

Reaktivität der P₄-Butterflykomplexe
[{Cp^R (OC)₂Fe}₂(μ-η^{1:1}-P₄)]
gegenüber
symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Alkinen
und Phosphaalkinen

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte Dissertation
(D 386)

vorgelegt von
Dipl. Chem. Christine Eichhorn
aus Landau-Nußdorf

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. O. J. Scherer
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 26. März 2003

Kaiserslautern 2003

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern am 26. März 2003 als Dissertation
angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Dr. D. Schrenk

Prüfungskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. H.-G. Kuball

1. Berichterstatter: Prof. Dr. O. J. Scherer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Sitzmann

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 2000 bis September 2002 im
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern

Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer danke ich recht herzlich für die Aufnahme in seinen
Arbeitskreis, den mir gewährten Freiraum bei der Gestaltung des Themas, seine große
Begeisterungsfähigkeit und Unterstützung, sowie seine stete Diskussionsbereitschaft.

Verzeichnis der Abkürzungen

Abb.	Abbildung
amu	atomare Masseneinheit
AT	Austrittstemperatur
ber.	berechnet
^t Bu	<i>tert</i> -Butylrest
bzw.	beziehungsweise
centr.	Centroid
CI	chemische Ionisation
Cp	η^5 -Cyclopentadienylligand
Cp [*]	η^5 -Pentamethylcyclopentadienylligand
Cp ⁴	η^5 -Tetraisopropylcyclopentadienylligand
Cp ⁵	η^5 -Pentaisopropylcyclopentadienylligand
Cp ^{'''}	η^5 -1,2,4-Tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadienylligand
Cp ⁼	η^5 -Bistrimethylsilylcyclopentadienylligand
Cp ^R	zu spezifizierender Cyclopentadienylligand
EI	Elektronenstoß-Ionisation
GEP	Gerüstelektronenpaar
In ["]	η^5 -Di- <i>tert</i> -butyl-Indenylligand
Int.	Intensität
IR	Infrarot Spektroskopie
Me	Methylrest
NMR	Magnetische Kernresonanz
PE	Petrolether
Ph	Phenylrest
QT	Temperatur der Ionenquelle
rel.	relativ
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilylrest
V	Verunreinigung
VE	Valenzelektronen

Verzeichnis der Verbindungen

- A** $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$
- B** $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2]$
- C** $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$
- D** $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$
- E** $[\{\text{Cp}^{\text{M}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$
- F** $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})]$
- G** $[\{\text{Cp}^5\text{Fe}\}_3(\text{CO})_4\text{P}_{11}]$
-
- 1** $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$
- 1a** $[\text{Cp}^{\text{M}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$
- 2** $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$
- 2a** $[\{\text{Cp}^{\text{M}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$
- 2b** $[\{\text{In}^{\text{M}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$
- 3** $[\{\text{Cp}^5\text{Fe}\}_3(\text{CO})_4\text{P}_{11}]$
- 4** $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2]$
- 4a** $[\{\text{Cp}^{\text{M}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2]$
- 4b** $[\{\text{In}^{\text{M}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2]$ **RSA**
- 5** $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$
- 5a** $[\text{Cp}^{\text{M}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$
- 5b** $[\text{In}^{\text{M}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ **RSA**
- 6** $\text{FeBr}_2 \cdot \text{DME}$
- 7** $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3\text{Cr}]$
- 8** $[\text{In}^{\text{M}}_2\text{Fe}]$
- 9** $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$
- 9a** $[\{