiv ReX_4]^{2-}$  ( $X = Cl, Br$ )<sup>19</sup> besonders ausführlich untersucht.

Das Konzept der „early-late“-Heterodimetall-Komplexe, die aus einem d-elektronenarmen und einem d-elektronenreichen Übergangsmetall-Komplex zusammengefügt werden, hat sich als besonders fruchtbar erwiesen, allerdings entstehen meistens Produkte, in denen die Metall-Metall-Bindung durch verbrückende Liganden zusätzlich stabilisiert wird. Deren chemische Eigenschaften hängen nicht nur entscheidend von der Art der miteinander

---

verbundenen Metalle ab, sondern in gleichem Maße von den jeweiligen Ligandensphären. Letztere bestimmen die formalen Oxidationsstufen der Metallzentren und damit bis zu einem gewissen Grad die Ladungsverteilung zwischen ihnen. Zwei benachbarte Metallzentren können im Prinzip gleichzeitig mit einem in die Ligandensphäre eintretenden Molekül wechselwirken. Polarisiert man die Metall-Metall-Bindung durch die Wahl unterschiedlicher Metalle oder Ligandengruppen, so wird diese Wechselwirkung mit einem angreifenden Liganden oder Substrat nicht mehr symmetrisch sein. Je größer der Unterschied zwischen den Komplexfragmenten und je größer damit die Polarität der Metall-Metall-Bindung, desto klarer unterscheidbar ist die Rolle der Metalle bei der Transformation des Substrats. Findet eine Beschleunigung der Umsetzung durch die gleichzeitige Beteiligung beider Metallzentren statt, spricht man auch häufig von einer *kooperativen* Wechselwirkung.

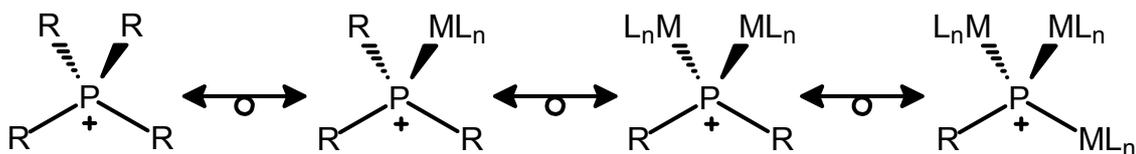
## B Allgemeiner Teil

### 1. Synthese und Reaktivität des Manganiophosphans



#### 1.1. Allgemeine Vorbemerkungen

In der eigenen Arbeitsgruppe wurden silylierte Phosphane  $\text{R}_n\text{P}(\text{SiMe}_3)_{3-n}$  ( $n=1-3$ ) mit  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  zu kationischen  $\text{PR}_2$ - bzw.  $\text{PH}$ -verbrückten Di- bzw. Tri Eisen-Komplexen des Typs  $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{P}(\text{Ph})\text{R}]\text{X}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{H}$ ) bzw.  $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_3\text{PH}]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) umgesetzt<sup>20</sup>. Der Isolobal-Analogie entsprechend können diese genauso gut als Di- und Triferriophosphonium-Salze aufgefaßt werden (vgl. Schema 4).



$\text{R} = 7\text{-Elektronen-Substituent}$   
 $\text{ML}_n = 17\text{-Elektronen-Komplexfragment}$

Schema 4

In diesem Zusammenhang interessiert, inwieweit die bisher auf den  $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ -Substituenten beschränkten Untersuchungen auf andere 17 VE-Komplexfragmente ausgedehnt werden können. Das  $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ -Fragment stellt wegen der beiden CO-Gruppen eine für 2e- und 4e-Donoren geeignete und leicht

---

zugängliche Verbindung dar. Während  $\text{CpMn(CO)}_3$  thermisch nur unter extremen Bedingungen Substitutionsreaktionen eingeht, ist das isoelektronische  $[\text{CpMn(CO)}_2(\text{NO})]^+$ -Kation wesentlich reaktiver. Der leichte Austausch der Carbonyl-Gruppen gegen andere Donatoren dürfte auf das starke Rückbindungsvermögen der Nitrosyl-Gruppe zurückzuführen sein, wodurch die Metall-Carbonyl-Bindungen geschwächt werden. Außerdem vermindert die positive Komplex-Ladung die Rückbindung vom Metall zu den Carbonyl-Gruppen. So wurde bereits eine Reihe von Reaktionen durchgeführt. Durch Umsetzung dieses Mangan-Salzes mit Natriumiodid läßt sich der optisch aktive und zu  $\text{CpFe(CO)}_2\text{Cl}$  isoelektronische Neutralkomplex  $\text{CpMn(CO)(NO)I}$  darstellen<sup>21</sup>. Mit Phosphanen läßt er sich unter Bildung von  $\text{CpMn(PR}_3\text{)(NO)I}$  weiter umsetzen<sup>22</sup>. Ebenso leicht läßt sich in  $[\text{CpMn(CO)}_2(\text{NO})]^+$  ein Phosphanligand anstelle eines CO-Liganden einbauen<sup>23,24</sup>.

Analog dieser direkten Phosphan-Einführung gewinnt man mit dem H-funktionellen Phosphan  $\text{PPh}_2\text{H}$  nach Deprotonierung verschiedene P-funktionelle Manganiophosphonium-Salze. Die Synthese von  $[\text{CpMn(CO)}_2(\text{NO})]\text{PF}_6$  gelang erstmals R.B. King<sup>25</sup>, dabei wurde  $\text{CpMn(CO)}_3$ , Natriumnitrit und HCl in siedendem Ethanol umgesetzt. Um das Salz besser abzutrennen, gab man noch Ammoniumhexafluorophosphat zur Reaktionsmischung dazu. 5 Jahre später konnte durch direkte Umsetzung von  $\text{CpMn(CO)}_3$  mit Nitroniumtetrafluoroborat das  $\text{BF}_4$ -Salz synthetisiert werden<sup>26</sup>. Mit deutlich besseren Ausbeuten gelang es N.G. Conelly<sup>27</sup>, das Komplex-Salz direkt aus Nitrosylhexafluorophosphat herzustellen, nachdem bereits ein Jahr vorher die analoge Pentamethyl-Verbindung auf gleiche Weise synthetisiert worden war. Im Folgenden wurde  $\text{CpMn(CO)}_3$  mit den leicht

---

zugänglichen Nitronium-Salzen  $[\text{NO}_2]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$ ) zu  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{BF}_4$  bzw.  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{PF}_6$  umgesetzt. Um eine zusätzliche Sonde im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu haben, wurde das monomethylierte Cyclopentadienyl-Derivat eingesetzt. Die Ausbeuten lagen jeweils bei ca. 80%.

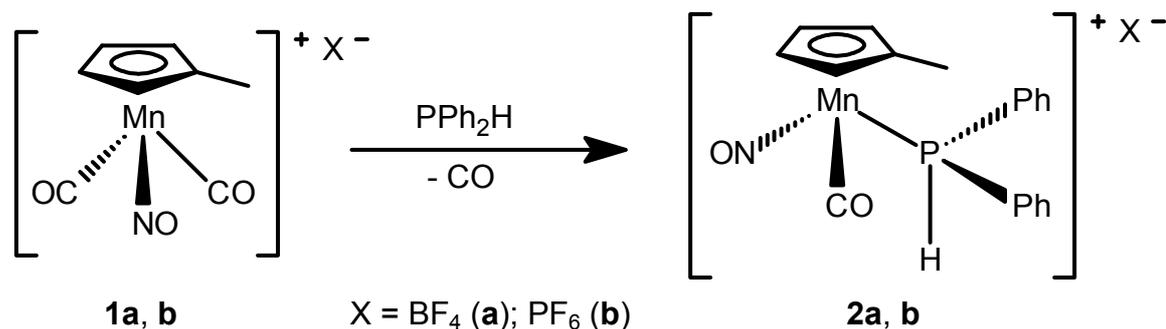
H. Brunner setzte erstmals  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NO})]^+$  mit neutralen Donoren wie Phosphanen ( $\text{PR}_3$ ,  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5, \text{OC}_6\text{H}_5, \text{OC}_2\text{H}_5$ ) und Arsanen ( $\text{AsR}_3$ ,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) um<sup>28</sup>, wobei monosubstituierte Produkte erhalten wurden. Bei der Umsetzung von  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NO})]^+$  (**1a,b**) mit dem H-funktionellen Phosphan  $\text{PPh}_2\text{H}$  werden die entsprechenden Mangankomplexe **2a,b** in relativ guten Ausbeuten erhalten<sup>10</sup> (Gleichung 1).

## 1.2. P-H-funktionelle Manganiophosphonium-Salze



### 1.2.1 Darstellung von 2a,b

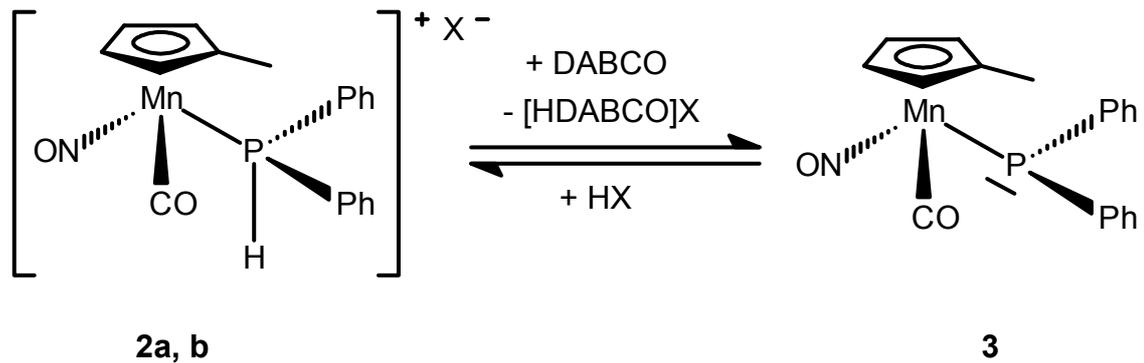
Die Reaktion lässt sich einfach durch äquimolare Zugabe von  $\text{PPh}_2\text{H}$  auf festes  $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})]^+\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$ ) (**1a,b**) durchführen (Gleichung 1). Durch Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  lässt sich das kristalline Produkt erhalten. Die rotbraunen Salze sind im festen Zustand luftstabil und unbegrenzt haltbar.



Gleichung 1

### 1.2.2. Deprotonierung von 2a,b zum Manganiophosphan 3

Die in Aceton mit rotbrauner Farbe gelösten Komplexe **2a,b** lassen sich gemäß Gleichung 2 mit DABCO zum Metallophosphan **3** deprotonieren. Sofort nach Zugabe der Base verändert sich die Farbe der Reaktionslösung nach tiefrot. Eine Reptonierung mit HX ist möglich und durch eine augenblickliche Farbänderung leicht zu erkennen. Im <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum verändert sich die chemische Verschiebung von 35 ppm (**2a,b**) nach 29.1 ppm (**3**). Eine Isolierung von **3** wurde zigmal versucht, führte aber zu keinem Erfolg. Zu viele nicht völlig auszuschließende Nebenreaktionen wie Reptonierung oder Oxidationen usw. führten stets zur sofortigen Zersetzung kurz vor einer Isolierung. Um die Bildung von **3** dennoch intermediär nachzuweisen, wurden die folgenden Umsetzungen als Eintopf-Reaktionen durchgeführt. Die protonierte Hilfsbase konnte dabei fast immer durch mehrmaliges langwieriges Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Pentan entfernt werden.

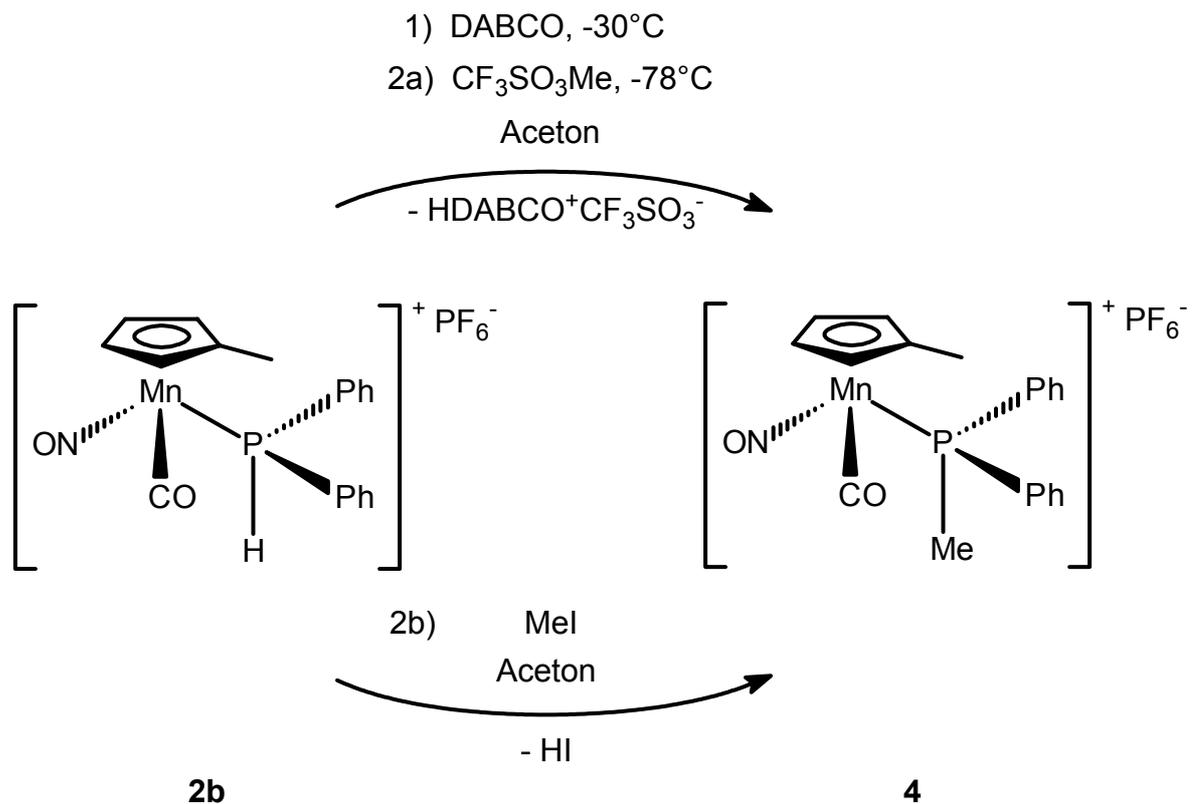


Gleichung 2

### 1.2.3 Methylierung von 3 zu $[\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\}\text{PPh}_2\text{Me}]\text{PF}_6$ (4)

Versuche, durch direkte Substitution mit  $\text{PPh}_2\text{Me}$  analog Gleichung 1 das entsprechende Methylphosphonium-Salz zu erhalten, schlugen fehl. Selbst bei Erhöhung der Reaktionstemperatur kommt es nicht zur gewünschten Substitution, stattdessen zersetzen sich die Ausgangsverbindungen **1a,b**. Schließlich wurde aber unter Verwendung der „Basenreaktion“ eine geeignete Methode gefunden, um anschließend mit entsprechenden Methylierungsreagenzien den gewünschten Komplex in guten Ausbeuten zu isolieren. Bei Verwendung von  $\text{MeI}$  erfolgt eine Verschiebung des Signals im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von 29.1 ppm nach 52.7 ppm, ein Bereich, der typisch für metallierte Posphonium-Salze ist und sich später durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Kap. 1.2.4) für das Methylierungsprodukt **4** bestätigte. Bei dieser Reaktion treten nach der Deprotonierung die beiden Anionen konkurrierend auf, so daß die Isolierung des Produktes zunächst Schwierigkeiten bereitete. Trotzdem wurden nach mehrmaligem Umkristallisieren

aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Pentan}$  Einkristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Methylierung mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$  brachte eine bessere Ausbeute (Gleichung 3). Das rotbraune Salz ist im festen Zustand luftstabil und unbegrenzt haltbar.



Gleichung 3

In diesem Zusammenhang ist es interessant zu erwähnen, daß kürzlich das erste mit einem Hauptgruppenmetall-Komplexfragment substituierte permetallierte Phosponium-Salz strukturanalytisch nachgewiesen werden konnte. Durch

---

einfache Reaktion von  $P(\text{SnMe}_3)_3$  mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SnMe}_3$  bildet sich nach Driess et al. das perstannylierte Phosponiumion,  $[\text{P}(\text{SnMe}_3)_4]\text{CF}_3\text{SO}_3^{29}$ .

#### 1.2.4. Charakterisierung und Molekülstruktur von **4**

Nach der Deprotonierung von **2b** mit DABCO bei  $-30^\circ\text{C}$  wurde das Reaktionsgemisch auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$  langsam hinzugegeben. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man eine Verschiebung von 35.6 ppm (**2b**) nach 51.4 ppm (**4**). Nach Einfrieren der Lösung in flüssigem Stickstoff und Überschichten mit n-Pentan konnten orange-braune Kristalle erhalten werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten. Sie zeigt, daß die Mangan- und Phosphoratome in verzerrter tetraedrischer Konfiguration vorliegen. Der Abstand von den  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Atomen zum Mangan variiert zwischen 2.121 Å (C6-Mn) und 2.169 Å (C2-Mn) und liegt damit im Bereich des H-funktionellen Manganiophosponium-Salzes  $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_2\text{H}^{10}$ . Auch bei **4** bewirkt die sterische Beanspruchung des  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Restes eine Aufweitung der Bindungswinkel zwischen den Phenylresten und Mangan (C8-P1-Mn1 bzw. C14-P1-Mn1) auf ca.  $116^\circ$ . Zugleich verringert sich der Winkel zwischen den beiden Phenylresten (C8-P1-C14) auf  $104.07(2)^\circ$ . Auffällig ist, daß sich die beiden P- $\text{C}_{\text{Ph}}$ -Bindungen nicht von der P- $\text{C}_{\text{Me}}$ -Bindung unterscheiden, da sämtliche P-C-Abstände, die zwischen 1.821 Å (Durchschnittswert P- $\text{C}_{\text{Ph}}$ ) und 1.824(3) Å (P- $\text{C}_{\text{Me}}$ ) liegen, praktisch gleich lang sind. Die Molekülstruktur von **4** zeigt Abbildung 1, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die vergleichenden spektroskopischen Daten zeigt Tabelle 3.

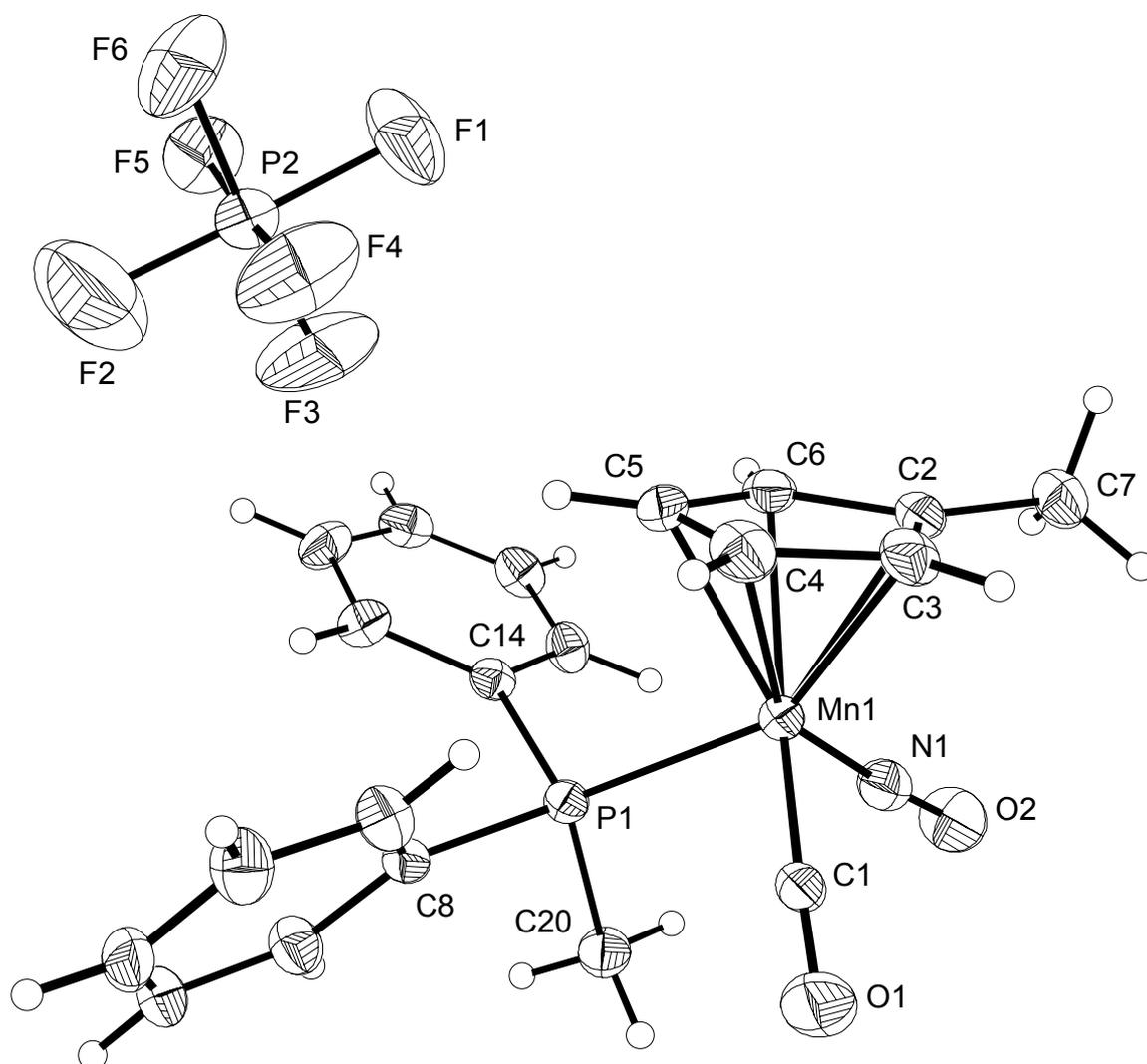
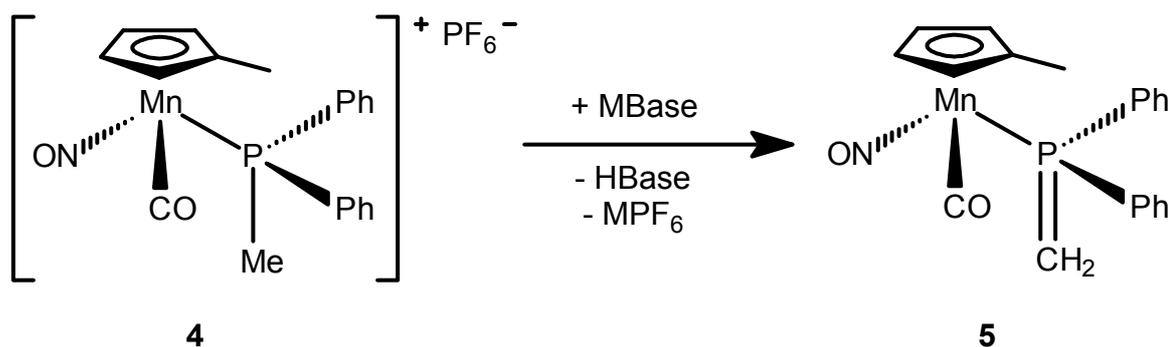


Abbildung 1. Molekülstruktur von 4

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **4**

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Mn(1)-P(1)	2.296(2)	C(20)-P(1)-Mn(1)	110.97(1)
Mn(1)-N(1)	1.705(7)	C(8)-P(1)-Mn(1)	116.96(1)
Mn(1)-C(1)	1.762(7)	C(14)-P(1)-Mn(1)	115.09(1)
P(1)-C(8)	1.823(7)	C(8)-P(1)-C(14)	104.07(2)
P(1)-C(14)	1.819(6)	N(1)-Mn(1)-P(1)	93.19(1)
P(1)-C(20)	1.824(7)	C(1)-Mn(1)-P(1)	91.81(1)
Mn(1)-C(2)	2.169(6)	N(1)-Mn(1)-C(1)	96.2(2)
Mn(1)-C(3)	2.126(7)	C(3)-C(2)-C(6)	105.4(6)
Mn(1)-C(4)	2.148(7)	C(2)-C(3)-C(4)	109.4(7)
Mn(1)-C(5)	2.140(7)	C(5)-C(4)-C(3)	107.1(7)
Mn(1)-C(6)	2.121(6)	C(6)-C(5)-C(4)	109.0(7)
		C(5)-C(6)-C(2)	109.0(7)

1.2.5. Deprotonierung von **4** zum Ylid  $[\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\}\text{PPh}_2=\text{CH}_2]$  (**5**)

Gleichung 4

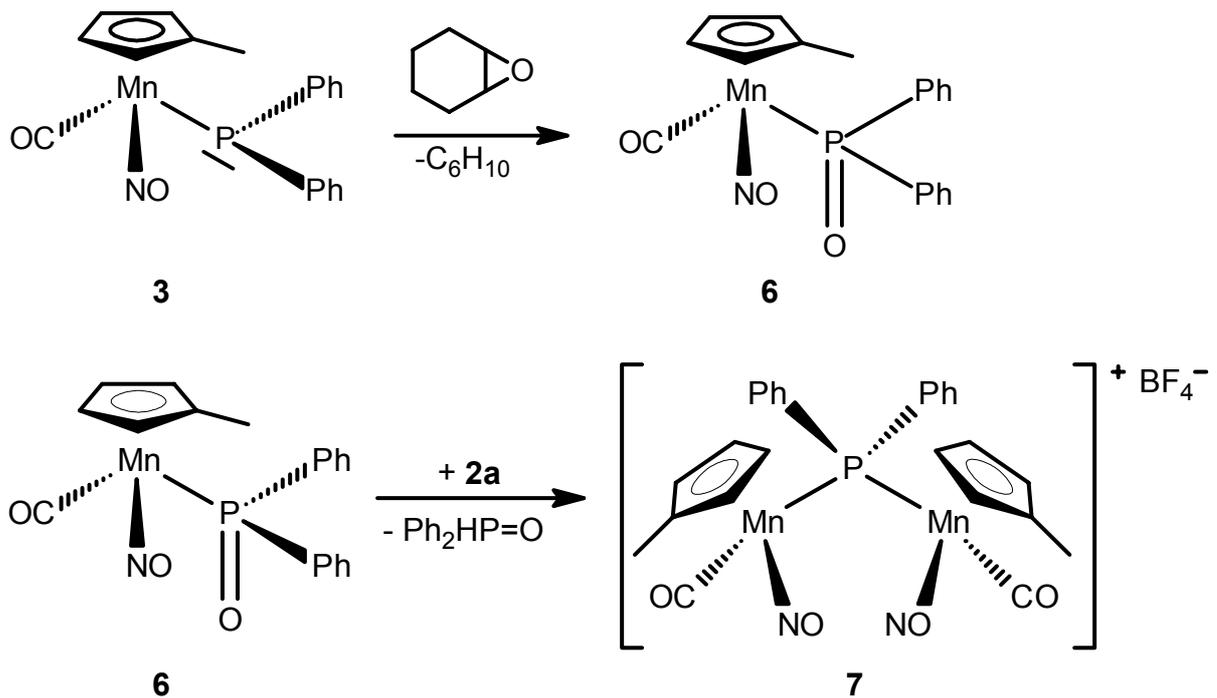
---

Die Deprotonierung der Methylgruppe von **4** zum Alkyldenphosphoran **5** wurde mit den Basen  $\text{LiN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ ,  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{BuLi}$  durchgeführt. Sofort nach Zugabe der Basen verfärbt sich die Lösung von rot-orange nach dunkelbraun. Nach allen drei Umsetzungen zeigt die Lösung eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von 47.6 ppm. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren tritt das Signal der Methylenprotonen bei 5.74 ppm auf. Nach Abzug des Lösungsmittels bleibt eine ölige rotbraune, in Aceton lösliche Substanz übrig, die sich an der Luft nach einiger Zeit dunkel färbt: Die IR-spektroskopischen Daten von **5** zeigt Tabelle 3.

### 1.3. Dimanganiophosphonium-Salz $[\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\}_2\text{PPh}_2]\text{BF}_4$ (**7**)

#### 1.3.1. Darstellung und Eigenschaften von **7**

Nach der Methylierung des Manganiophosphans **3** interessierte natürlich auch dessen mögliche Oxidation am Phosphor-Zentrum, unter Bildung des Manganiooxophosphorans **6**. Als Oxidationsmittel für **3** wurde Epoxycyclohexan eingesetzt. Überraschenderweise bleibt die Reaktion nicht beim gewünschten Metallooxophosphoran **6** stehen. Unter Abspaltung von  $\text{Ph}_2\text{PO}^-$ , das noch das vorhandene Edukt **2a** zum Manganiophosphan **3** deprotoniert und das Phosphanoxid  $\text{Ph}_2\text{HPO}$  liefert, greift das verbliebene Komplexfragment  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})^+$  elektrophil am freien Elektronenpaar von **3** unter Bildung des Dimanganiophosphonium-Salzes **7** an (Gleichung 5). Die Bildung von  $\text{Ph}_2\text{HPO}$  in der Reaktionslösung konnte spektroskopisch bestätigt werden.



Gleichung 5

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung liegt das Signal des Phosphanoxides bei 35.5 ppm. Im Gegensatz zur Silylmethode, bei der die Spaltung der Si-P-Bindung eine direkte Phosphanylierung des Komplexfragments über die Zwischenstufe eines Ferriophosphans<sup>20</sup> bewirkt, wird hier über die Zwischenstufe des instabilen Manganoioxophosphorans **6** das Phosphonium-Salz **7** erhalten. Nach Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan konnten orange-rote Kristalle isoliert werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen (Abbildung 2).

---

### 1.3.2. Molekülstruktur von 7

Der Komplex **7** weist wie erwartet identische Struktureigenschaften zum im eigenen Arbeitskreis dargestellten isolobalen Komplex  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{PPh}_2]\text{I}^{30}$  auf (die vergleichbaren Winkel im Komplex  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{PPh}_2]\text{I}$  sind jeweils in Klammern hinzugefügt): Das pseudotetraedrische Phosphoratom ist über zwei gleich lange Bindungen von 2.357(17) Å (2.30 Å) an die beiden Manganatome gebunden, die Bindungslänge zu den Phenylgruppen (P-C17 bzw. P-C23) beträgt jeweils 1.837(5) Å (1.83 Å). Die Bindungsabstände der CO-, NO- bzw. Cp-Liganden an die Manganzentren beider Molekülhälften sind innerhalb der Fehlergrenze praktisch gleich lang; auch die analogen Bindungswinkel innerhalb der P-ständigen Komplexfragmente entsprechen sich. Die pseudotetraedrischen Bindungswinkel am Phosphor sind verzerrt; von den beiden Manganzentren ausgehend betragen die Winkel zu den Phenylgruppen jeweils ca. 106° (104°) (Mn1-P1-C23 und Mn2-P1-C17) bzw. 111° (112°) (Mn1-P1-C17 und Mn2-P1-C23). Der Winkel C17-P1-C23 wird auf 102° (103°) verkleinert, während der Winkel zwischen den beiden Manganzentren Mn1-P1-Mn2 auf 119° (120°) aufgeweitet wird.

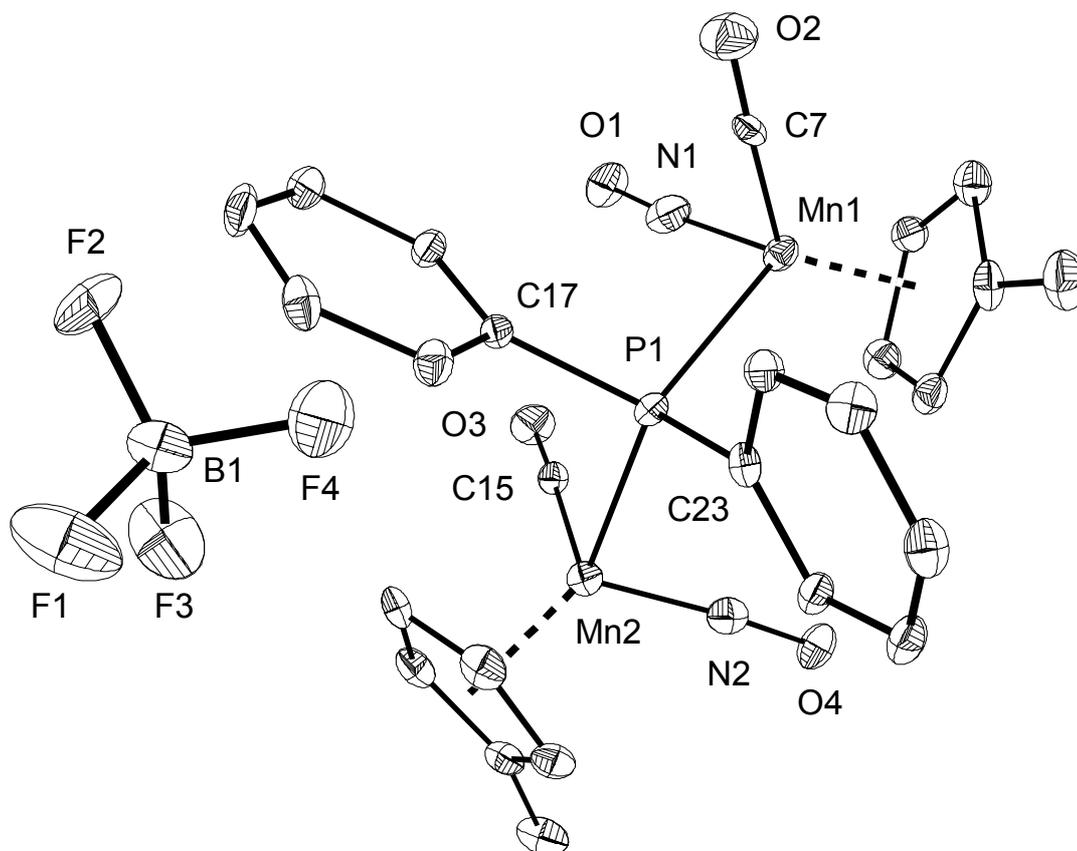


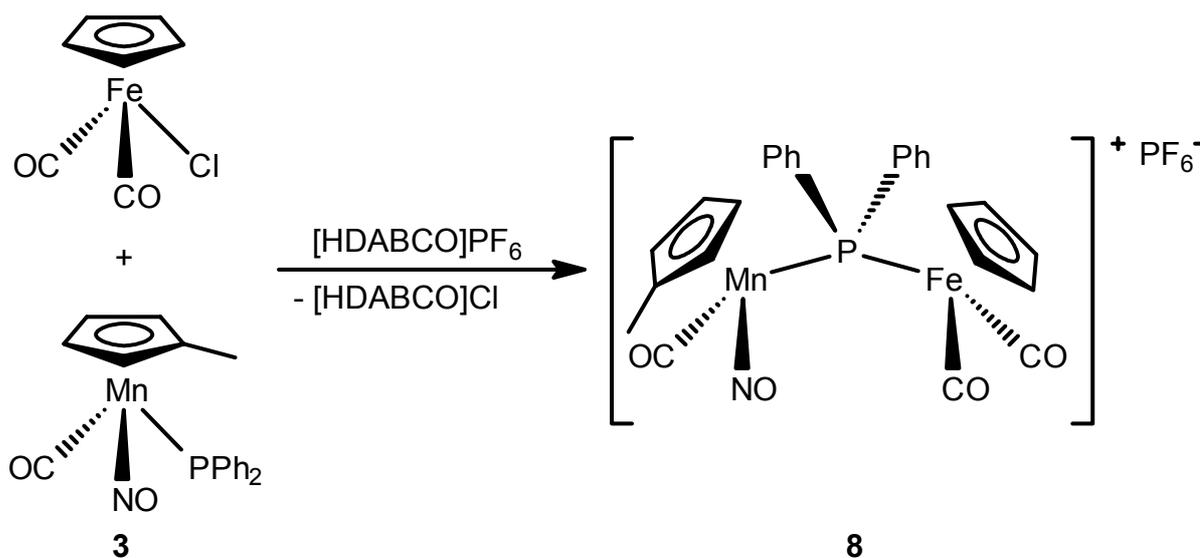
Abbildung 2. Molekülstruktur von 7 (H-Atome nicht abgebildet)

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 7

Atome	Abstand	Atome	Winkel
P(1)-Mn(1)	2.360(17)	Mn(1)-P(1)-Mn(2)	118.63(6)
P(1)-Mn(2)	2.354(18)	Mn(1)-P(1)-C(17)	109.76(18)
P(1)-C(17)	1.838(5)	Mn(1)-P(1)-C(23)	106.00(18)
P(1)-C(23)	1.835(5)	Mn(2)-P(1)-C(17)	106.90(19)
Mn(1)-N(1)	1.727(6)	Mn(2)-P(1)-C(23)	112.35(19)
Mn(1)-C(7)	1.746(6)	C(17)-P(1)-C(23)	101.9(2)
Mn(2)-N(2)	1.718(5)	N(1)-Mn(1)-P(1)	97.18(18)
Mn(2)-C(15)	1.767(5)	C(7)-Mn(1)-P(1)	91.35(17)
		N(1)-Mn(1)-C(7)	97.6(2)

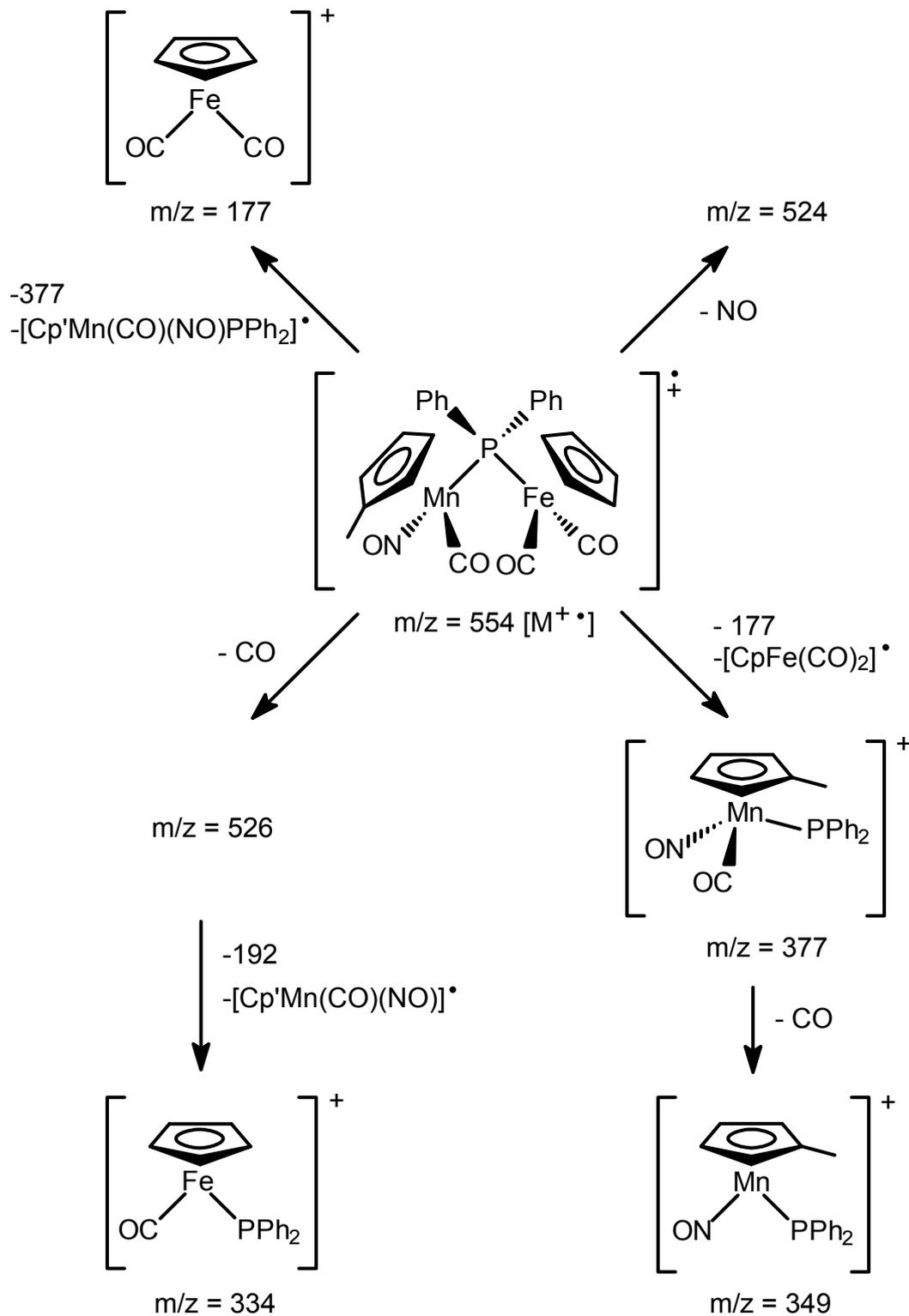
#### 1.4. Metallierung von **3** zu $[\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\}\{\text{Cp}\text{Fe}(\text{CO})_2\}\text{PPh}_2]\text{PF}_6$ (**8**)

Bei der Silylmethode spielt neben der Eliminierung von stabilem Chlorsilan die elektrophile Eigenschaft von  $\text{FpCl}$  eine große Rolle, die den nucleophilen Angriff des intermediären Ferriophosphans ermöglicht. Wegen der in den vorstehenden Kapiteln beschriebenen Methylierung und Oxidation von **3** interessierte auch die mögliche Reaktion von **3** mit der Lewisäure  $\text{FpCl}$  unter Bildung eines heterodimetallischen Ferrio-Manganiophosphonium-Salzes. Dazu wurde nach der Deprotonierung von **2b** zu **3** zur Reaktionslösung sofort  $\text{FpCl}$  hinzugegeben (Gleichung 6).



Gleichung 6

Tatsächlich wurden im Massenspektrum des Produktes charakteristische Fragmente von **8** gefunden (Schema 5). Das Umkristallisieren ergab ein dunkelbraunes Pulver; die spektroskopischen Daten von **8** zeigt Tabelle 3.

Schema 5. Fragmentierungsmuster im Massenspektrum von **8**

## 1.5 Spektroskopische Charakterisierung von 2a,b, 3-5, 7 und 8

Tabelle 3. Charakteristische IR- und NMR-Daten der Komplexe 2a,b, 3-5, 7 und 8

	IR (KBr)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	NMR (Aceton- $d_6$ )	
	$\nu(\text{CO/NO}) [\text{cm}^{-1}]$		$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
<b>2a</b>	2033 sst	35.1 d $^1J_{\text{PH}}=411 \text{ Hz}$	7.61-7.83 m, Ph (10H) 5.72 m, Cp (4H) <sup>a</sup>	95.3 (Cp)
	1784 sst			21.1 (Me-Cp)
	1437 st (C=C)			128 (Ph)
				208 (CO)
<b>2b</b>	2045 sst	35.6 d $^1J_{\text{PH}}=387 \text{ Hz}$	7.63-7.83 m, Ph (10H) 5.59-5.82 m, Cp (4H) <sup>a</sup>	94.8 (Cp)
	1770 m			21.1 (Me-Cp)
	1435 st (C=C)			128 (Ph)
				208 (CO)
<b>3</b>	3107 w (C-H)	29.1 s	7.20-7.55 m, Ph (10H) 5.03 s, Cp (4H) <sup>a</sup>	-
	3051 w (C-H)			
	2010 m			
	1762 sst			
	1436 m (C=C)			
<b>4</b>	2025 sst	51.4s	7.62-7.83 m, Ph (10H) 5.59-5.82 m, Cp (4H) 2.55 s, Cp-CH <sub>3</sub> (3H) 2.12 s, P-CH <sub>3</sub> (3H)	95.8 (Cp)
	1790 sst			21.0 (Me-Cp)
	1783 sst			127 (Ph)
	1438 st (C=C)			36.5 (CH <sub>3</sub> )
				208 (CO)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

<b>5</b>	1926 sst <sup>b</sup>			
	1857 sst <sup>b</sup>	47.6 d	5.74 s, CH <sub>2</sub> (2H)	
	1683 <sup>b</sup>	<sup>2</sup> J <sub>PH</sub> =35 ppm	5.11 m, Cp (4H) <sup>a</sup>	-
	1435 <sup>b</sup> (C=C)			
<b>7</b>	2028 sst			94.0 (Cp)
	2013 sst		7.27-7.63 m, Ph (10H)	21.0 (Me-Cp)
	1794 st	74.5 s	5.36 s, Cp (4H)	127 (Ph)
	1770 sst		2.54 s, Cp-CH <sub>3</sub> (3H)	210 (CO)
	1461 st (C=C)			
<b>8</b>	2045 sst		7.54-7.75 m, Ph (10H)	94.5 (Cp-Mn)
	2028 sst		5.61 s, Cp-Mn (4H)	21.0 (Me-Cp)
	1998 sst	57.5 s	5.18 s, Cp-Fe (5H)	88.6 (Cp-Fe)
	1769 sst		2.59 s, Cp-CH <sub>3</sub> (3H)	126-129 (Ph)
	1435 st (C=C)			212, 210(CO)

<sup>a</sup> Cp-CH<sub>3</sub> unter Aceton d<sub>6</sub>-Signal; <sup>b</sup> IR in Substanz

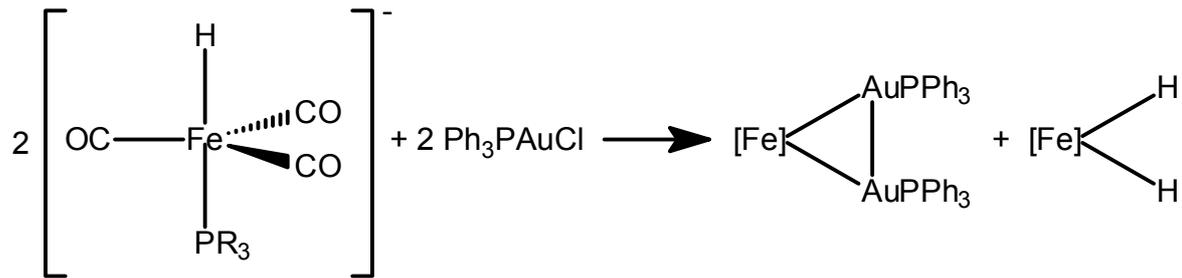
---

## 2. Nucleophile Additionen von metallorganischen Ferraten

### 2.1. Allgemeine Vorbemerkungen

Während unter den nucleophilen Eisen-Komplexen das Reaktionsverhalten von z.B. NaFp bereits hinreichend gut beschrieben wurde, ist über die bifunktionellen phosphanhaltigen Anionen  $[(\text{CO})_3\text{LFe}]^{2-}$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P(OPh)}_3$ ) kaum etwas bekannt. Lindner et al. nutzten diese Ferrate zur gezielten Darstellung von Ferracycloalkanen über nucleophile Eliminierungs-Cycloadditionen mit Bistriflaten. Uns interessierte, ob sich diese Reaktion auch auf elektrophile metallorganische Reste übertragen lässt. In Frage kommen dabei v.a. Halogeno-Komplexe, die sich unter MCl-Abspaltung ( $\text{M} = \text{Alkalimetall}$ ) an das Ferrat-Dianion elektrophil addieren lassen sollten. Das im Anion in stark reduzierter Form vorliegende Eisen geht dabei in eine höhere und damit stabilere Oxidationsstufe über.

Stone et al. verwendeten 1982 erstmals mit  $[(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cr}(\text{CO})_5]$  Übergangsmetallhydride der 6. Nebengruppe zur Darstellung von  $[(\text{Ph}_3\text{PAu})(\mu\text{-H})\text{Cr}(\text{CO})_5]^{31}$ . Während  $\eta^2$ -Digold-Komplexe von Metallen der 6. Nebengruppe noch nicht isoliert werden konnten, sind  $\eta^2$ -Digold-Komplexe der 8. Nebengruppe schon seit langem bekannt und werden als metallorganische Analoga der gut charakterisierten  $\text{H}_2\text{M}(\text{CO})_4$ -Komplexe ( $\text{M} = \text{Fe}^{32,33}, \text{Ru}^{34}, \text{Os}^{35}$ ) beschrieben. Arndt et al. wollten  $\text{trans-HFe}(\text{CO})_3\text{PR}_3^-$  ( $\text{R} = \text{OMe}, \text{OEt}, \text{OPh}, \text{Me}, \text{Ph}$ ) mit  $\text{PPh}_3\text{AuCl}$  zu dem Stone-analogen Monohydrido-Komplex  $(\text{H})(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Fe}(\text{CO})_4$  umsetzen<sup>36</sup>. Dies gelang jedoch nicht, da sich nebeneinander die  $\eta^2\text{-H}_2$ - und  $\eta^2\text{-Au}_2$ -Heterometallkomplexe bildeten. Als Nebenprodukt wird  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PR}_3$  gebildet (Schema 6).



Schema 6. Literaturbekannte Umsetzung von  $\text{H}(\text{CO})_3\text{FePPh}_3^-$  mit  $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$

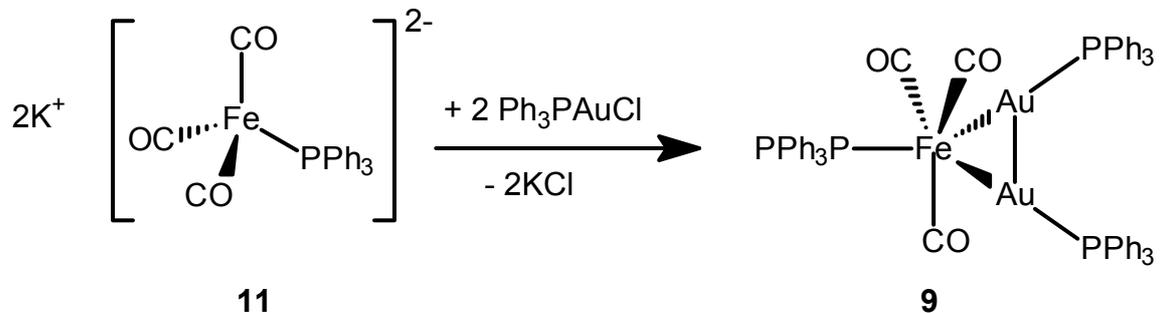


Schmidbaur et al. untersuchten die Wechselwirkung zwischen Gold(I)-Zentren anhand von phosphinosubstituierten Yliden<sup>37</sup>. Demnach tritt die schwache Bindungsbeziehung der Goldatome untereinander senkrecht zur Hauptachse der linear zweifach koordinierten Struktureinheiten Fe-Au-P auf und führt zur intramolekularen Paarbildung der Goldatome. Hierbei treten typische Bindungsabstände von teilweise unter 3.0 Å auf. Im Komplex beträgt der Gold-Gold-Abstand 2.8914(7) Å. Die zugrundeliegende  $5d^{10}$ - $5d^{10}$ -Wechselwirkung geht auf eine Einbeziehung der  $6s^2$ -Zustände zurück<sup>38</sup>, deren Energieabstand durch relativistische Effekte stark verringert ist<sup>39,40</sup>. Schon beim Nachbarlement Quecksilber sind diese Einflüsse weniger ausgeprägt, so daß das Phänomen seltener auftritt<sup>41</sup>.

## 2.2. Reaktion von $K_2[Fe(CO)_3PPh_3]$ mit $PPh_3AuCl$ zum triangularen $Au_2Fe$ -Cluster **9**

### 2.2.1. Synthese und Eigenschaften von **9**

Die folgenden Untersuchungen zielten darauf ab, ob unter Umgehung des Hydridometall-Komplexes eine direkte Aurierung von Eisen möglich ist. Tatsächlich konnte der  $Au_2Fe$ -Cluster **9** in guten Ausbeuten erhalten werden (Gleichung 7):



Gleichung 7

Gibt man die doppelt molare Menge an  $PPh_3AuCl$  zu in THF suspendiertem  $K_2[Fe(CO)_3PPh_3]$ , so ist sofort eine Reaktion zu beobachten, bei der sich die orangebraune Farbe aufhellt. Nach 48 h bildet sich ein dunkler Niederschlag, der nach Abfiltrieren und mehrmaligem Waschen in THF farblos wird und die Bildung von KCl anzeigt.

Aus der gelbgrünen Lösung wird durch Einengen bis zur Trockene der Dreikern-Cluster **9** gewonnen. Als Nebenprodukt tritt gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der

Reaktionslösung der Diphosphan-Komplex  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  ( $\delta = 82.9$  ppm in  $\text{CDCl}_3$ ) auf. Die spektroskopischen Daten von **9** sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal des am Gold gebundenen Phosphors bei 39.8 ppm ist auffallend breit, was auf inter- bzw. intramolekulare Austauschreaktionen in Lösung zurückzuführen ist. Solche Phänomene wurden bereits bei anderen Phosphan-Komplexen von Gold(I) gefunden<sup>42</sup>.

Tabelle 4. Spektroskopische Daten von **9**

IR $\nu(\text{CO})^{\text{a}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	NMR (Aceton- $\text{d}_6$ )		
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^{\text{b}}$	$^1\text{H}^{\text{b}}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
1843 sst	82.0 ppm (Fe-P)	7.24 – 7.59 ppm (Ph)	124-132 (Ph)
1920 st	39.8 ppm (Au-P)		209 (CO)

a) in KBr, b) in  $\text{CDCl}_3$

### 2.2.2 Molekülstruktur von **9**

Die gelbgrüne Lösung wird bis zur Trockene eingengt, der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und die Lösung mit n-Hexan überschichtet. Bereits nach sehr kurzer Zeit (ca. 10 min) fallen gelbe Kristalle aus, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die eigenen Ergebnisse bestätigten den zum in der Literatur beschriebenen Komplex  $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PR}_3$  (R = OEt)<sup>36</sup> analogen Aufbau, bei dem die beiden Goldatome side-on an das Eisen gebunden sind (Abbildung 3). Im Vergleich zum in der Literatur diskutierten Komplex<sup>36</sup> liegt **9**

als stärker verzerrter Oktaeder vor, was auf die sperrigeren Phenylgruppen zurückzuführen ist. So beträgt in **9** der Bindungswinkel (P1-Fe1-Au1)  $169.39(5)^\circ$  (R = OEt:  $176.4^\circ$ ). Au1 liegt in axialer und Au2 in äquatorialer Position; der Winkel P1-Fe1-Au2 beträgt lediglich  $120.47(5)^\circ$ . Somit weist der Komplex cis-mer Konfiguration auf. Daraus resultiert auch eine unterschiedliche Länge der beiden Eisen-Gold-Bindungen: mit  $2.523(9)$  Å ist die Bindungslänge Fe1-Au1 etwas kürzer als die von Fe1-Au2 ( $2.545(9)$  Å). In Tabelle 5 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **9** aufgeführt.

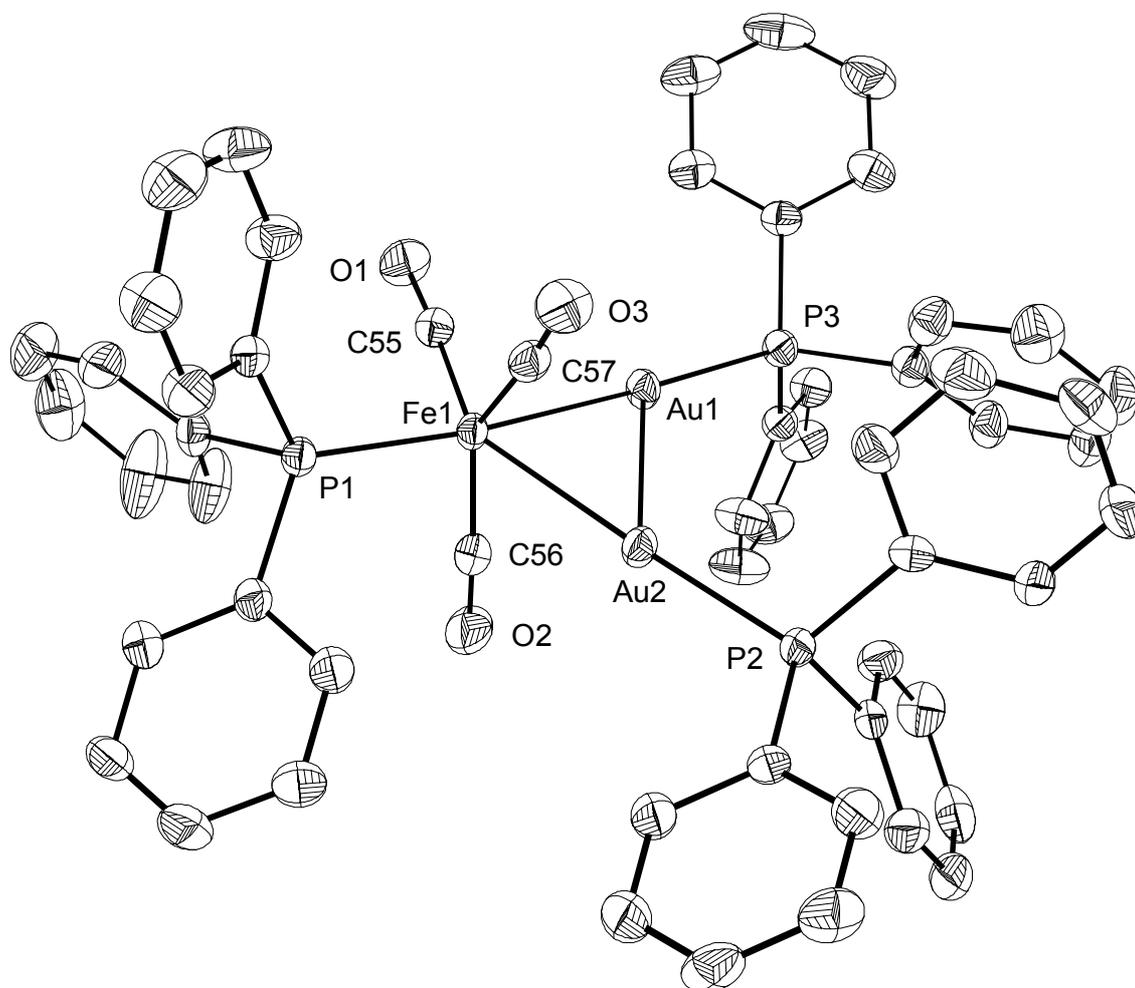


Abbildung 3. Molekülstruktur von **9** (H-Atome nicht abgebildet)

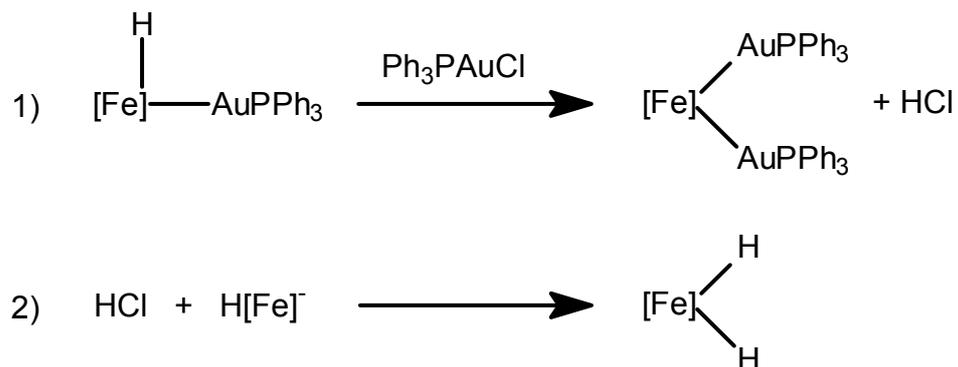
Tabelle 5. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **9**

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Au(1)-Fe(1)	2.523(9)	Fe(1)-Au(1)-Au(2)	55.58(2)
Au(1)-Au(2)	2.891(7)	Fe(1)-Au(2)-Au(1)	54.85(2)
Au(2)-Fe(1)	2.545(9)	Au(1)-Fe(1)-Au(2)	69.57(3)
Au(1)-P(3)	2.277(2)	P(1)-Fe(1)-Au(1)	169.39(5)
Au(2)-P(2)	2.273(2)	P(1)-Fe(1)-Au(2)	120.47(5)
Fe(1)-P(1)	2.188(2)	P(3)-Au(1)-Fe(1)	177.06(4)
		P(2)-Au(2)-Fe(1)	176.33(4)

### 2.3. Reaktion von $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ mit $\text{PPh}_3\text{AuCl}$

#### 2.3.1. Allgemeine Vorbemerkungen

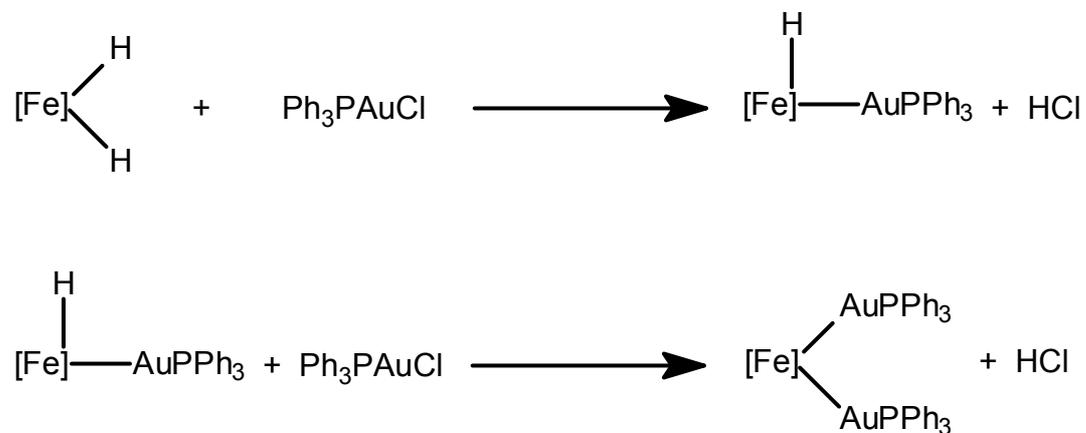
Nachdem bei obiger Reaktion eine cisoide Konfiguration des  $(\text{AuPPh}_3)_2$ -Liganden resultierte, wurde untersucht, ob sich zwei Goldliganden  $\text{AuPPh}_3$  auch in trans-Position am Eisen anlagern lassen. Als Ausgangsverbindung wurde  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  gewählt, nachdem Arndt et al. das Monohydrido-Salz eingesetzt haben und eine zweistufige Reaktion zum Dihydrido-Komplex postulierten (Schema 7):



Schema 7

Bei Umkehrung der Reaktion sollte sich aus dem Dihydrido-Komplex unter HCl-Abspaltung, möglicherweise unter Basezusatz, der gewünschte Komplex bilden

(Schema 8):



Schema 8

---

### 2.3.2. Resultate und Diskussion

Die Reaktion wurde in THF durchgeführt. Die anfangs braune Lösung färbte sich nach einiger Zeit grünbraun. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein dunkelgrüner Feststoff zurück. Dieser wurde in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit n-Pentan überschichtet. Es bildeten sich nach 24 h gelbe Kristalle, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten. Diese ergab, daß sich Chlorobis(triphenylphosphan)gold(I)  $(\text{PPh}_3)_2\text{AuCl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**10**) gebildet hat; die Molekülstruktur ist in Abbildung 4 wiedergegeben. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Kristalle von **10** sieht man ein breites Signal bei 28.1 ppm (in  $\text{CDCl}_3$ ). Vom verbliebenen Rückstand wurde ebenfalls ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Hier sieht man neben dem Signal von **10** ein breites Signal bei 32.6 ppm (in  $\text{CDCl}_3$ ), das vom Edukt  $\text{PPh}_3\text{AuCl}$  stammt. Im Massenspektrum dieses Rückstandes treten die Fragmente  $\text{Au}(\text{PPh}_3)_2^{+}$  ( $m/z = 721$ ) und  $\text{Ph}_3\text{PAu}^{+}$  ( $m/z = 459$ ) als Hauptfragmente auf. Daneben zeigt das IR-Spektrum zwei charakteristische CO-Absorptionsbanden bei  $1877\text{ cm}^{-1}$  und  $1885\text{ cm}^{-1}$ , die dem Eisen-tricarbonyl-diphosphan-Komplex zugeordnet werden können; im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum tritt das Signal bei 82.9 ppm auf.

Der Goldkomplex **10** wurde 1966 zum ersten Mal von zwei Arbeitsgruppen unabhängig voneinander beschrieben<sup>43,44</sup>, die aber unterschiedliche Strukturen vorschlugen. Nachdem Meyer und Allred 1968 ein zweifach koordiniertes Gold(I)-Kation postulierten<sup>45</sup>, konnten Baenziger et al. die Struktur anhand einer Röntgenstrukturanalyse lösen, wonach der Komplex als Semibenzolat

---

$((\text{PPh}_3)_2\text{AuCl} \times \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6)$  vorliegt<sup>46</sup>. Aus ihr geht hervor, daß das Goldatom trigonal planar koordiniert ist. Studien zur  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie von Goldphosphan-Komplexen in Lösung als auch im Festkörper wurden zu Beginn der 90er Jahre von verschiedenen Arbeitsgruppen durchgeführt<sup>47,48</sup>.

### 2.3.2 Molekülstruktur von **10**

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **10** bestätigte die von Baenziger gefundene Struktur. Das Goldatom ist trotz einiger Abweichung vom  $120^\circ$ -Winkel trigonal-planar koordiniert. In Tabelle 6 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

Tabelle 6. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) von **10**

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Au(1)-P(1)	2.314(2)	P(1)-Au(1)-P(2)	135.53(6)
Au(1)-P(2)	2.330(2)	P(1)-Au(1)-Cl(1)	115.36(6)
Au(1)-Cl(1)	2.534(2)	P(2)-Au(1)-Cl(1)	108.97(6)

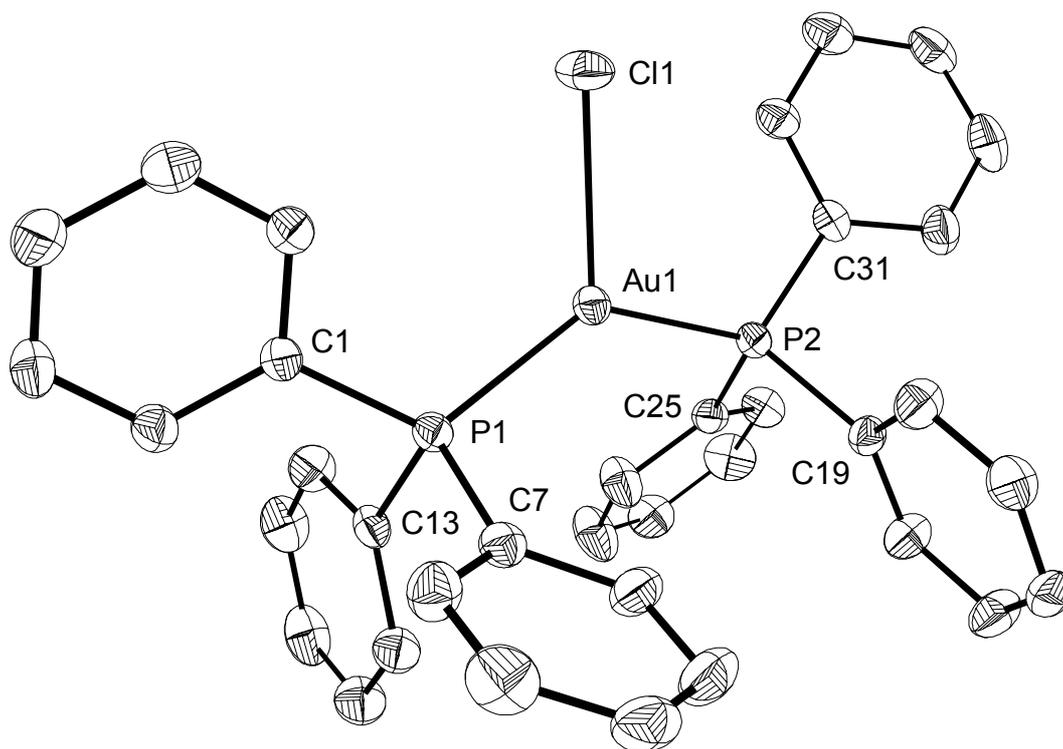


Abbildung 4. Molekülstruktur von **10** (H-Atome nicht abgebildet)

## 2.4. Reaktion von $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ mit $\text{Ph}_2\text{SbCl}$ zum Distiban-Komplex *trans*- $\text{PPh}_3(\text{CO})_3\text{FeSb}_2\text{Ph}_4$ (**13**)

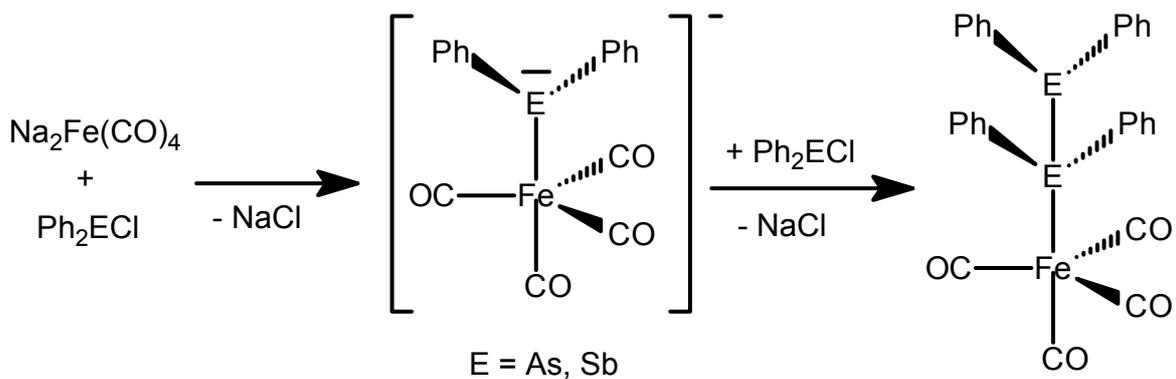
### 2.4.1. Allgemeine Vorbemerkungen

Die Kombination von Metall und Phosphor als Gerüstbausteine von Molekülen ist eine der häufigsten in der Komplex- und Clusterchemie, mit vielen Beispielen für terminale Metall- $\text{PR}_3$ -, aber auch für Metall-verbrückende P-,  $\text{PR}$ - und  $\text{PR}_2$ -Bausteine. Die entsprechende Chemie der schwereren Homologen von Phosphor ist weniger entwickelt.

Eine gängige Methode, Arsane und Stibane an Eisencarbonyle zu binden, stellt die katalytische Reaktion von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit den entsprechenden freien Arsanen

bzw. Stibanen dar<sup>49</sup>. Als Katalysatoren werden dabei die Verbindungen  $\text{CoX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl, I}$ )<sup>50</sup> bzw.  $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ )<sup>51</sup> verwendet. Die Eigenschaften der Komplexe  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3, \text{PMePh}_2, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PCy}_3, \text{P}(\text{n-Bu})_3, \text{P}(\text{OPh})_3, \text{P}(\text{OEt})_3$  und  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ) wurden eingehend studiert<sup>52,53,54,55</sup>.

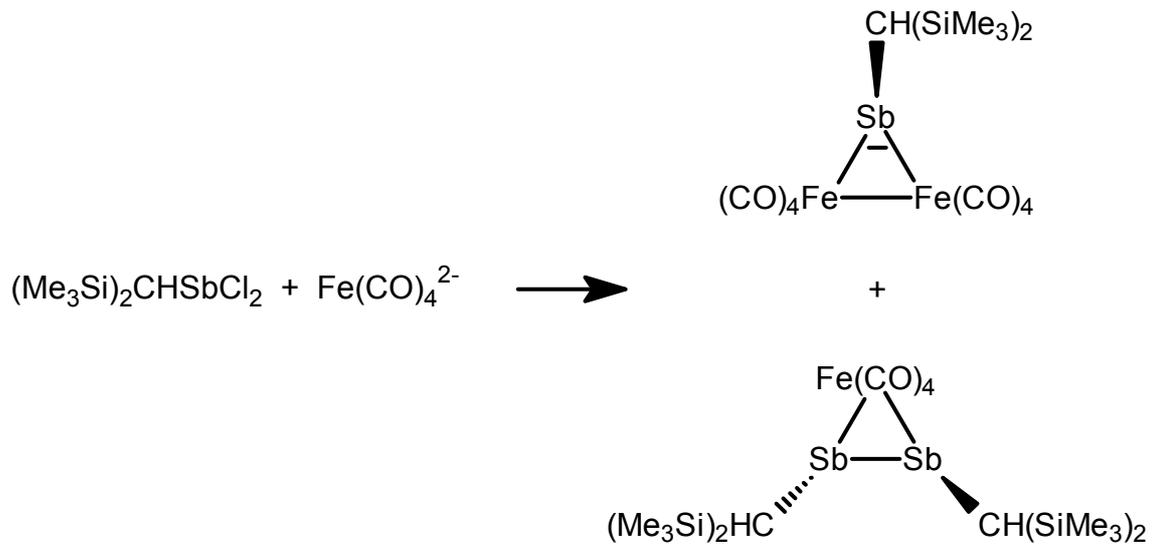
Setzt man  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  mit einem Äquivalent  $\text{Ph}_2\text{ECl}$  ( $\text{E} = \text{As, Sb}$ ) um, so entsteht zunächst der monosubstituierte mono-anionische Komplex, der mit einem weiteren Äquivalent  $\text{Ph}_2\text{SbCl}$  unter E-E-Kupplung zu einem Distiban-Komplex weiterreagiert<sup>56</sup> (Gleichung 8):



Gleichung 8

Auf diese Weise konnten Diphosphan-, Diarsan- und gemischte Phosphan-Arsan-Komplexe spektroskopisch nachgewiesen werden<sup>56</sup>.

Ferner ist bekannt, daß bei der Umsetzung des Tetracarbonylferrats  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  mit dem Dichlorstiban  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCl}_2$  eine Mischung aus dem Distiben-Komplex  $\text{Fe}\{\eta^2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCSb}\}_2(\text{CO})_4$  und dem  $\mu_2$ -Stibiniden-Komplex  $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-SbCH}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{CO})_8]$ <sup>57</sup> entsteht (Gleichung 9):



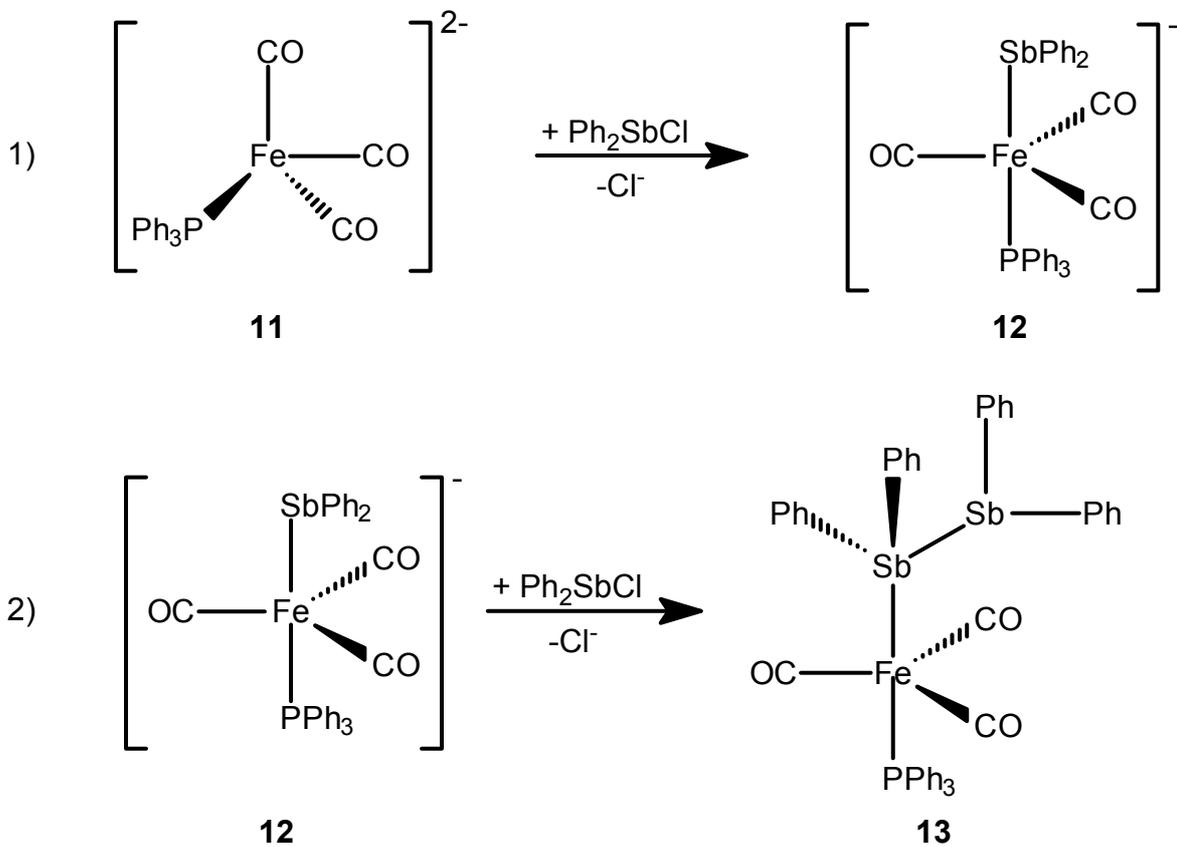
Gleichung 9

Reaktionen von anionischen Übergangsmetall-Komplexen mit Arsanen und Stibanen wurden ferner mit  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_n\text{M}]\text{Na}$  ( $\text{M} = \text{Fe}; \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; n = 2; 3$ ) durchgeführt; mit Dimethylstibanbromid  $\text{BrSb}(\text{CH}_3)_2$  beispielsweise gehen sie eine Element-Metallbindung unter Bildung des entsprechenden Dimethylstiban-Metallkomplexes ein<sup>58</sup>.

#### 2.4.2. Synthese, Spektren und Eigenschaften

In Analogie zur o.g. Umsetzung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$  mit  $\text{Ph}_2\text{ECl}$  ( $\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$ ) wurde nun das phosphansubstituierte Dianion  $\text{PPh}_3\text{Fe}(\text{CO})_3^{2-}$  mit  $\text{Ph}_2\text{SbCl}$  umgesetzt. Nach der Umsetzung von äquimolaren Mengen von  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$  und  $\text{Ph}_2\text{SbCl}$  wird das gebildete  $\text{KCl}$  abfiltriert. Aus dem Filtrat wird nach dem Einengen der Komplex **13** gewonnen. **13** enthält nach Eliminierung von  $\text{KCl}$  und reduktiver Sb-Sb-Kupplungsreaktion überraschenderweise den Distibanliganden  $\text{Ph}_2\text{SbSbPh}_2$ .

Einkernige Komplexe des Typs  $(OC)_5M-SbR_2SbR_2$  ( $M = Cr, W$ ;  $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$ ) wurden erstmals von Breunig et al.<sup>59</sup> aus den entsprechenden THF-substituierten Carbonylkomplexen und Distibanen photochemisch synthetisiert und spektroskopisch untersucht, nach dem man bis dahin nur vom gruppenhomologen Phosphor entsprechende Diphosphan-Komplexe kannte<sup>60,61</sup>. Im vorliegenden Fall wird das Distiban templatgesteuert am Metall aus Monostiban-Derivaten aufgebaut und als neuer Komplexligand eingebaut.



Gleichung 10

Die in Gleichung 10 aufgeführte Reaktion läuft offensichtlich in zwei Stufen ab: Nachdem das erste Stiban elektrophil unter KCl-Abspaltung am Eisen von **11** angreift, bildet sich vermutlich unter Oxidation von Eisen als Zwischenstufe der monoanionische Stibankomplex **12**, dessen negative Ladung mehr am Antimon liegen muß. Infolgedessen erfolgt der elektrophile Angriff des zweiten Stiban-Restes am Antimon. Dies führt letztlich zur Bildung des Distiban-Komplexes **13**, in dem die beiden Antimonatome und das Eisen formal in der Oxidationsstufe 0 vorliegen. Im IR-Spektrum von **13** sieht man eine  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungsbande bei  $1883\text{ cm}^{-1}$ , das Phosphorsignal des  $\text{PPh}_3$ -Liganden liegt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $86.4\text{ ppm}$ . Die spektroskopischen Daten von **13** sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7. Charakteristische IR- und NMR-Daten von **13**

IR (in KBr) $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	NMR (Aceton- $\text{d}_6$ )		
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
1883 sst	86.4 s	7.26-7.58 m, Ph (10H)	126-131 (Ph) 212 (CO)

### 2.4.3. Molekülstruktur von 13

Nach Abtrennung von KCl wird die Reaktionslösung eingeeengt und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan umkristallisiert, wobei orangerote Einkristalle ausfallen, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen. Wie erwartet liegt das Eisenzentrum im Komplex **13** in trigonal-bipyramidaler Konfiguration vor. Die beiden Phosphan- und Stiban-Liganden stehen in trans-axialer Position zueinander. Die Bindungslängen Fe1-P1 und Fe1-Sb1 betragen 2.188(2) Å bzw. 2.457(1) Å. Der Bindungswinkel P1-Fe1-Sb1 beträgt ca.  $178^\circ$  und ergibt damit einen fast linearen Bau P1-Fe1-Sb1. Die CO-Liganden liegen in trigonal-planarer Anordnung um das Eisenzentrum, die Winkelsumme beträgt genau  $360^\circ$ . Wie aus Abbildung 5 hervorgeht, liegt der  $\text{Sb}_2\text{Ph}_4$ -Ligand mit einer geringen Abweichung ( $4^\circ$ ) von der trans- in der gauche-Konformation vor. Die Bindungslängen und -winkel von **13** sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

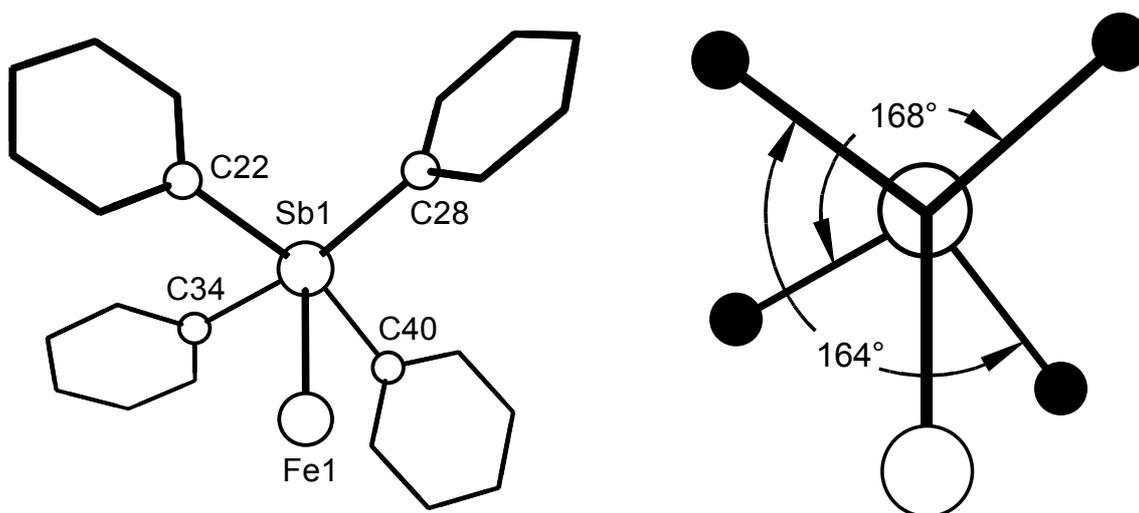


Abbildung 5. Konformation des  $\text{Sb}_2\text{Ph}_4$  Liganden; Newman-Projektion in Richtung der Sb1-Sb2-Bindung mit Angabe der Diederwinkel.

Tabelle 8. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **13**

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Fe(1)-P(1)	2.188(2)	P(1)-Fe(1)-Sb(1)	177.99(6)
Fe(1)-Sb(1)	2.457(1)	Fe(1)-Sb(1)-Sb(2)	125.62(3)
Sb(1)-Sb(2)	2.8282(7)	C(1)-Fe(1)-C(2)	119.6(3)
Fe(1)-C(1)	1.752(7)	C(1)-Fe(1)-C(3)	118.3(3)
Fe(1)-C(2)	1.758(7)	C(2)-Fe(1)-C(3)	122.1(3)
Fe(1)-C(3)	1.776(8)	C(22)-Sb(1)-C(28)	100.5(2)
Sb(1)-C(22)	2.130(6)	C(22)-Sb(1)-Sb(2)	98.6(2)
Sb(1)-C(28)	2.132(7)	C(22)-Sb(1)-Fe(1)	113.7(2)
Sb(2)-C(40)	2.138(9)	C(28)-Sb(1)-Fe(1)	114.5(2)
Sb(2)-C(34)	2.145(7)	C(28)-Sb(1)-Sb(2)	100.0(2)
		C(40)-Sb(2)-C(34)	98.4(3)
		C(40)-Sb(2)-Sb(1)	94.9(2)
		C(34)-Sb(2)-Sb(1)	98.1(2)

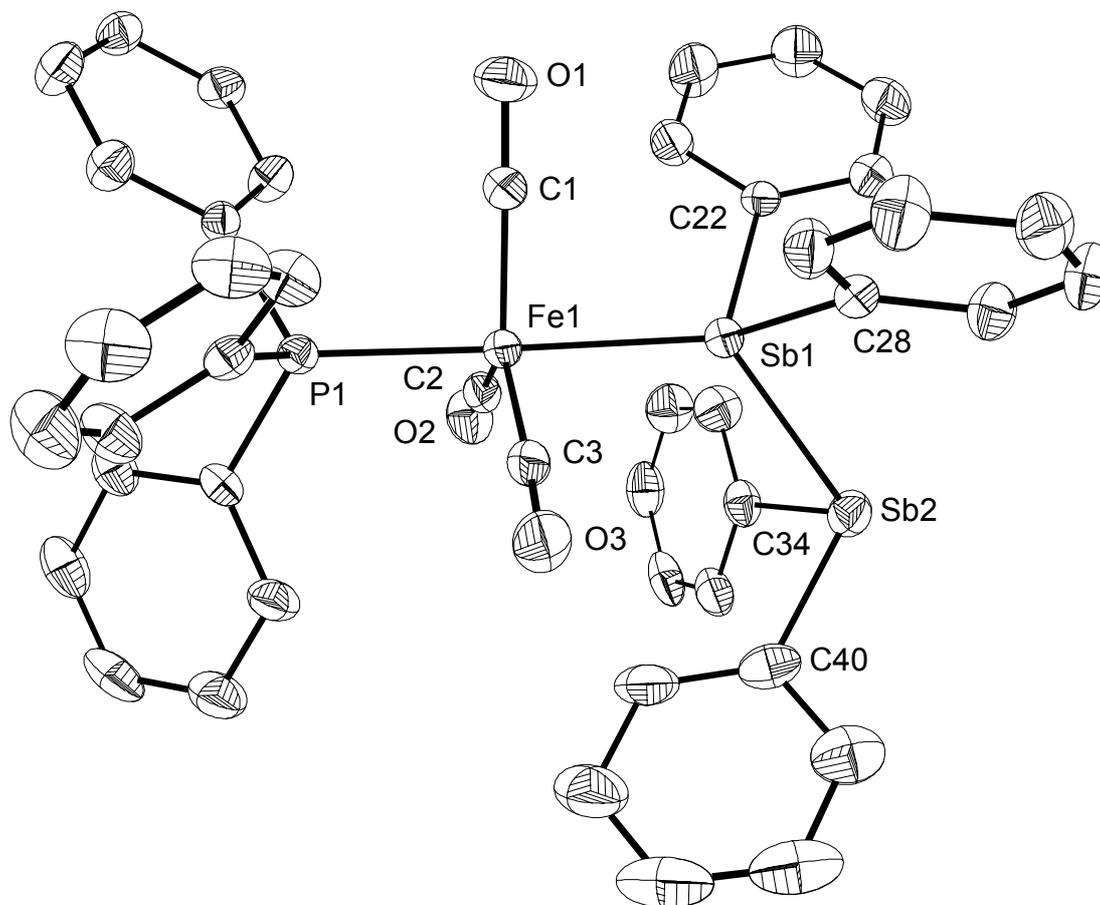


Abbildung 6. Molekülstruktur von **13** (H-Atome nicht abgebildet)

## 2.5 Reaktion von $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$ mit $\text{Me}_3\text{SbCl}_2$

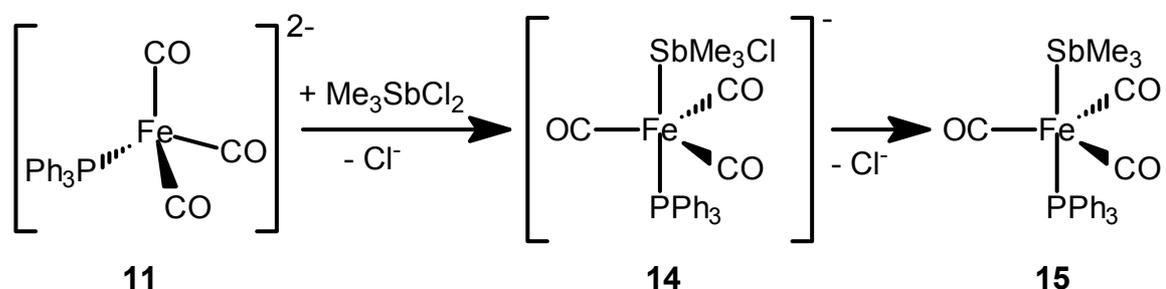
### 2.5.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, reagiert das disubstituierte Halogenstiban  $\text{Ph}_2\text{SbCl}$  mit **11** templatgesteuert zum Distibanliganden in **13**. Diese unerwartete Reaktion veranlasste uns, auch das Reaktionsverhalten von Stiboranen zu untersuchen. Das als Ausgangsverbindung gewählte Trimethyldichlorostiboran

$\text{Me}_3\text{SbCl}_2$  sollte bei einem äquimolaren Umsatz mit **11** zu einem einfachen Stibanliganden führen und den Komplex  $\text{Ph}_3\text{P}(\text{CO})_3\text{FeSbMe}_3$  bilden.

## 2.5.2 Resultate und Diskussion

Der Eisenkomplex **11** wurde in THF vorgelegt und anschließend eine äquimolare Menge  $\text{Me}_3\text{SbCl}_2$  hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde trüb und nach kurzer Zeit fiel ein feiner heller Niederschlag aus. Nach Abtrennen wurde der rotbraune, leicht ölige Rückstand eingengt. Das Umkristallisieren erfolgte mehrmals mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ . Nach einer Woche bildeten sich rotbraune Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Sie bestätigte, daß ein elektrophiler Angriff von  $\text{Me}_3\text{Sb}^{2+}$  am Eisenzentrum stattfand. Die Bildung von **15** läßt sich über die Zwischenstufe **14** formulieren (Gleichung 11):



Gleichung 11

Die spektroskopischen Daten von **15** sind vergleichbar mit denen von **13**. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **15** liegt das Phosphorsignal des  $\text{PPh}_3$ -Liganden bei 85.5 ppm,

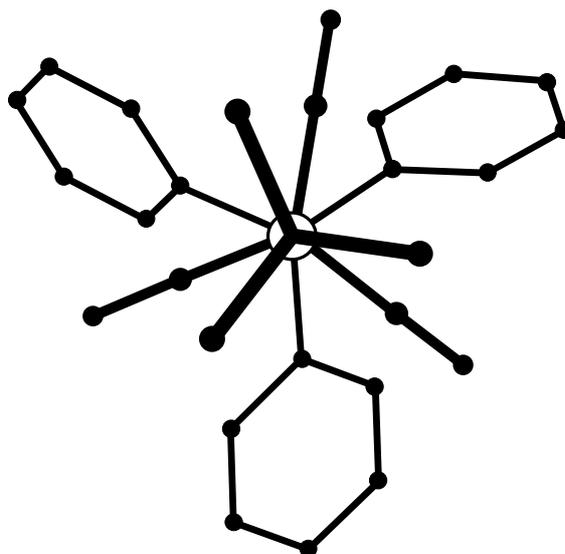
im IR-Spektrum sieht man eine einzige  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungsbande bei  $1877\text{ cm}^{-1}$ , offenbar liegt pseudo- $\text{D}_{3h}$ -Lokalsymmetrie vor.

Tabelle 9. Charakteristische IR- und NMR-Daten von **15**

IR (in KBr)	NMR (Aceton- $\text{d}_6$ )		
$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
1877 sst	85.5 s	1.31 s (9H) 7.22-7.63 m, Ph (10H)	40.1 ( $\text{CH}_3$ ) 130 (Ph) 209 (CO)

### 2.5.3 Molekülstruktur von **15**

Wie in **13** liegt auch in **15** das zentrale Eisen in trigonal-bipyramidaler Konfiguration vor. Mit  $178^\circ$  für den Sb1-Fe1-P1-Bindungswinkel liegen die axialen Stiban- und Phosphanliganden wiederum in einer fast linearen Anordnung vor. Das Eisenatom wird von den CO-Liganden trigonal planar umgeben, Antimon und Phosphor bilden jeweils das Zentrum eines Tetraeders. Die Newman-Projektion zeigt eine gestaffelte Konformation der Methyl-, CO- und Phenylreste längs Sb-Fe-P-Achse (Abbildung 7). Die Fe1-P1-Bindungslänge ist mit  $2.463\text{ \AA}$  wiederum vergleichbar mit der in **13**. Die Bindungslängen und -winkel von **15** sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Abbildung 7. Newman-Projektion von **15** längs der Sb1-Fe1-P1-BindungsachseTabelle 10. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **15**

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Fe(1)-Sb(1)	2.463(6)	P(1)-Fe(1)-Sb(1)	177.56(4)
Fe(1)-P(1)	2.199(1)	C(4)-Sb(1)-Fe(1)	116.62(15)
Sb(1)-C(4)	2.094(5)	C(5)-Sb(1)-Fe(1)	117.54(15)
Sb(1)-C(5)	2.118(5)	C(6)-Sb(1)-Fe(1)	118.46(16)
Sb(1)-C(6)	2.114(5)	C(4)-Sb(1)-C(5)	100.0(2)
Fe(1)-C(1)	1.769(5)	C(4)-Sb(1)-C(6)	101.7(2)
Fe(1)-C(2)	1.778(5)	C(6)-Sb(1)-C(5)	99.3(2)
Fe(1)-C(3)	1.778(4)	C(11)-P(1)-Fe(1)	114.51(14)
P(1)-C(11)	1.835(4)	C(12)-P(1)-Fe(1)	116.78(14)
P(1)-C(12)	1.836(4)	C(13)-P(1)-Fe(1)	115.82(13)
P(1)-C(13)	1.835(4)	C(11)-P(1)-C(12)	102.35(18)
		C(11)-P(1)-C(13)	102.47(18)
		C(13)-P(1)-C(12)	102.90(18)



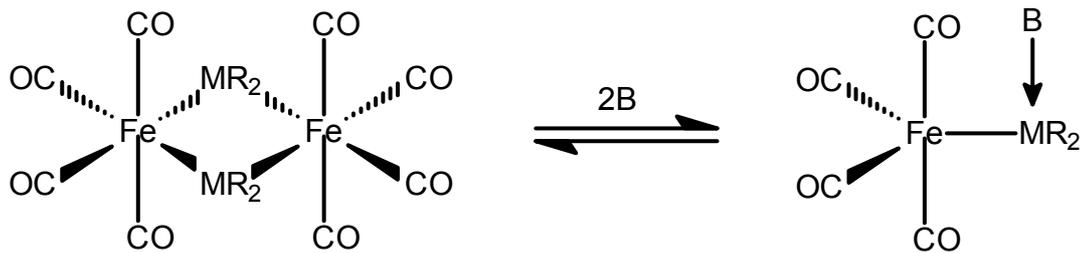
---

$\text{Ph}_2\text{AsCl}$ <sup>62</sup> als Hauptprodukt anfiel. Nach Zugabe der zweifach äquivalenten Menge des Arsans zu einer THF-Suspension von  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$  setzte sofort eine intensive Gasentwicklung ein. Nach 40 h wurde die orange-farbene Lösung vom entstandenen hellbraunen Niederschlag abfiltriert und eingeeengt; dessen IR-Spektrum zeigte, daß sämtliche CO-Liganden eliminiert wurden. Auch im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum tritt kein Signal auf. Der Rückstand ist unlöslich in sämtlichen Lösungsmitteln. Mit großer Wahrscheinlichkeit wurde das eingesetzte Ferrat vollständig zersetzt, was an der höheren Reaktivität des Diphenylbromarsans liegt.

## 2.7. Reaktion von $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$ mit $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$

### 2.7.1. Allgemeine Vorbemerkungen

Eisen-Zinn-Verbindungen können in zwei Klassen eingeteilt werden: Zum einen einkernige Komplexe mit einer Eisen-Zinn-Bindung bzw. einer Zinn-Eisen-Zinn-Bindung wie z.B.  $\text{Ph}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ <sup>63</sup> bzw.  $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ <sup>64</sup>, zum anderen mehrkernige Cluster wie z.B.  $\{\text{Me}_2\text{SnFe}(\text{CO})_4\}_2$ <sup>65</sup>. Die Reaktion von  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  mit  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$  führt in Abhängigkeit von R zu verschiedenen Produkten. Während Dibutylzinnchlorid zum monomeren  $\text{Bu}_2\text{SnFe}(\text{CO})_4$  reagiert<sup>66</sup>, ergibt  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$  (R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) das dimere  $\{\text{R}_2\text{SnFe}(\text{CO})_4\}_2$ <sup>67</sup>. Moleküle mit der allgemeinen Formel  $\{\text{R}_2\text{MFe}(\text{CO})_4\}_2$  (M = Ge, R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; M = Pb, R =  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; M = Sn, R =  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) werden rasch und reversibel durch weiche Lewis-Basen gespalten, wobei basenstabilisierte Germylen-, Plumbylen- und Stannylen-Komplexe entstehen (Schema 9):



B = THF, Pyridin, Aceton, Acetonitril, Diethylether, DMF

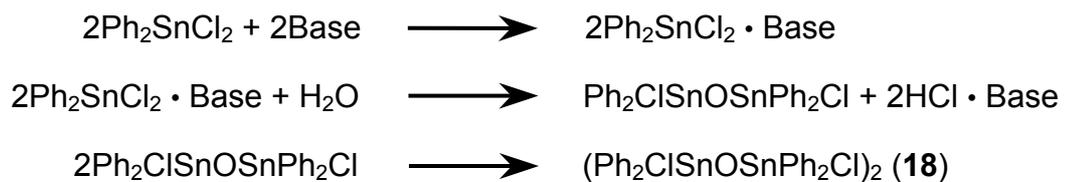
M = Ge, R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

M = Sn, R = CH<sub>3</sub>, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

M = Pb, R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

### Schema 9

Wird Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> in Benzollösung mit Basen wie Acridin, Chinuclidin und DABCO<sup>68</sup> zusammengebracht, so entsteht in Gegenwart von Wasserspuren über hydrolytische Folgereaktionen das ungewöhnliche Säure-Base-Addukt eines Tetraphenyldistannoxans, das planare Molekül **18**. Dabei kann von folgendem Reaktionsschema ausgegangen werden:



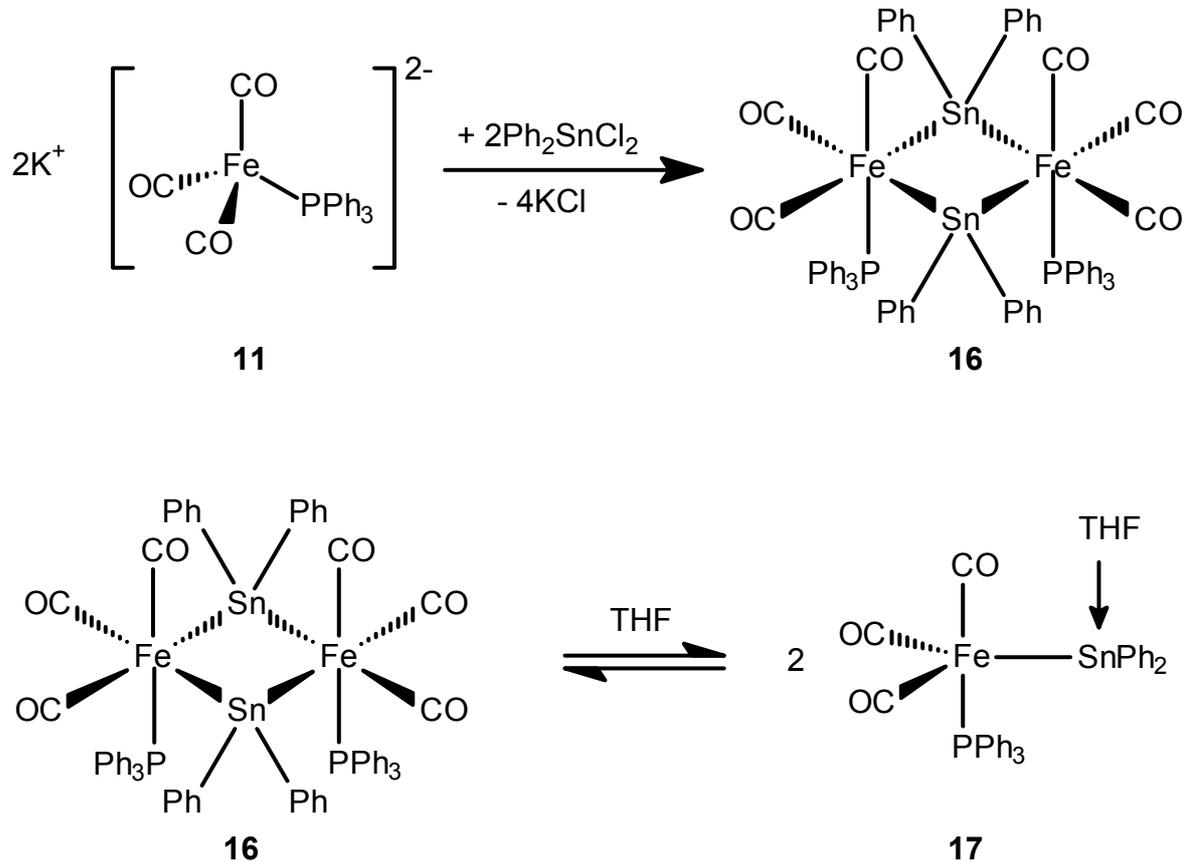
### Schema 10

#### 2.7.2. Resultate und Diskussion

Wird in analoger Weise Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> in benzolischer Lösung mit der metallorganischen Base [Ph<sub>3</sub>P(CO)<sub>4</sub>Fe]<sup>2-</sup> in Gegenwart von Wasserspuren eingesetzt, so entsteht nicht der gewünschte Stannylen-Komplex

$(\text{CO})_4(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}=\text{SnPh}_2$ , sondern völlig überraschend das o.g. Ringmolekül **16**.

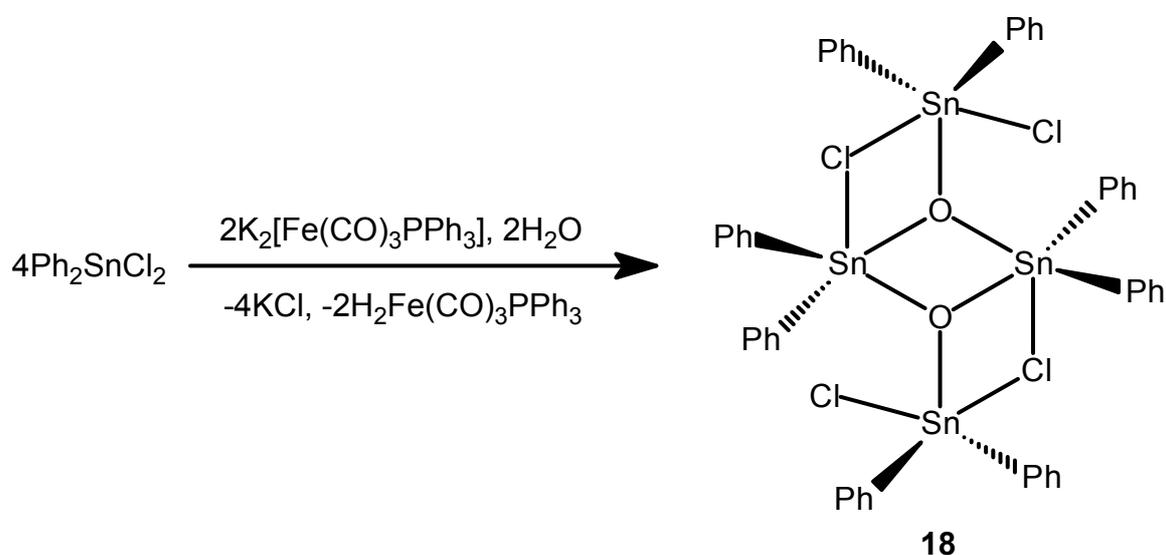
Offenbar laufen zwei verschiedene Reaktionen nebeneinander ab (Gleichung 12):



Gleichung 12

Die Reaktionslösung zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwei Signale bei 72.0 ppm und 24.2 ppm, die vom Diferradistannacyclobutan **16** einerseits und dem THF stabilisierten Stannylen-Komplex **17** nach Gleichung 12 stammen, daneben tritt

ein Signal bei 83.8 ppm (in THF) auf, das dem Diphosphantricarbylisen zugeordnet wird. Im IR-Spektrum sieht man zwei  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbanden mit der für eine  $C_{3v}$ -Lokal-symmetrie charakteristischen Aufspaltung bei  $1940\text{ cm}^{-1}$  (E) und  $2050\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ). Sie weist sowohl auf die Bildung des Dimeren **16** wie auf die des Monomeren **17** hin. Die Basenfunktion für die Reaktion Schema 10 übernimmt nunmehr das Ferrat **11**. THF ist für diese Reaktion zu schwach (Gleichung 13). Ein analoger Reaktionsverlauf sollte zur Bildung von  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$  und KCl führen, von denen nur KCl mit Sicherheit nachgewiesen wurde. Die o.g.  $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum könnten natürlich auch von  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$  stammen. Die spektroskopischen Daten von **16** und **17** sind in Tabelle 11 zusammengefasst.



Gleichung 13

Tabelle 11. Charakteristische IR- und NMR-Daten der Komplexe **16** und **17**

Komplex	IR (in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) ν(CO) [cm <sup>-1</sup> ]	NMR (Aceton-d <sub>6</sub> )	
		<sup>31</sup> P (THF) <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H (Aceton-d <sub>6</sub> )
<b>16</b>	1940	72.0	7.16-7.8 m, Ph
	2050	24.2	
<b>17</b>	-	72.0	-
		24.2	

<sup>a</sup>) Die Komplexe **16** und **17** liegen in THF im Gleichgewicht vor

### 2.7.3 Molekülstruktur von **18**

Vom Diphenyldistannoxan **18** wurden farblose Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Daraus geht hervor, daß der 10-gliedrige heteroatomare Grundkörper planar vorliegt. Dieser besteht aus zwei Sn-O-Sn-Cl-Ringen, die jeweils über eine Sn-O-Bindung miteinander verbunden sind. Daraus ergeben sich drei zusammenhängende 4-Ringe. Zusätzlich ist an den beiden außen liegenden Sn-Atomen jeweils ein Cl-Atom terminal gebunden. Alternativ erkennt man als zentrale Einheit das Distannadioxacyclobutan, das über ein zweifaches Lewis-Säure-Base-Addukt mit zwei Molekülen Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> über Sn-O- bzw. Sn-Cl-Bindungen (μ<sub>3</sub>-O bzw. μ<sub>2</sub>-Cl) verknüpft ist. Dieser planare Grundkörper aus 10 Atomen besitzt C<sub>2</sub>-Symmetrie. Die acht Phenylreste ordnen sich paarweise oberhalb und unterhalb des planaren Grundkörper an, so daß für das gesamte Molekül die C<sub>2h</sub>-Punktgruppe resultiert. Das Molekül liegt also als zentrosymmetrisches Dimer vor, bestehend aus zwei asymmetrischen Einheiten

---

die über ein Inversionszentrum ineinander übergehen. Beide Zinnatome in jeder Moleküleinheit sind jeweils fünffach koordiniert mit verzerrter trigonalbipyramidaler Umgebung. Dabei nehmen die beiden Phenylreste mit dem Sauerstoffatom O1 die äquatoriale Position ein. Als Ursache der Verzerrung sind die Coplanarität der Ringsysteme als auch eine schwache Wechselwirkung Sn1-Cl2A zu nennen. Diese schwache Bindung lässt sich aus dem Vergleich des Atomabstandes Sn1A-Cl2 ( $3.355 \text{ \AA}$ )<sup>68</sup> mit der Summe der van der Waals'-Radien ( $4.0 \text{ \AA}$ )<sup>69</sup> herleiten. Dennoch liegt dieser Atomabstand deutlich höher als der zwischen Sn2 und Cl2 mit  $2.4262(8) \text{ \AA}$ . In Abbildung 9 wird die Planarität von **18** veranschaulicht. Die wichtigsten Strukturdaten von **18** sind in Tabelle 12 zusammengefasst; die Molekülstruktur zeigt Abbildung 10.

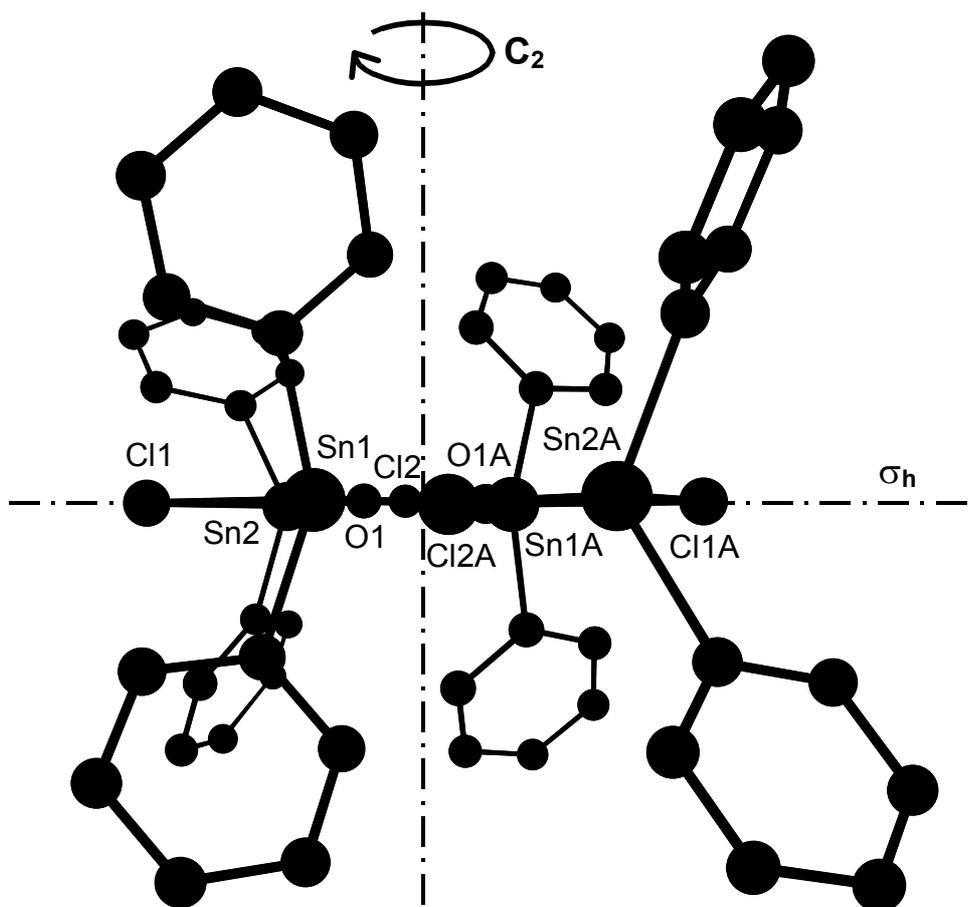
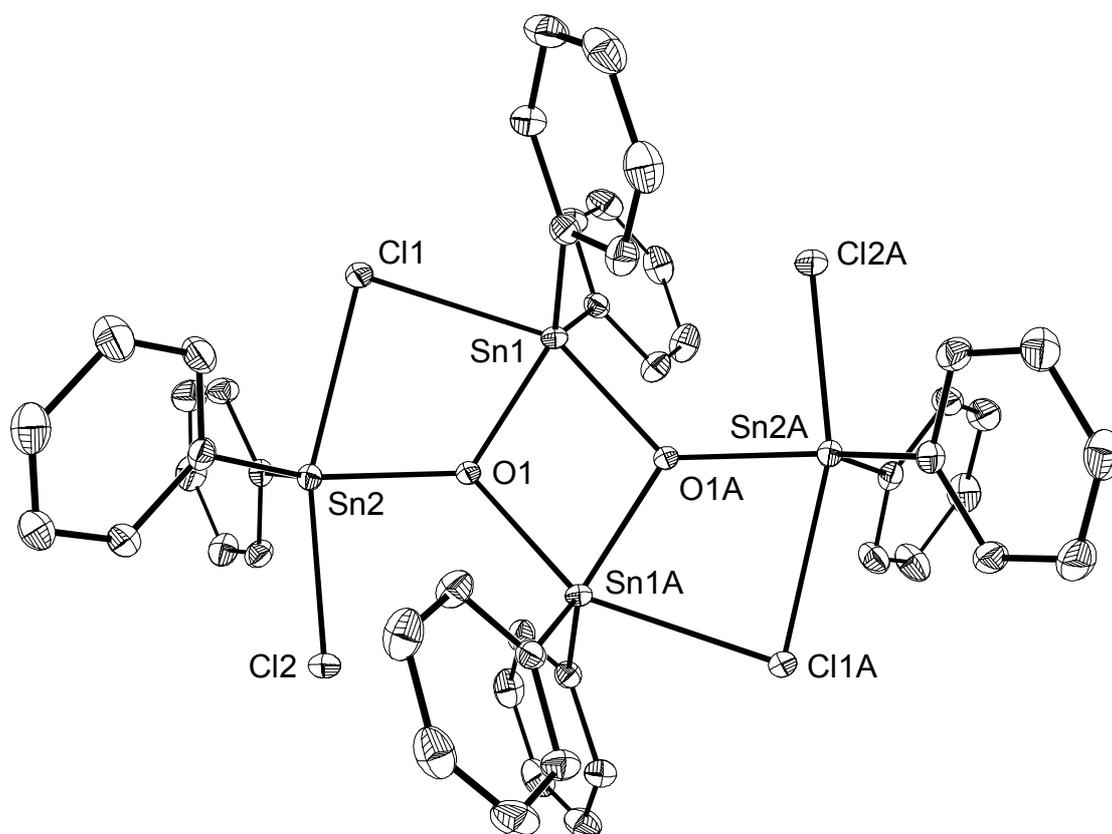


Abbildung 9

Tabelle 12. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **18**

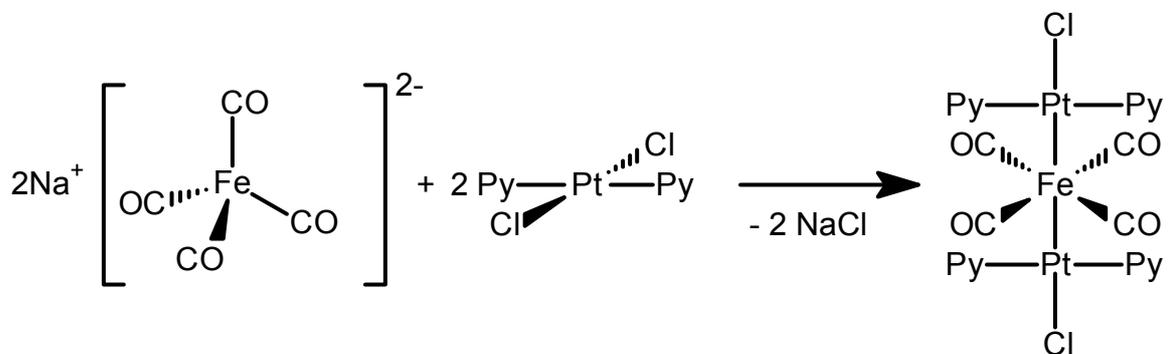
Atome	Abstand	Atome	Winkel
Sn(1)-O(1)	2.052(2)	Sn(2)-O(1)-Sn(1A)	130.83(10)
Sn(1)-Cl(1)	2.6747(7)	Sn(2)-O(1)-Sn(1)	123.57(10)
Sn(2)-Cl(2)	2.4262(8)	Sn(1)-O(1)-Sn(1A)	105.44(8)
O(1)-Sn(1A)	2.118(2)	Sn(1)-Cl(1)-Sn(2)	84.16(2)
Sn(2)-O(1)	2.0413(19)	O(1)-Sn(1)-Cl(1)	76.42(6)
Sn(2)-Cl(1)	2.7071(8)	O(1)-Sn(2)-Cl(1)	75.81(6)
		O(1)-Sn(1)-O(1A)	74.56(8)

Abbildung 10. Molekülstruktur von **18** (H-Atome nicht abgebildet)

## 2.8. Reaktion von $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$ mit *trans*- $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$

### 2.8.1. Allgemeine Vorbemerkungen

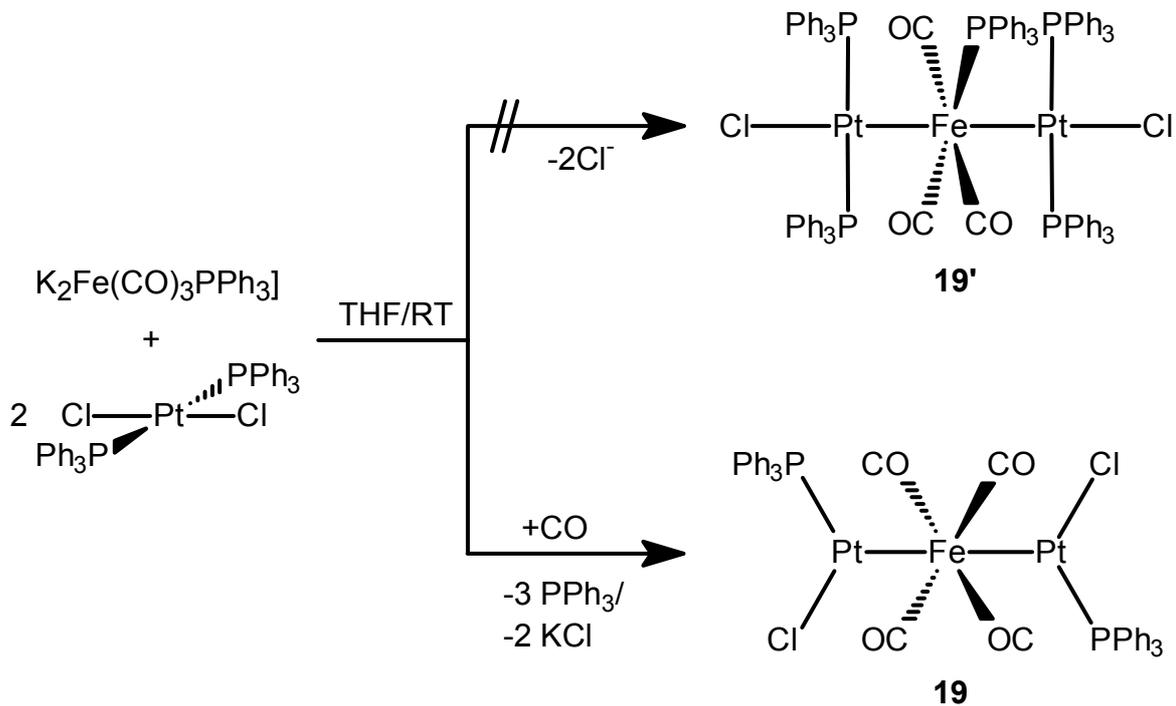
Von einfachen Eisen-Platin-Verbindungen sind v.a. die dreikernigen Cluster vom Typ  $\text{L}_2\text{Pt}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2$  ( $\text{L} = \text{PMePh}_2, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PPh}(\text{OMe})_2, \text{P}(\text{OPh})_3$ ;  $\text{L}_2 = \text{diphos}$ ) bekannt, die aus  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und  $\text{PtL}_4$  dargestellt werden<sup>70,71</sup>. Braunstein et al. synthetisierten dreikernige dppm-verbrückte Eisen-Platin-Cluster, die jeweils in einem Produktgemisch nachgewiesen werden konnten<sup>72</sup>, aus den Edukten  $\text{PtCl}_2(\text{dppm-PP}')$  und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  bzw.  $\text{K}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$  und  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ . Geschlossene dreikernige Eisen-Platin-Cluster konnte dieselbe Arbeitsgruppe auch aus Platindichloro-Komplexen  $\text{PtCl}_2\text{LL}'$  und  $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$  erhalten<sup>73</sup>. Dagegen sind dreikernige „offene“ Verbindungen, die nur Metall-Metall-Bindungen zwischen Übergangselementen und Platin enthalten, in linearer oder gewinkelter Form kaum bekannt. Es konnte bisher lediglich ein linearer Komplex mit zwei Platin-Eisen-Bindungen und Eisen im Zentrum<sup>74</sup> isoliert werden. Die Synthese beruht auf der Substitution von je einem Chloratom in zwei *trans*- $\text{PtPy}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen ( $\text{Py} = \text{Pyridin}$ ) durch Tetracarbonylferrat  $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$  (Gleichung 14). Der Komplex wurde lediglich IR-spektroskopisch charakterisiert.



Gleichung 14

### 2.8.2. Resultate und Diskussion

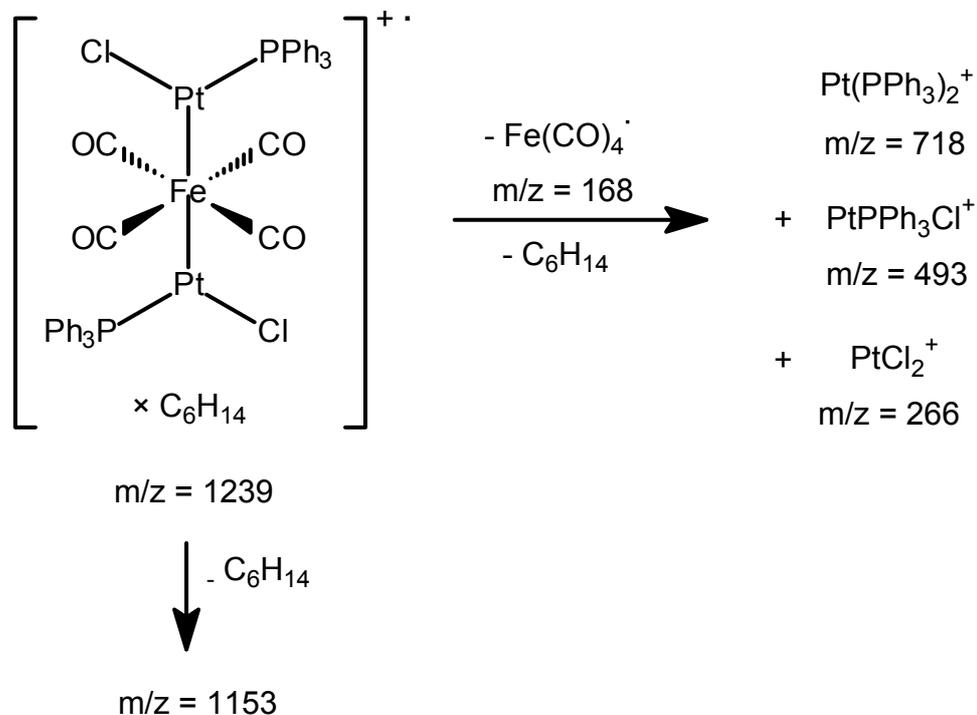
Bei der analogen Umsetzung von  $\text{trans Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$  darf man wegen der sperrigen Triphenylphosphanliganden in beiden Edukten einen anderen Reaktionsverlauf erwarten (Gleichung 15); die Bildung von **19'** ist sicherlich nicht begünstigt.



Gleichung 15

Tatsächlich bildet sich überraschend der Neutralkomplex **19**, in dem der anfänglich Fe-ständige Phosphanligand durch eine Carbonylgruppe ersetzt ist, und nach Chlorid-Substitution zwei transständige Fe-Pt-Bindungen zu zwei  $\text{PtCl}(\text{PPh}_3)$ -Komplexfragmenten entstehen.

Die Reaktion gemäß Gleichung 15 wurde bei Raumtemperatur in THF durchgeführt. Nach der Abtrennung des hellgrauen Niederschlags konnten aus der rot-braunen Lösung gelbe Nadeln durch Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan}$  isoliert werden, die sich jedoch nicht für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten. Die Massenzahl des Molekülpeaks von **19** im Massenspektrum ( $m/z = 1239$ ) beinhaltet ein Äquivalent n-Hexan. Ferner sieht man Fragmente bei  $m/z = 887$  und  $m/z = 719$ , deren Masse und Isotopenmuster mit dem von  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_4^{+}$  bzw.  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2^{+}$  übereinstimmt (Schema 11).



Schema 11. Fragmentierungsmuster im MS-Spektrum von **19**

Im IR-Spektrum von **19** liegt die Carbonylbande bei  $1826 \text{ cm}^{-1}$  (Lokalsymmetrie  $D_{4h}$ , Rasse  $E_u$ ), deren niedrige Wellenzahl von der starken Rückbindung vom Eisenatom herrührt. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum liegt das Triplett der  $\text{PPh}_3$ -

---

Liganden bei 16.6 ppm (in CDCl<sub>3</sub>), die Kopplungskonstante  $^1J_{\text{P,Pt}}$  beträgt 1800 Hz.  
Die spektroskopischen Daten von **19** sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Tabelle 13. Charakteristische IR- und NMR-Daten von **19**

IR (in KBr)	NMR (CDCl <sub>3</sub> )	
$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^1\text{H}$
1826	16.6 d $^1J_{\text{P,Pt}} = 1800 \text{ Hz}$	7.2-7.8 m, Ph

---

## **C Experimenteller Teil**

### **1. Allgemeine Bemerkungen**

#### **1.1. Arbeitsmethodik**

Alle Versuche wurden unter Ar-Atmosphäre (Spezialargon 4.8 der Linde AG bzw. Messer Griesheim GmbH) unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit (Schlenkrohrtechnik) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den gängigen Methoden getrocknet und unter Argon und Molekülsieb (3Å bzw. 4Å) aufbewahrt.

#### **1.2. Analytische und spektroskopische Messungen**

Infrarotspektroskopische Untersuchungen wurden an einem Nicolet 520 FT-IR-Spektrometer durchgeführt. Die Substanzen wurden dazu meist als KBr-Preßlinge vermessen.

$^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden ebenfalls im Haus D des Department Chemie mit einem Jeol GSX 270 (270 MHz)- und Jeol EX 400 (400 MHz)-Spektrometer aufgenommen.

Massenspektren wurden von Dr. W. Spahl und R. Seidl (Department Chemie, Haus F) mit einem MAT 711 A der Firma Varian sowie von Dr. G. Fischer und D. Ewald (Department Chemie, Haus D) mit einem JMS 700 der Firma Jeol aufgenommen.

Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Siemens SMART Area-detector (Prof. Dr. H. Nöth, Department Chemie, Haus D), mit einem ENRAF-Nonius CAD4-Einkristall-Diffraktometer (Dr. K. Polborn, Department Chemie, Haus F) und mit einem Spellman DF4 Series (Prof. Dr. P. Klüfers, Department Chemie, Haus D) durchgeführt.

Zur Bestimmung der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte diente der Analysenautomat Heraeus elementar vario EL der Firma W.C. Heraeus GmbH.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte in einem abgeschlossenen Glasröhrchen mit einem Büchi-510-Schmelzpunktblock; die Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

## 2. Ausgangsverbindungen

Sämtliche Standardchemikalien sind im Fachhandel erhältlich: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO), Trifluormethansulfonsäuremethylester, Methyllithium, Lithiumdiisopropylamid, Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid, Butyllithium, Epoxycyclohexan, Tetraethylammoniumhydroxid, K-Selectride und Arsen(III)-oxid wurden von Aldrich, Fluka und Strem bezogen, Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl von Ventron.  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  war eine Spende des Arbeitskreises Schmidtpeter, vom Arbeitskreis Nöth wurde Zinntetraphenyl zur Verfügung gestellt.

$\text{PPh}_2\text{H}$ <sup>75</sup>,  $\text{PPh}_2\text{Me}$ <sup>76</sup>,  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{BF}_4$ <sup>77</sup>,  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{PF}_6$ <sup>78</sup>,  $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2$ <sup>77</sup>,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ <sup>77</sup>,  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$ <sup>79</sup>,  $\text{Ph}_2\text{AsCl}$ <sup>80, 62</sup> und  $\text{Ph}_2\text{AsBr}$ , wurden nach Literaturangaben selbst dargestellt.

---

### 3. Darstellung der Mangan-Komplexe 2a,b, 4, 7 und 8

#### 3.1. $[(C_5H_4CH_3)Mn(CO)(NO)]PPh_2H]BF_4$ (2a)

Zu 600 mg (1.29 mmol)  $[(C_5H_4CH_3)Mn(CO)_2(NO)]BF_4$  (**1a**) werden 0.50 ml (2.50 mmol)  $PPh_2H$  aus der Pipette hinzugegeben. Nach 3 h Rühren wird abfiltriert, der Niederschlag in wenig  $CH_2Cl_2$  gelöst und anschließend das Produkt unter Rühren durch rasche Zugabe von n-Hexan gefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert. Dies wird zweimal wiederholt und schließlich der verbleibende orangefarbene Rückstand aus  $CH_2Cl_2/n$ -Hexan umkristallisiert. Es bilden sich rasch rote Kristalle. Schmp.: 118°C. Ausbeute 65%.

$C_{19}H_{18}BF_4MnNO_2P$  (M = 465.07 g/mol): Ber. C 49.0, H 3.9, N 3.0. Gef. C 47.6, H 3.4, N 3.0.

#### 3.2. $[(C_5H_4CH_3)Mn(CO)(NO)]PPh_2H]PF_6$ (2b)

Zu 600 mg (1.146 mmol)  $[(C_5H_4CH_3)Mn(CO)_2(NO)]PF_6$  (**1b**) werden 0.50 ml (2.50 mmol)  $PPh_2H$  aus der Pipette hinzugegeben. Nach 3 h Rühren wird abfiltriert, der Niederschlag in wenig  $CH_2Cl_2$  gelöst und anschließend das Produkt unter Rühren durch rasche Zugabe von n-Hexan gefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert. Dies wird zweimal wiederholt und schließlich der verbleibende orangefarbene Rückstand aus  $CH_2Cl_2/n$ -Hexan umkristallisiert. Es bilden sich rasch rote Kristalle. Schmp.: 120°C. Ausbeute 60%.

---

$C_{19}H_{18}F_6MnNO_2P_2$  (M = 523.23 g/mol): Ber. C 43.6, H 3.4, N 2.7. Gef. C 44.8, H 3.5, N 3.0.

### 3.3. $[(C_5H_4CH_3)Mn(CO)(NO)]PPh_2Me]PF_6$ (**4**)

#### 3.3.1. Mel als Methylierungsmittel für **3**

Zu 200 mg (0.38 mmol)  $[(C_5H_4CH_3)Mn(CO)(NO)]PPh_2H]PF_6$  (**2b**), das in einer Kühlfritte in 50 ml Aceton bei  $-30^\circ C$  in 10 ml Aceton vorgelegt wird, gibt man bei  $-30^\circ C$  3.39 mg (0.38 mmol) DABCO, gelöst in 10 ml Aceton. Nach Zugabe von 71 mg (0.5 mmol) Mel wird die entstandene Suspension filtriert, auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend bis zum öligen Rückstand eingengt. Dieser wird mehrmals mit  $CH_2Cl_2/n$ -Pentan gewaschen und anschließend in  $CH_2Cl_2/n$ -Pentan umkristallisiert. Die entstandenen Kristalle eigneten sich für eine Einkristallstrukturanalyse. Schmp.:  $120^\circ C$ . Ausbeute: 55%.

$C_{20}H_{20}F_6MnNO_2P_2$  (M = 537.26 g/mol): Ber. C 44.7, H 3.8, N 2.6. Gef. C 43.1, H 4.1, N 2.9.

#### 3.3.2. $CF_3SO_3CH_3$ als Methylierungsmittel für **3**

Zu 1.37 g (2.62 mmol)  $[(C_5H_4CH_3)Mn(CO)(NO)]PPh_2H]PF_6$  (**2b**), das in einer Kühlfritte in 50 ml Aceton bei  $-30^\circ C$  vorgelegt wird, gibt man 0.294 g (2.62 mmol) DABCO, gelöst in 10 ml Aceton. Nach 2 min wird die entstandene Suspension in einen auf  $-78^\circ C$  gekühlten Schlenkkolben filtriert. Anschließend werden 0.3 ml (2.62 mmol)  $CF_3SO_3CH_3$  hinzupipettiert. Nach 1 h Rühren wird die Lösung

---

eingengt, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, mit flüssigem Stickstoff eingefroren und mit n-Pentan überschichtet. Nach 12 h bilden sich orange-braune Kristalle. Schmp.:  $120^\circ\text{C}$ . Ausbeute: 70%.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{MnNO}_2\text{P}_2$  (M = 537.26 g/mol): Ber. C 44.7, H 3.8, N 2.6. Gef. C 44.3, H 3.8, N 2.6.

### 3.4. $\{[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})]_2\text{PPh}_2\}\text{BF}_4$ (7)

Zu 499 mg (1.07 mmol)  $\{[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})]\text{PPh}_2\text{H}\}\text{BF}_4$  (**2a**), das in einer Kühlfritte in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$  vorgelegt wird, gibt man 0.130 g (1.1 mmol) DABCO, gelöst in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach 2 min wird in einen auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Schlenk Kolben filtriert. Nach Zugabe von 0.15 ml Epoxycyclohexan wird noch 1 h gerührt und anschließend unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /n-Pentan umkristallisiert. Nach 12 h bilden sich orange-braune Kristalle. Schmp.:  $133^\circ\text{C}$ . Ausbeute 70%.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$  (M = 656.14 g/mol): Ber. C 47.6, H 3.7, N 4.3. Gef. C 47.4, H 3.9, N 4.1.

### 3.5. $\{[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})]\{(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)\text{PPh}_2\}\}\text{PF}_6$ (8)

Zu 1.55 g (2.96 mmol)  $\{[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})]\text{PPh}_2\text{H}\}\text{PF}_6$  (**2b**), das bei  $-78^\circ\text{C}$  in 10 ml Aceton vorgelegt wird, tropft man zuerst langsam 337 mg (3 mmol) DABCO hinzu. Anschließend werden 637 mg (3 mmol)  $\text{FpCl}$ , ebenfalls in 10 ml Aceton

---

gelöst, hinzugetropft. Nach 12 h wird die überstehende braune Lösung abdekantiert und eingengt. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Pentan}$  erhält man ein braunes Pulver. Schmp.  $127^\circ\text{C}$ . Ausbeute 53%.  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{FeMnNO}_4\text{P}_2$  (M = 699.19 g/mol): Ber. C 44.6, H 3.2, N 2.0. Gef. C 43.9, H 3.5, N 2.3.

---

## 4. Darstellung der Eisen-Komplexe 9, 10, 13, 15, 18 und 19

### 4.1 $\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PPh}_3(\text{AuPPh}_3)_2}$ (9)

64.4 mg (0.131 mmol)  $\text{PPh}_3\text{AuCl}$  werden in 10 ml THF gelöst. Bei  $-78^\circ\text{C}$  wird eine Lösung von 31.2 mg (0.065 mmol)  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$  in 10 ml THF langsam hinzugegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung noch 48 h gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der schwarze Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel vom grünlich-gelben Filtrat abgezogen. Der ölige Rückstand wird aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert, es bilden sich dabei rasch gelbe Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Schmp.:  $172^\circ\text{C}$ . Ausbeute 73%.

$\text{C}_{58}\text{H}_{47}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{FeO}_3\text{P}_3$  (M = 1405.55): Ber. C 49.5, H 3.3. Gef. C 50.0, H 3.1.

### 4.2. $(\text{PPh}_3)_2\text{AuCl}$ (10)

77 mg (0.156 mmol)  $\text{PPh}_3\text{AuCl}$  und 50 mg (0.078 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{H}_2$  werden in einem Schlenkkolben in 15 ml THF vorgelegt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die anfangs braune Lösung färbt sich dabei grün-braun. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein dunkelgrüner Rückstand zurück. Dieser wird in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit n-Hexan überschichtet. An der Grenzfläche der beiden Lösungsmittel fällt nach einiger Zeit  $(\text{PPh}_3)_2\text{AuCl}$  (10) in Form schwach gelber Nadeln aus, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Schmp.:  $150^\circ\text{C}$ . Ausbeute 40%.

---

$C_{36}H_{30}AuClP$  (M = 757.00): Ber. C 57.1, H 4.0. Gef. C 57.3, H 3.1.

#### 4.3. *trans*- $Ph_3P(CO)_3FeSb_2Ph_4$ (13)

124 mg (0.259 mmol)  $K_2[Fe(CO)_3PPh_3]$  werden gemeinsam mit 353 mg (0.518 mmol)  $Ph_2SbCl$  im Schlenkkolben in 10 ml THF gelöst. Die Lösung färbt sich dabei sofort tiefrot. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, bis eine braune ölige Substanz übrig bleibt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus  $CH_2Cl_2/n$ -Hexan wird ein hellbraunes Pulver erhalten. Von diesem konnten ebenfalls aus  $CH_2Cl_2/n$ -Hexan für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden. Schmp.: 137°C. Ausbeute 63%.  $C_{46}H_{37}FeO_3PSb_2$  (M = 954.09): Ber. C 57.9, H 3.9. Gef. C 57.9, H 3.8.

#### 4.4. $Ph_3P(CO)_3FeSbMe_3$ (15)

275 mg (0.573 mmol)  $K_2[Fe(CO)_3PPh_3]$  werden gemeinsam mit 136 mg (0.573 mmol)  $Me_3SbCl_2$  im Schlenkkolben vorgelegt und in 20 ml THF gelöst. Die Lösung färbt sich dabei dunkelrot und es fällt ein heller feinverteilter Niederschlag aus. Nach 2 h Rühren wird die Reaktionslösung abdekantiert und i. Vak. eingengt. Es bleibt ein öliger Rückstand übrig. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus  $CH_2Cl_2/n$ -Hexan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden. Schmp.: 121°C. Ausbeute 55%.  $C_{24}H_{24}FeO_3PSb$  (M = 567.99): Ber. C 50.7, H 4.3. Gef. C 51.8, H 3.7.

---

#### 4.5. Umsetzung von $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$ mit $\text{Ph}_2\text{AsBr}$

Nach Zugabe von 155 mg  $\text{Ph}_2\text{AsBr}$  (0.50 mmol) zu einer THF-Suspension von 120 mg (0.250 mmol)  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$  setzte sofort eine intensive Gasentwicklung ein. Nach 40 h Rühren wurde die orange Lösung vom entstandenen hellbraunen Niederschlag abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand ist unlöslich in sämtlichen Lösungsmitteln und ließ sich nicht charakterisieren.

#### 4.6. Umsetzung von $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$ mit $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ zu $(\text{Ph}_2\text{ClSnOSnPh}_2\text{Cl})_2$ (**18**)

112 mg (0.235 mmol)  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$  werden im Schlenkkolben in 10 ml THF suspendiert und anschließend mit 124 mg (0.36 mmol)  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  versetzt. Nach 10 h Rühren wird vom hellbraunen Niederschlag abfiltriert und die rotbraune Lösung eingeeengt. Nach Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  fallen farblose Kristalle von **18** aus, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Ausbeute 30%.

$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{Sn}_4$  (M = 1265.50 g/mol): Ber. C 45.5, H 3.2. Gef. C 45.1, H 2.9.

#### 4.7. $\overline{\text{Fe}(\text{CO})_4\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{Cl}\}_2}$ (**19**)

123 mg (0.258 mmol)  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$  werden gemeinsam mit 204 mg (0.258 mmol)  $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$  im Schlenkkolben vorgelegt und mit 15 ml THF versetzt, wobei sich eine violett-braune Suspension bildet. Nach 15 h wird der hellgraue

---

Niederschlag abfiltriert, die inzwischen rot-braune Lösung zur Trockene eingeeengt und der Rückstand aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  umkristallisiert. Es bilden sich gelbe Nadeln, die aber für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet waren. Schmp.: > 143°C (Zers.). Ausbeute 53%.

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{FeO}_4\text{P}_2\text{Pt}_2$  (M = 1153.54 g/mol): Ber. C 41.6, H 2.6. Gef. C 44.1, H 2.8.

## D Zusammenfassung

Die Isolobal-Analogie ist ein nützliches Konzept zur Systematisierung metallierter Phosphor-Verbindungen, aber auch zur Synthesestrategie bzw. Abschätzung von Reaktivitätspotentialen isolobaler Fragmente. Im ersten Teil der Arbeit werden neue Beispiele von mono- bzw. dimetallierten Phosponium-Salzen, nämlich Mono- und Dimanganiophosponium-Salze mit dem 17-VE-Komplexfragment  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})$  vorgestellt.

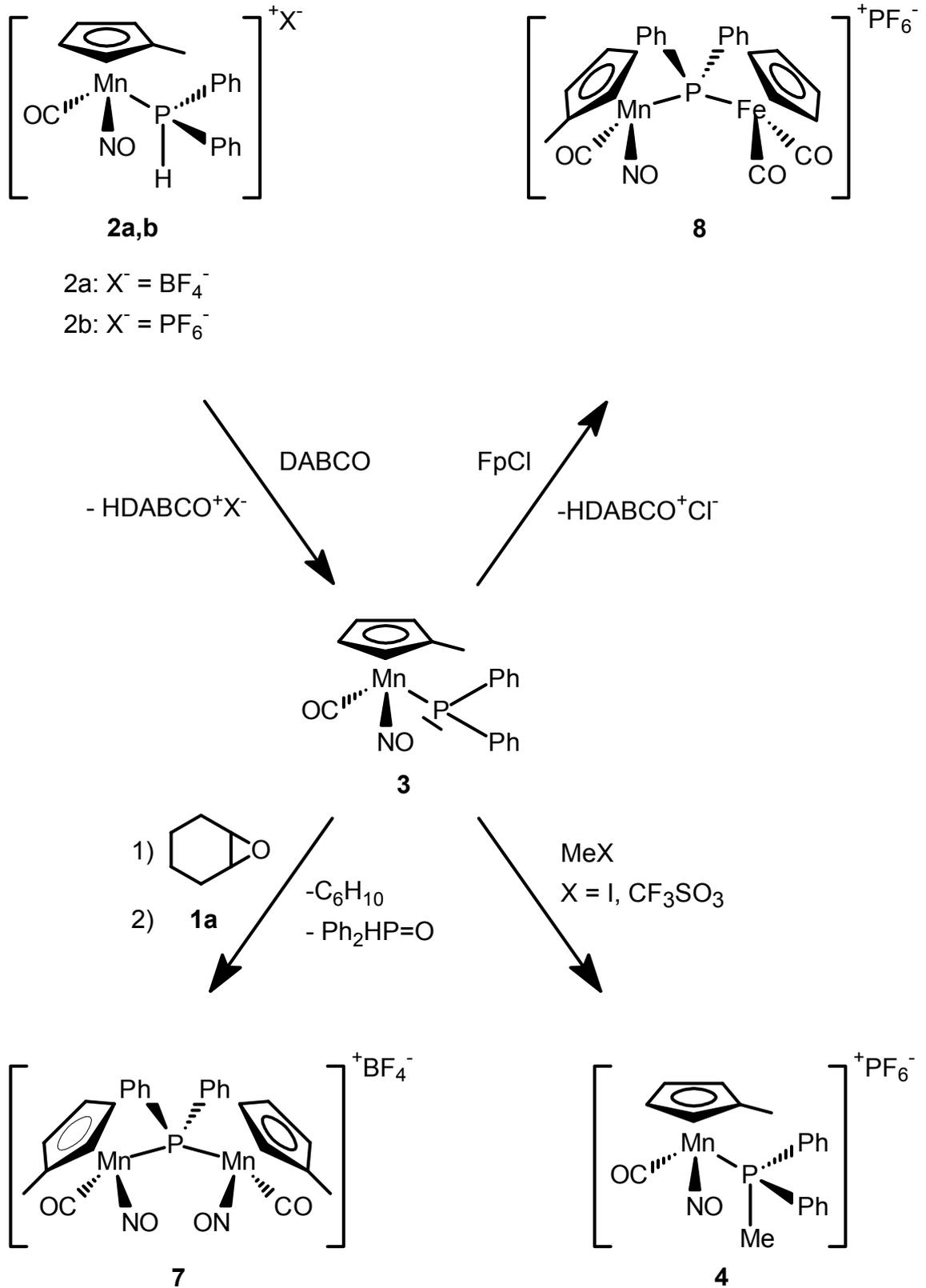
Aus **1a,b** lassen sich mit  $\text{Ph}_2\text{PH}$  die Monomanganiophosponium-Salze  $[\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\}\text{PPh}_2\text{H}]^+\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$ ) (**2a,b**) darstellen. Diese werden mit Hilfe von DABCO zum Monomanganiophosphan **3** deprotoniert, das allerdings so instabil ist, daß es nicht in reiner Form isoliert werden kann. Seine Existenz läßt sich aber durch chemische Reaktionen indirekt nachweisen. So wird **3** mit MeI bzw.  $\text{MeSO}_3\text{CF}_3$  am Phosphor zum methylierten Monomanganiophosponium-Salz **4** umgesetzt. Das methylierte Manganiophosponiumsalz **4** konnte auf zweierlei Weise erhalten werden: es entsteht sowohl mit Methyljodid als auch mit Trifluorsulfonsäuremethylester als Methylierungsmittel aus **3**. Die direkte Methylierung mit MeI ist dabei vorzuziehen, da keine Base eingesetzt werden muß. Aus **3** läßt sich durch Metallierung mit  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  auch ein bisher unbekanntes heterodimetalliertes Ferriomanganiophosponium-Salz in Form von **8** synthetisieren. Die für die Darstellung von Diferriphosponium-Salzen gängige Silylmethode aus  $\text{FpCl}$  und  $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$  läßt sich nicht auf Mangan übertragen, weil ein geeignetes Mangan-Edukt mit einem Halogeno-Liganden fehlt. Stattdessen muß man von dem metallorganischen Salz  $[\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\}\text{PPh}_2\text{H}]\text{BF}_4$  mit dem

---

ausgesprochen harten Anion  $\text{BF}_4^-$  als Edukt ausgehen, dieses deprotonieren und mit dem Epoxid  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  zu **7** umsetzen.

Dies hat zur Folge, daß Dimanganiophosphonium-Salze präparativ aufwendiger dargestellt werden müssen, da letztlich zwei Syntheseschritte notwendig sind. Eine große Schwierigkeit ist dabei die Produktisolierung, da die zunächst eingesetzte Base DBU nur äußerst schlecht abgetrennt werden kann. Bei Verwendung der festen Base DABCO konnte diese durch mehrmaliges Waschen mit n-Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vollständig entfernt werden und **7** sauber erhalten werden.

Eine Übersicht der bisher behandelten Reaktionen mit dem Metallorest  $\text{CpMn}(\text{CO})\text{NO}$  ist in Schema 1 wiedergegeben.



Schema 1

---

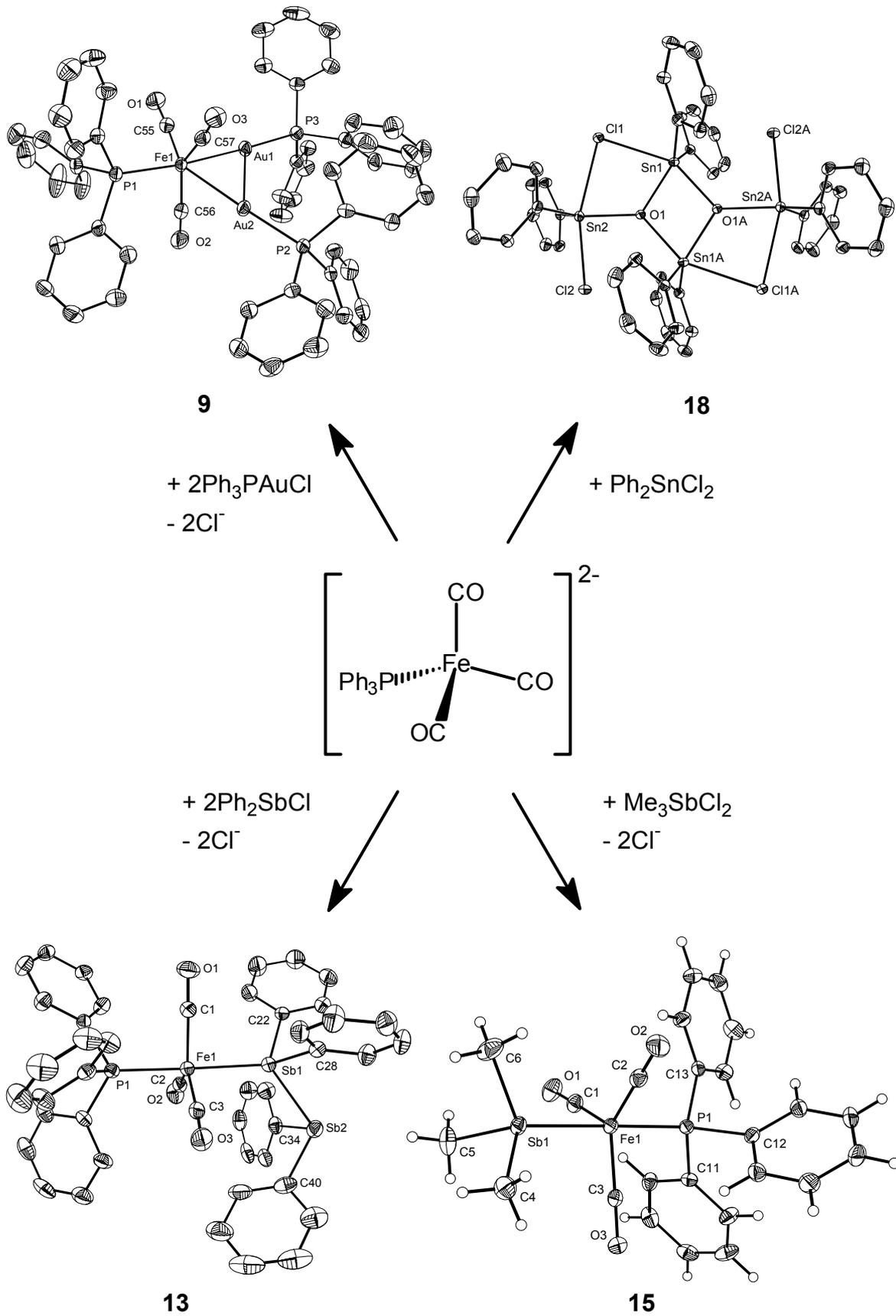
Im zweiten Teil der Arbeit wird die Lewis-Basen-Aktivität von stark reduzierten Carbonyl-Ferraten untersucht. Es wurde hauptsächlich das phosphansubstituierte Eisen-Salz  $K_2[Fe(CO)_3PPh_3]$  eingesetzt und mit verschiedenen metallorganischen Lewissäuren umgesetzt. Neben den erwarteten Produkten wurden auch einige überraschende Ergebnisse erzielt (Schema 2). Der  $\eta^2$ -Digold-Komplex **9** entsteht durch Umsetzung von  $K_2[Fe(CO)_3PPh_3]$  mit zwei Äquivalenten  $Ph_3PAuCl$  wobei wegen der bei Gold(I) ausgeprägten  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkung - von Schmidbaur auch Aurophilie genannt - eine Au-Au-Bindung entsteht, die mit dem nucleophilen Eisenatom eine Dreiringstruktur ausbildet.

Die Bildung von **9** stellt eine metallassozierte Kopplungsreaktion für Au(I)-Ionen dar. Eine analoge Kopplungsreaktion wird beobachtet, wenn  $K_2[Fe(CO)_3PPh_3]$  mit  $Ph_2SbCl$  zum Distiban-Komplex **13** umgesetzt wird. Das dabei im Sinne einer "Wurtz-Reaktion" gebildete Tetraphenyldistiban koordiniert einfach einzähnig an das metallorganische Komplexfragment in trans-Position zum Phosphanliganden; bisher waren in der Literatur nur zweifach verbrückende Distiban-Liganden bekannt.

Eine Umsetzung mit dem gruppenhomologen Diphenylchlorarsan scheiterte, da es nach o.g. Literaturvorschriften nicht genügend rein dargestellt werden konnte. Als Hauptprodukt fiel stets  $Ph_2AsBr$  an. Dessen analoge Umsetzung führte nicht zum erwarteten Ergebnis, da sich der Eisenkomplex zersetzte. Dagegen führte die Reaktion von  $K_2[Fe(CO)_3PPh_3]$  mit dem Stiboran  $Me_3SbCl_2$  zum erwarteten Komplex **15**, in dem mit  $PPh_3$  und  $SbMe_3$  zwei gruppenhomologe Liganden gleichzeitig in trans-Position am trigonal-bipyramidalen Eisenzentrum gebunden sind (Schema 2). Wird  $K_2[Fe(CO)_3PPh_3]$  mit  $Ph_2SnCl_2$  umgesetzt, so entstehen

---

einerseits die labilen Komplexe **16** und **17**, die sich nicht isolieren lassen, andererseits völlig überraschend nach einiger Zeit das thermodynamisch stabile Distannoxan-Derivat **18**. Diese literaturbekannte Verbindung wurde aus  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  und gängigen Basen über hydrolytische Teilreaktionen hergestellt. Hier übernimmt offensichtlich das Carbonylferrat diese Basenfunktion; offenbar sind bei dieser Langzeitreaktion  $\text{H}_2\text{O}$ -Spuren nicht ganz auszuschließen. Das Säure-Base-Addukt **18** ist auf eine hydrolytische Konkurrenzreaktion mit den Basen THF und  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]^{2-}$  zurückzuführen, bei der der zuerst entstehende Komplex **16** gespalten wird und mit der stärkeren Base  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]^{2-}$  das Hydrolyse-Produkt **18** liefert.



Schema 2

---

## E Tabellenanhang

Tabelle 1. Kristallographische Daten für  $C_{20}H_{20}F_6MnNO_2P_2$  (4)

---

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	$a = 10.918(4) \text{ \AA}$ $b = 17.379(6) \text{ \AA}$ $c = 11.684(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00(2)^\circ$ , $\beta = 92.08(2)^\circ$ $\gamma = 90.00(2)^\circ$
Zellvolumen	$2215.5(13) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit	$Z = 4$
Molekulargewicht	537.25
$\rho_{\text{(calc.)}}$	$1.611 \text{ gcm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$0.808 \text{ mm}^{-1}$
Strahlung	Mo- $K_\alpha$ , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Meßtemperatur	295(2) K
Gemessene Reflexe	3643
Unabhängige Reflexe	3442 ( $R_{\text{int}} = 0.0792$ )
Korrekturen	Lp, LINDECAY
Verfeinerte Parameter	347
Extrema (max./min.)	$+0.796/-0.514 \text{ e\AA}^{-3}$
R-Werte <sup>a</sup> [mit $I > 2\sigma I$ ]	$R_1 = 0.0633$ , $wR_2 = 0.2104$

<sup>a</sup>Gewichtung:  $w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.1694 P)^2 + 7.2145 P$ ;  $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

---

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{MnNO}_2\text{P}_2$  (4)

Atom	x	y	z	U(eq)
Mn1	7666(1)	2603(1)	9673(1)	38(1)
P1	8180(2)	1325(1)	9551(1)	38(1)
P2	7731(2)	1580(1)	4365(2)	67(1)
F1	8019(12)	2327(6)	5074(9)	154(7)
F2	7411(12)	828(5)	3670(9)	127(5)
F3	6384(7)	1859(6)	4157(16)	122(5)
F4	8154(14)	1988(5)	3263(7)	109(5)
F5	7315(12)	1170(6)	5496(7)	110(5)
F6	9051(8)	1275(7)	4634(18)	168(8)
F1A	8263(18)	2412(7)	4572(22)	171(15)
F2A	7189(18)	761(8)	4129(23)	205(19)
F3A	8275(42)	1317(15)	5544(20)	248(21)
F4A	6526(17)	1831(13)	4926(28)	163(14)
F5A	8930(15)	1343(11)	3761(24)	116(9)
F6A	7159(29)	1861(12)	3175(14)	133(11)
O1	5638(6)	2277(4)	11129(6)	75(2)
O2	9432(6)	2940(4)	11491(5)	81(2)
N1	8707(6)	2772(4)	10767(5)	56(2)
C1	6435(6)	2399(3)	10560(6)	41(2)
C2	8155(6)	3699(4)	8929(6)	47(2)
C3	6882(7)	3616(4)	8936(7)	53(2)
C4	6524(8)	2979(4)	8246(7)	62(2)
C5	7584(8)	2656(4)	7842(6)	57(2)
C6	8580(7)	3069(4)	8261(6)	51(2)
C7	8892(8)	4316(4)	9482(7)	66(2)
C8	6961(6)	661(3)	9107(5)	41(1)
C9	5907(6)	914(4)	8568(7)	55(2)
C10	4998(7)	385(5)	8232(8)	65(2)
C11	5173(8)	-381(5)	8441(7)	64(2)
C12	6205(8)	-634(4)	8975(7)	62(2)
C13	7106(7)	-131(4)	9311(7)	54(2)
C14	9428(6)	1114(4)	8610(6)	43(2)
C15	9290(7)	666(5)	7631(6)	57(2)
C16	10263(8)	514(5)	6954(7)	65(2)
C17	11389 (7)	813(5)	7248(7)	61(2)

---

C18	11543(7)	1259(5)	8206(8)	64(2)
C19	10585(6)	1413(4)	8885(7)	52(2)
C20	8741(7)	959(4)	10936(6)	56(2)

---

Tabelle 3. Kristallographische Daten für C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P (7).

---

Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)
Gitterkonstanten	a = 13.769(4) Å b = 14.007(6) Å c = 14.020(5) Å β = 90.00°
Zellvolumen	2704.2(16) Å <sup>3</sup>
Formeleinheit	Z = 4
Molekulargewicht	656.13
ρ <sub>(calc.)</sub>	1.612 gcm <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.057 mm <sup>-1</sup>
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> , λ = 0.71073 Å
Meßtemperatur	193 K
Gemessene Reflexe	14084
Unabhängige Reflexe	4627 (R <sub>int</sub> = 0.0876)
Korrekturen	Full-matrix Least-Squares on F <sup>2</sup>
Verfeinerte Parameter	347
Extrema (max./min.)	+0.430/-0.410 eÅ <sup>-3</sup>
R-Werte <sup>a</sup> (mit F > 4σ(F))	R <sub>1</sub> = 0.0587, wR <sub>2</sub> = 0.0991

<sup>a</sup>Gewichtung:  $w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0000 P)^2 + 5.4462 P$ ;  $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

---

Tabelle 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$  (7)

Atom	x	y	z	U(eq)
Mn1	9148.6(6)	7025.7(5)	2034.5(6)	26.9(2)
Mn2	6483.7(6)	6125.2(5)	2872.4(6)	26.9(2)
P1	8057.8(11)	6642.9(9)	3275.2(9)	22.4(3)
F1	7767(4)	7309(4)	9337(3)	94.0(17)
F2A	7736(11)	8408(6)	8180(10)	109(6)
F2	8209(10)	8485(3)	8305(10)	104(4)
F3A	7910(02)	6938(8)	7727(8)	211(15)
F3	7308(4)	7298(7)	7896(5)	76(3)
F4A	9034(4)	7682(15)	8569(8)	120(7)
F4	8851(5)	7046(5)	8156(8)	87(4)
O1	8132(3)	8617(3)	1192(3)	46.2(12)
O2	10394(3)	8122(3)	3303(3)	51.7(12)
O3	6241(3)	7583(3)	1412(3)	50.1(13)
O4	6994(3)	4616(3)	1569(3)	46.1(11)
N1	8502(4)	7974(4)	1570(3)	42.8(13)
N2	6828(3)	5236(3)	2098(4)	37.7(12)
B1	8070(3)	7546(3)	8452(3)	40.6(19)
C1	10136(4)	5809(4)	1905(4)	34.1(15)
C2	9175(5)	5522(4)	1712(4)	33.4(14)
C3	8805(5)	6039(4)	920(4)	35.7(16)
C4	9577(5)	6661(4)	617(4)	33.6(15)
C5	10370(5)	6533(4)	1210(4)	35.2(15)
C6	10793(5)	5402(5)	2621(4)	49.4(18)
C7	9881(4)	7676(3)	2816(4)	23.4(12)
C9	5101(4)	5469(4)	3267(4)	33.4(14)
C10	5040(4)	6460(4)	3354(4)	37.4(15)
C11	5734(5)	6776(4)	4036(4)	37.6(16)
C12	6220(5)	5960(4)	4376(4)	37.4(16)
C13	5857(5)	5164(4)	3897(4)	35.6(15)
C14	4480(5)	4830(5)	2667(4)	49.1(18)
C15	6366(4)	7021(3)	1993(4)	25.3(12)
C17	7916(4)	7674(3)	4074(4)	24.6(13)
C18	7737(4)	8571(4)	3696(4)	29.9(14)
C19	7598(5)	9370(4)	4288(4)	38.2(16)
C20	7631(5)	9255(4)	5264(5)	43.6(17)
C21	7760(5)	8363(5)	5648(4)	37.0(16)

---

C22	7920(5)	7582(4)	5084(4)	33.7(14)
C23	8696(4)	5786(4)	4042(3)	24.6(13)
C24	8471(5)	4820(3)	4046(4)	28.8(13)
C25	9015(5)	4168(4)	4574(4)	34.8(15)
C26	9792(5)	4486(4)	5110(4)	36.5(15)
C27	10029(5)	5441(4)	5105(4)	34.4(15)
C28	9497(4)	6077(4)	4568(4)	28.3(13)

---

Tabelle 5. Kristallographische Daten für  $C_{58}H_{47}Au_2Cl_2FeO_3P_3$  (**9**)

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	$a = 11.554(2)\text{\AA}$ $b = 13.581(2)\text{\AA}$ $c = 19.107(4)\text{\AA}$ $\alpha = 91.721(14)^\circ$ , $\beta = 101.810(14)^\circ$ $\gamma = 112.607(12)^\circ$
Zellvolumen	$2689.7(8)\text{\AA}^3$
Formeleinheit	$Z = 2$
Molekulargewicht	1405.55
$\rho_{(\text{calc.})}$	$1.736\text{ gcm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$5.939\text{ mm}^{-1}$
Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0.71073\text{\AA}$
Meßtemperatur	295(2) K
Gemessene Reflexe	8803
Unabhängige Reflexe	8395 [ $R_{\text{int}} = 0.0138$ ]
Korrekturen	Full-matrix least-squares on $F^2$
Verfeinerte Parameter	642
Extrema (max./min.)	$+0.902/-0.687\text{ e\AA}^{-3}$
R-Werte <sup>a</sup> (mit $F > 4\sigma(F)$ )	$R_1 = 0.0293$ , $wR_2 = 0.0605$

<sup>a</sup>Gewichtung:  $w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0296 P)^2 + 2.0915 P$ ;  $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Tabelle 6. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $\text{C}_{58}\text{H}_{47}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{FeO}_3\text{P}_3$  (**9**)

Atom	x	y	z	U(eq)
Au1	1910(1)	9226(1)	7987(1)	46(1)
Au2	812(1)	7716(1)	6690(1)	46(1)
Fe1	82(1)	7409(1)	7864(1)	37(1)
O1	587(5)	8172(4)	9381(2)	75(1)
O2	-1547(5)	8359(5)	7032(3)	89(2)
O3	1859(5)	6347(4)	7832(3)	76(1)
P1	-1570(1)	5953(1)	7935(1)	41(1)
P2	1535(1)	7924(1)	5661(1)	43(1)
P3	3553(1)	10881(1)	8157(1)	46(1)
C1	-2510(6)	6126(5)	8566(3)	51(2)
C2	-2816(7)	5487(6)	9098(4)	73(2)
C3	-3499(8)	5677(9)	9568(4)	99(3)
C4	-3881(9)	6504(8)	9497(6)	111(3)
C5	-3648(11)	7120(8)	8936(7)	137(5)
C6	-2932(9)	6951(6)	8500(5)	99(3)
C7	-1145(5)	4862(4)	8270(3)	46(1)
C8	-161(7)	5091(6)	8878(4)	68(2)
C9	196(8)	4302(7)	9160(4)	89(3)
C10	-417(9)	3269(7)	8830(5)	87(2)
C11	-1363(8)	3029(6)	8231(5)	81(2)
C12	-1746(7)	3809(5)	7940(4)	66(2)
C13	-2870(5)	5290(4)	7126(3)	47(1)
C14	-2568(7)	5269(6)	6460(3)	66(2)
C15	-3525 (7)	4778(7)	5847(4)	84(2)
C16	-4788(7)	4267(6)	5880(4)	83(2)
C17	-5114(6)	4300(5)	6517(4)	68(2)
C18	-4159 (6)	4792(5)	7148(4)	59(2)
C19	3145(5)	7936(5)	5782(3)	49(1)
C20	3973(6)	8455(6)	5352(3)	63(2)
C21	5137(7)	8363(7)	5430(4)	79(2)
C22	5489(7)	7772(7)	5923(5)	83(2)
C23	4704(8)	7271(6)	6365(5)	84(2)
C24	3523(6)	7375(5)	6303(4)	62(2)
C25	570(5)	6871(5)	4917(3)	45(1)
C26	-728(6)	6318(5)	4896(3)	60(2)
C27	-1505(7)	5547(6)	4314(4)	80(2)

---

C28	-1021(9)	5323(6)	3771(4)	77(2)
C29	241(8)	5854(6)	3789(4)	78(2)
C30	1039(7)	6624(6)	4358(4)	70(2)
C31	1638(5)	9168(5)	5293(3)	45(1)
C32	1184(6)	9220(6)	4581(4)	64(2)
C33	1216(7)	10175(7)	4339(4)	78(2)
C34	1678(7)	11083(6)	4812(5)	76(2)
C35	2140(8)	11050(6)	5530(5)	79(2)
C36	2119(6)	10097(5)	5770(4)	60(2)
C37	3020(6)	11972(5)	7998(3)	50(2)
C38	3704(7)	12991(5)	8367(4)	65(2)
C39	3238(8)	13790(6)	8244(4)	79(2)
C40	2106(9)	13571(7)	7777(4)	87(2)
C41	1420(9)	12570(8)	7389(5)	102(3)
C42	1870(7)	11765(6)	7513(4)	81(2)
C43	4610(5)	11262(4)	9054 (3)	47(1)
C44	4122(7)	10889(5)	9629(3)	60(2)
C45	4892(9)	11180(7)	10322(4)	83(2)
C46	6167(10)	11861(8)	10426(5)	100(3)
C47	6665(8)	12227(7)	9854(5)	94(3)
C48	5898(7)	11935(6)	9167(4)	74(2)
C49	4610(5)	10965(4)	7555(3)	49(2)
C50	4964(6)	11774(5)	7121(4)	62(2)
C51	5728(7)	11762(6)	6655(4)	76(2)
C52	6179(7)	10988(7)	6638(4)	86(2)
C53	5846(8)	10170(7)	7065(4)	85(2)
C54	5039(7)	10156(5)	7520(4)	65(2)
C55	421(6)	7905(5)	8775(3)	48(1)
C56	-884(6)	7986(5)	7348(3)	55(2)
C57	1162(6)	6778(5)	7816(3)	51(2)
CI1	805(4)	1054(3)	9233(2)	169(2)
C58	-567(10)	-80(11)	8883(14)	196(14)
CI2	-1940(6)	196(7)	8794(9)	167(5)
C58A	-803(13)	159(19)	9115(20)	129(13)
CI2A	1750(18)	-186(12)	8341(12)	244(10)

---

Tabelle 7. Kristallographische Daten für  $C_{36}H_{30}AuClP_2$  (**10**)

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	$a = 10.7552(11) \text{ \AA}$ $b = 13.046(2) \text{ \AA}$ $c = 19.941(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 104.831(15)^\circ, \beta = 106.21(2)^\circ$ $\gamma = 103.575(11)^\circ$
Zellvolumen	$1714.2 \text{ \AA}^3$
Formeleinheit	$Z = 2$
Molekulargewicht	841.88
$\rho_{\text{(calc.)}}$	$1.631 \text{ gcm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$4.644 \text{ mm}^{-1}$
Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Meßtemperatur	295(2) K
Gemessene Reflexe	5681
Unabhängige Reflexe	5353 [ $R_{\text{int}} = 0.0160$ ]
Korrekturen	Full-matrix least-squares on $F^2$
Verfeinerte Parameter	388
Extrema (max./min.)	+2.864/-1.997 $e\text{\AA}^{-3}$
R-Werte <sup>a</sup> (mit $F > 4\sigma(F)$ )	$R_1 = 0.0374, wR_2 = 0.1020$

<sup>a</sup>Gewichtung:  $w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0727 P)^2 + 3.3601 P$ ;  $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Tabelle 8. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{AuClP}_2$  (**10**)

Atom	x	y	z	U(eq)
Au1	2974(1)	5359(1)	2417(1)	36(1)
P1	2532(2)	3449(1)	2049(1)	35(1)
P2	2125(2)	6690(1)	3222(1)	36(1)
Cl1	4674(2)	6284(2)	1696(2)	60(1)
C1	3635(6)	2762(5)	1556(5)	40(1)
C2	4304(7)	3210(6)	966(6)	50(2)
C3	5077(9)	2677(7)	532(7)	61(2)
C4	5206(9)	1700(7)	694(7)	63(2)
C5	4562(8)	1256(6)	1282(7)	58(2)
C6	3756(8)	1767(6)	1706(6)	48(2)
C7	828(7)	2689(6)	1059(5)	42(1)
C8	483(8)	1680(7)	276(6)	59(2)
C9	-793(10)	1173(8)	-519(8)	79(3)
C10	-1784(9)	1678(9)	-502(8)	74(3)
C11	-1498(8)	2668(9)	282(8)	74(3)
C12	-211(7)	3167(7)	1071(7)	57(2)
C13	2585(7)	3119(5)	3248(5)	41(1)
C14	1421(8)	2583(6)	3396(6)	52(2)
C15	1533(10)	2441(8)	4369(7)	65(2)
C16	2775(11)	2829(8)	5185(7)	70(2)
C17	3923(10)	3357(8)	5032(7)	67(2)
C18	3831(8)	3489(6)	4076(6)	53(2)
C19	306(6)	6298(5)	2442(5)	39(1)
C20	-68(8)	6085(7)	1357(6)	57(2)
C21	-1428(8)	5732(7)	707(6)	60(2)
C22	-2431(7)	5599(7)	1148(6)	55(2)
C23	-2065(8)	5841(8)	2218(6)	61(2)
C24	-711(7)	6191(7)	2870(6)	53(2)
C25	2184(6)	6704(5)	4543(5)	40(1)
C26	2183(10)	5755(7)	4792(7)	66(2)
C27	2173(13)	5704(9)	5767(8)	82(3)
C28	2215(10)	6622(9)	6518(7)	70(2)
C29	2236(11)	7593(9)	6301(7)	77(3)
C30	2212(8)	7638(7)	5315(6)	56(2)
C31	2875(7)	8148(5)	3375(5)	43(2)
C32	2149(9)	8899(7)	3413(7)	61(2)

---

C33	2791(11)	10018(7)	3560(8)	74(3)
C34	4126(10)	10375(7)	3669(7)	68(2)
C35	4872(10)	9636(7)	3604(7)	67(2)
C36	4221(8)	8530(6)	3448(6)	51(2)

---

Tabelle 9. Kristallographische Daten für C<sub>45</sub>H<sub>35</sub>FeO<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> (**13**)

---

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Gitterkonstanten	a = 12.992(2) Å b = 10.462(2) Å c = 32.805(4) Å α = 90°, β = 98.274(2)°, γ = 90°
Zellvolumen	4412.5(12) Å <sup>3</sup>
Formeleinheit	Z = 4
Molekulargewicht	1038.98
ρ <sub>(calc.)</sub>	1.564 gcm <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.736 mm <sup>-1</sup>
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> , λ = 0.71073 Å
Meßtemperatur	293(2) K
Gemessene Reflexe	7221
Unabhängige Reflexe	6885 (R <sub>int</sub> = 0.0211)
Korrekturen	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Verfeinerte Parameter	525
Extrema (max./min.)	+0.856/-0.725 eÅ <sup>-3</sup>
R-Werte <sup>a</sup> [mit I > 2σI]	R <sub>1</sub> = 0.0467, wR <sub>2</sub> = 0.0928

<sup>a</sup>Gewichtung:  $w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.1694 P)^2 + 7.2145 P$ ;  $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

---

Tabelle 10. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{FeO}_3\text{Sb}_2$  (**13**)

Atom	x	y	z	U(eq)
Sb1	6983(1)	-89(1)	4178(1)	42(1)
Sb2	6019(1)	1246(1)	4771(1)	58(1)
Fe1	7392(1)	802(1)	3527(1)	38(1)
P1	7713(1)	1554(2)	2936(1)	37(1)
O1	9082(5)	2343(6)	3955(2)	79(2)
O2	5262(4)	1735(5)	3349(2)	71(2)
O3	7892(5)	-1767(5)	3275(2)	76(2)
C1	7682(6)	-748(7)	3377(2)	50(2)
C2	6106(6)	1368(6)	3422(2)	46(2)
C3	8411(6)	1737(7)	3796(2)	53(2)
C4	7195(5)	3139(6)	2794(2)	43(2)
C5	6782(5)	3449(7)	2392(2)	57(2)
C6	6434(6)	4690(8)	2299(3)	73(2)
C7	6506(7)	5588(8)	2596(3)	79(3)
C8	6882(7)	5297(7)	2991(3)	75(2)
C9	7228(6)	4075(6)	3091(2)	58(2)
C10	7215(5)	561(6)	2494(2)	39(1)
C11	7743(5)	395(7)	2161(2)	53(2)
C12	7344(6)	-370(8)	1833(2)	63(2)
C13	6422(5)	-990(7)	1834(2)	53(2)
C14	5888(5)	-845(6)	2157(2)	51(2)
C15	6270(5)	-59(7)	2484(2)	51(2)
C16	9088(5)	1720(6)	2884(2)	43(2)
C17	9453(6)	2732(7)	2671(3)	65(2)
C18	10488(7)	2781(10)	2615(3)	90(3)
C19	11161(6)	1840(10)	2777(3)	84(3)
C20	10800(6)	859(8)	2982(3)	75(2)
C21	9787(5)	800(7)	3042(2)	58(2)
C22	5974(5)	-1702(6)	4099(2)	44(2)
C23	5485(6)	-2023(7)	3712(2)	63(2)
C24	4789(7)	-3023(9)	3660(3)	83(3)
C25	4566(7)	-3701(8)	3994(3)	84(3)
C26	5034(7)	-3388(8)	4383(3)	75(2)
C27	5737(6)	-2393(7)	4432(2)	60(2)
C28	8282(5)	-886(6)	4566(2)	46(2)
C29	9175(6)	-1103(8)	4404(2)	64(2)

---

C30	10037(7)	-1632(9)	4645(3)	79(3)
C31	9975(7)	-1964(8)	5040(3)	71(2)
C32	9103(6)	-1747(8)	5205(2)	67(2)
C33	8245(6)	-1196(7)	4974(2)	59(2)
C34	4568(6)	1658(7)	4393(2)	55(2)
C35	4116(7)	2850(8)	4408(2)	68(2)
C36	3121(7)	3076(9)	4206(3)	78(3)
C37	2570(7)	2126(11)	3985(3)	83(3)
C38	3008(7)	942(11)	3972(3)	88(3)
C39	3985(7)	703(9)	4171(3)	75(2)
C40	6790(6)	3016(8)	4694(3)	67(2)
C41	7436(7)	3501(10)	5033(3)	93(3)
C42	8010(10)	4628(12)	4998(5)	121(5)
C43	7913(10)	5245(11)	4628(5)	123(5)
C44	7262(10)	4794(9)	4289(4)	112(4)
C45	6702(8)	3665(8)	4327(3)	84(3)

---

Tabelle 11. Kristallographische Daten für  $C_{24}H_{24}FeO_3PSb$  (15)

Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P b c a
Gitterkonstanten	a = 10.89770(10) Å b = 16.63960(10) Å c = 26.7645(2) Å β = 90.00°
Zellvolumen	4853.30(6) Å <sup>3</sup>
Formeleinheit	Z = 8
Molekulargewicht	569.00
ρ <sub>(calc.)</sub>	1.557 g/cm <sup>-1</sup>
Absorptionskoeffizient	1.798 mm <sup>-1</sup>
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> , λ = 0.71073
Meßtemperatur	200(2) K
Gemessene Reflexe	70393
Unabhängige Reflexe	5563 (R <sub>int</sub> = 0.0797)
Korrekturen	numerisch
Verfeinerte Parameter	274
Extrema (max./min.)	1.404/-1.184 eÅ <sup>-3</sup>
R-Werte <sup>a</sup> [mit I > 2σI]	R1 = 0.0402 , wR2 = 0.1004

<sup>a</sup>Gewichtung:  $w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.1694 P)^2 + 7.2145 P$ ;  $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Tabelle 12. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{FeO}_3\text{PSb}$  (**15**)

Atom	x	y	z	U(eq)
Fe1	1792.4(5)	2073.3(4)	5882.4(2)	27.8(1)
C1	230(4)	2323(3)	5971.4(16)	38.1(10)
O1	-790(3)	2502(2)	6030.3(12)	56.2(9)
C2	2259(4)	1344(3)	5435.7(16)	38.1(10)
O2	2559(4)	865(2)	5147.8(12)	59.6(10)
C3	2944(4)	2624(2)	6204.8(16)	33.8(9)
O3	3697(3)	2988.8(18)	6405.0(13)	51.8(9)
Sb1	1836.8(3)	3113.8(1)	5228.3(1)	34.4(1)
C4	3506(5)	3714(3)	5123(2)	55.7(13)
C5	645(5)	4110(3)	5313(2)	64.6(16)
C6	1384(6)	2780(4)	4489.0(18)	65.5(15)
P1	1695.0(9)	1175.2(6)	6484.0(4)	26.2(2)
C11	1597(4)	1600(2)	7115.1(15)	28.5(9)
C21	631(4)	2125(3)	7222.1(16)	39.3(10)
C31	506(5)	2471(3)	7684.6(18)	47.5(12)
C41	1362(5)	2309(3)	8053.3(17)	49.1(12)
C51	2314(5)	1796(3)	7952.7(19)	56.3(14)
C61	2434(4)	1437(3)	7488.0(16)	45.1(11)
C12	2995(4)	479(2)	6539.3(15)	30.8(9)
C22	4183(4)	756(3)	6469.6(18)	42.9(11)
C32	5162(4)	260(3)	6549(2)	52.8(13)
C42	4993(4)	-530(3)	6686.8(19)	51.9(13)
C52	3829(4)	-825(3)	6743.6(19)	47.7(12)
C62	2832(4)	-321(3)	6670.3(17)	38.8(10)
C13	367(3)	498(2)	6465.4(15)	29.5(9)
C23	-149(4)	165(2)	6894.1(15)	37.3(10)
C33	-1114(4)	-376(3)	6861.5(19)	48.9(12)
C43	-1567(4)	-594(3)	6402(2)	47.6(13)
C53	-1070(4)	-275(3)	5974.6(18)	48.2(12)
C63	-105(4)	270(2)	6005.5(16)	38.9(10)

Tabelle 13. Kristallographische Daten für C<sub>48</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub> (**18**)

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
Gitterkonstanten	a = 10.29280(10) Å b = 10.23560(10) Å c = 22.2325(2) Å α = 90.00°, β = 100.8869(5)°, γ = 90.00°
Zellvolumen	2300.10(4) Å <sup>3</sup>
Formeleinheit	Z = 2
Molekulargewicht	1265.36
ρ <sub>(calc.)</sub>	1.827 g/cm <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	2.417 mm <sup>-1</sup>
Strahlung	Mo-Kα, λ = 0.71073
Meßtemperatur	200(2) K
Gemessene Reflexe	26088
Unabhängige Reflexe	5275 (R <sub>int</sub> = 0.0354)
Korrekturen	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Verfeinerte Parameter	263
Extrema (max./min.)	2.190/-0.999 eÅ <sup>-3</sup>
R-Werte <sup>a</sup> [mit I > 2σI]	R1 = 0.0306 , wR2 = 0.0727

<sup>a</sup>Gewichtung:  $w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.1694 P)^2 + 7.2145 P$ ;  $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Tabelle 14. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{Sn}_4$  (**18**)

Atom	x	y	z	U(eq)
Sn1	8558.4(1)	113.5(1)	227.0(1)	22.3(1)
Sn2	8292.2(1)	-932.5(2)	-1340.7(1)	24.0(1)
Cl1	6463.8(7)	-517.6(8)	-631.5(3)	29.7(1)
Cl2	10371.2(8)	-977.3(8)	-1703.9(4)	34.1(1)
O1	9372(2)	-316(2)	-524.0(9)	24.9(4)
C11	8073(3)	-1425(3)	782.5(13)	26.6(6)
C21	6763(3)	-1518(3)	858.5(15)	32.4(7)
C31	6410(4)	-2386(4)	1281.1(17)	43.9(9)
C41	7345(5)	-3159(4)	1625.8(17)	49.0(10)
C51	8649(4)	-3083(4)	1552.9(17)	47.4(10)
C61	9018(4)	-2217(3)	1133.9(15)	36.4(8)
C12	7956(3)	2084(3)	256.6(13)	26.1(6)
C22	8889(4)	3082(3)	310.0(16)	36.2(8)
C32	8532(4)	4359(4)	401.0(19)	48.2(10)
C42	7229(5)	4644(4)	429.9(19)	49.1(10)
C52	6300(4)	3671(4)	372.8(17)	45.8(9)
C62	6666(3)	2389(3)	284.1(15)	34.5(7)
C13	7907(3)	-2987(3)	-1407.2(14)	28.2(7)
C23	7206(4)	-3658(4)	-1030.4(15)	38.7(8)
C33	6942(6)	-4983(4)	-1125.5(19)	50.9(11)
C43	7387(4)	-5635(4)	-1590.2(19)	48.7(10)
C53	8083(4)	-4977(4)	-1963.3(19)	43.6(9)
C63	8363(3)	-3659(3)	-1870.8(15)	34.9(7)
C14	7309(3)	451(3)	-1992.7(13)	26.3(6)
C24	7993(3)	1064(3)	-2397.4(15)	33.5(7)
C34	7324(4)	1819(4)	-2872.2(16)	41.5(9)
C44	5976(4)	1979(4)	-2947.1(17)	44.8(9)
C54	5296(4)	1393(4)	-2550.4(17)	47.4(9)
C64	5948(3)	616(4)	-2077.0(15)	35.0(7)

---

## F Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> G. Wittig, G. Geisler, *Ann. Chem.* **1953**, *44*, 580.
- <sup>2</sup> a) S. Lee, Y.K. Chung, T.-S. Yoon, W. Shin, *Organometallics* **1993**, *12*, 2873-2875; b) C. Geletneky, F.-H. Försterling, W. Bock, S. Berger, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2397-2401; c) N.E. Kolobova, L.L. Ivanov, O.S. Zhvanko, I.N. Chechulina, A.S. Batsanov, Y.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *238*, 223-229; d) U. Kunze, R. Merkel, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *219*, 69-79; W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer, W.D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2847; f) M. Schlosser, H.B. Tuong, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 675.
- <sup>3</sup> C. Klasen, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen, **1992**.
- <sup>4</sup> I.-P. Lorenz, C. Klasen, G. Effinger, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1993**, *77*, 37.
- <sup>5</sup> P. Mürschel, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1995**.
- <sup>6</sup> R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725-738.
- <sup>7</sup> W. Pohl, I.-P. Lorenz, H. Nöth, M. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 1485.
- <sup>8</sup> W. Pohl, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1995**.
- <sup>9</sup> I.-P. Lorenz, W. Pohl, H. Nöth, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 211-221.
- <sup>10</sup> J. Geicke, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1997**.
- <sup>11</sup> a) A. Werner, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie*, Braunschweig, **1905**, **1909**, **1913**, **1920**, **1923**; b) R. Weinland, *Einführung in der Chemie der Komplexverbindungen*, 2. Auflage, **1924**.

- 
- <sup>12</sup> F.A. Cotton, R.A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Oxford University Press, 1993.
- <sup>13</sup> a) M = Mn: A. Almendinger, G.G. Jacobsen, H.M. Seip, *Acta. Chem. Scand.* **1969**, 23, 685-686; b) M = Tc: M.F. Bailey, L.F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1140-1145; c) M = Mn und Re: M.R. Churchill, K.N. Amoh, H.J. Wassermann, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1609-1611.
- <sup>14</sup> a) J.D. Cotton, S.A.R. Knox, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 965-966; b) S.A.R. Knox, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A.* **1969**, 2259-2565; c) S.A.R. Knox, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A.* **1971**, 2874-2880.
- <sup>15</sup> a) M = Cr: R.D. Adams, D.M. Collins, F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 749-754; b) M = Mo, W: R.D. Adams, D.M. Collins, F.A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1086-1090.
- <sup>16</sup> a) M = Cr: M.D. Curtis, W.M. Butler, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 155, 131-145; b) M = Mo: R.J. Klingler, W.M. Butler, M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5034-5039; c) B.J. Morris-Sherwood, B.C. Powell, M.B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5079-5084.
- <sup>17</sup> U. Denninger, J.J. Schneider, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 213, 129-140.
- <sup>18</sup> F.A. Cotton, R.A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- <sup>19</sup> F.A. Cotton, R.A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, John Wiley and Sons, New York, **1982**.
- <sup>20</sup> C. Klasen, G. Effinger, S. Schmid, I.-P. Lorenz, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 705-712.

- 
- <sup>21</sup> B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 889-891.
- <sup>22</sup> B. W. Hames, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 650-656.
- <sup>23</sup> H. Brunner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *368*, 120-126.
- <sup>24</sup> J. Geicke, I.-P. Lorenz, K. Polborn, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *272*, 101-108.
- <sup>25</sup> R.B. King, *Organometallic Synthesis*, Vol. 1 (Transition-Metal Compounds), Academic Press, New York and London, **1965**.
- <sup>26</sup> A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova, L.L. Krasnoslobodskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1970**, *4*, 860-865.
- <sup>27</sup> N.G. Conelly, *Inorg Synth.* **1974**, *15*, 91.
- <sup>28</sup> H. Brunner, H. D. Schindler, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 135-141.
- <sup>29</sup> M. Driess, C. Monsé, K. Merz, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3838-3840.
- <sup>30</sup> G. Effinger, W. Hiller, I.-P. Lorenz, *Z. Naturforsch.* **1987**; *42b*, 1315-1327.
- <sup>31</sup> M.A. Green, A.G. Orpen, I.D. Salter, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1982**, 813-814; M. Green, A.G. Orpen, I.D. Salter, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2497-2503.
- <sup>32</sup> J.W. Lauher, persönliche Mitteilung; F.E. Simon Dissertation, State University of New York at Stony Brook, **1981**.
- <sup>33</sup> C.E. Bryant, K.P. Hall, D.M.P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1983**, 843-845.
- <sup>34</sup> S.A.R. Knox, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2559-2565.

- 
- <sup>35</sup> B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, A. Sanders, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, C29-C32; R.D. George, S.A.R. Knox, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 972-975.
- <sup>36</sup> L.W. Arndt, C.E. Ash, M.Y. Darensbourg, Y.M. Hsiao, C.M. Kim, J. Reibenspies, K.A. Youngdahl, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 733-741.
- <sup>37</sup> H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 439-441.
- <sup>38</sup> Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 749-757; P.K. Mehrotra, R. Hoffmann, *ibid* **1978**, *17*, 2187-2189.
- <sup>39</sup> P. Pyykkö, J.P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276-281; K.S. Pitzer, *ibid* **1979**, *12*, 271-275.
- <sup>40</sup> T. Ziegler, J.G. Snijders, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 1271-1284.
- <sup>41</sup> J. Bravo, J.S. Casas, Y.P. Mascarenhas, A. Sanchez, C. Santos, J. Soedo, *J. Chem. Commun.* **1986**, 1100-1101.
- <sup>42</sup> G.C. Stocco, R.S. Tobias, *J. Amer. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5057-5065.
- <sup>43</sup> L. Malatesta, L. Naldini, G. Simonetta, F. Cariati, *Coordin. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 255-262.
- <sup>44</sup> C. Kowala, J.M. Swan, *Aust. J. Chem.* **1966**, *19*, 547-554.
- <sup>45</sup> J.M. Meyer, A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 1328-1331.
- <sup>46</sup> N.C. Baenziger, K.M. Dittmore, J.R. Doyle, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 805-811.
- <sup>47</sup> E.C. Alyea, J.M. Malito, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2409-2413.

- 
- 48 S. Attar, W.H. Bearden, N.W. Alcock, E.C. Alyea, J.H. Nelson, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 425-433.
- 49 M.O. Albers, E. Singleton, N.J. Coville, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 168-173.
- 50 M.O. Albers, N.J. Coville, T.V. Ashworth, E. Singleton, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *217*, 385-390.
- 51 M.O. Albers, N.J. Coville, E. Singleton, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 261-266.
- 52 Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie, Eisen-Organische Verbindungen*, Teil B, U. Kruerke (ed.), Springer Verlag, Berlin, **1978**.
- 53 P.M. Treichel, W.M. Douglas, W.K. Dean, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1615-1618.
- 54 J.D. Cotton, R.L. Heazlewood, *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 2673-2677.
- 55 J.-J. Legendre, C. Girard, M. Huber, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, *6*, 1998-2000.
- 56 J.P. Collmann, R.G. Komoto, W.O. Siegl, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2389-2390.
- 57 A.H. Cowley, N.C. Norman, M. Pakulski, D.L. Bricker, D.H. Russel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8211-18; A.H. Cowley, N.C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6844-6845.
- 58 W. Malisch, P. Panster, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76*, C7-C10.
- 59 H.J. Breunig, W. Fichtner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *454*, 167-174.
- 60 M. Brockhaus, F. Staudacher, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3716-3725.
- 61 L. Staudacher, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 218-228.

- 
- <sup>62</sup> Autor in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band XIII/8, Stuttgart, **1978**, 251
- <sup>63</sup> R.D. Gorisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2486-2491.
- <sup>64</sup> F. Hein, W. Jehn, *Ann. Chem.* **1965**, *684*, 4-9.
- <sup>65</sup> R.B. King, F.G.A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3833-3835.
- <sup>66</sup> W. Hieber, R. Breu, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 1270-1274.
- <sup>67</sup> T.J. Marks, A.R. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 769-773.
- <sup>68</sup> J.F. Vollano, R.O. Day, R.R. Holmes, *Organometallics* **1984**, *3*, 745-750.
- <sup>69</sup> A.J.J. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-447.
- <sup>70</sup> M.I. Bruce, G. Shaw, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, *20*, 1288-1289.
- <sup>71</sup> M.I. Bruce, G. Shaw, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, *10*, 1082-1086.
- <sup>72</sup> P. Braunstein, J.-L. Richert, Y. Dusausoy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, *12*, 3801-3814.
- <sup>73</sup> R. Bender, P. Braunstein, J.-L. Richert, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 569-582.
- <sup>74</sup> B. Munchenbach, J. Dehand, *Naturwissenschaften* **1972**, *12*, 647-648.
- <sup>75</sup> a) W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2871-2877; b) L. Horner, H. Hoffmann, P. Beck, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1583-1588.
- <sup>76</sup> V. D. Bianco, S. Doronzo, *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 155-161.

- 
- <sup>77</sup> G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, F. Enke, Stuttgart, **1981**, 1982-1983.
- <sup>78</sup> R.B. King, M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 791-796.
- <sup>79</sup> J.E. Ellis, Y.-S. Chen, *Organometallics* **1989**, 8, 1350-1361.
- <sup>80</sup> L. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1983**, 13, 475-480.

**Persönliche Daten:**

Name: Stefan Wilhelm Heinrich Rudolph  
Geburtstag: 20.9.1964  
Geburtsort: Erding  
Eltern: Gertrud und Helmuth Rudolph  
Familienstand: verheiratet mit Beate Rudolph, geb. Muche  
Kinder: Tochter Antonia

**Schulbildung**

1970 - 1975 Grundschule St. Georg in Freising  
1975 - 1978 Josef-Hofmiller-Gymnasium in Freising  
1978 - 1981 Staatliche Realschule Freising, Abschluß der mittleren Reife  
1985 - 1987 Berufsoberschule München, Abschluß der fachgebundenen Hochschulreife

**Berufsausbildung**

1981 - 1985 Berufsausbildung zum Chemielaboranten am Institut für Pflanzenernährung der TU München-Weihenstephan

**Grundwehrdienst**

1988 - 1989 Wehrpflichtiger beim Flugabwehrraketenbataillon 32 in Freising

**Hochschulstudium**

1987 - 1996 Studium der Chemie an der LMU München  
Februar 1996 Diplom-Hauptexamen in Chemie  
April 1996 bis Februar 1997 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der LMU-München bei Prof. Dr. I.-P. Lorenz  
Thema: „Untersuchungen zur Koordination von Schwefeloxiden an Nickelkomplexen mit den  $SO_n$ -Quellen Thiiran-S-oxid  $C_2H_4SO$ , Thionyl- und Sulfurylchlorid  $SO_nCl_2$  ( $n=1,2$ )“  
März 1997 bis Januar 2001 Dissertation "Darstellung, Reaktivität und Struktur von Mono- und Di-Manganiophosphonium-Salzen sowie Lewis-Säure-Base-Addukte von Ferraten mit metallorganischen Lewissäuren" bei Prof. Dr. I.-P. Lorenz am o. g. Institut

**Tätigkeiten neben dem Studium**

WiSe 1992/93 und SoSe 1993 Praktikumsassistent am Lehrstuhl für Physik der TU München-Weihenstephan  
1995 Freier Mitarbeiter bei der Firma Roland Berger Forschungsinstitut

**Berufstätigkeit**

März 1997 bis Dezember 2001 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der LMU-München;  
April 2002 bis Juli 2002 Praktikumsassistent: anorganisch-chemisches Praktikum für Biologen und Lehramtsstudierende  
Februar bis Juli 2001 Technischer Trainer für Telefon-Vermittlungstechnik bei der Firma Techcom-Consulting Rosenheim

- 
1. DIMANGANIOPHOSPHONIUM SALT  $[\{Cp'Mn(CO)(NO)\}_2PPh_2][BF_4]$ -UNEXPECTED FORMATION AND MOLECULAR STRUCTURE, 18th International Conference On Organometallic Chemistry vom 16.8.-21.8.1998 in München (Poster)
  2. DIMANGANIOPHOSPHONIUM SALT  $[\{Cp'Mn(CO)(NO)\}_2PPh_2][BF_4]$  UNEXPECTED FORMATION AND MOLECULAR STRUCTURE 33rd International Conference On Coordination Chemistry vom 30.8.-4.9.1998 in Florenz (Poster)
  3. Manganiophosphonium-Salze des Typs  $[Cp(NO)COMnPR_2X]BF_4$  (X=H, CH<sub>3</sub>, CpMn(CO)NO, CpFe(CO)<sub>2</sub>), I.-P. Lorenz, S. Rudolph, M. Hoerner, H. Nöth, T. Seifert, Z. Anorg. Allg. Chem., Manuskript in Vorbereitung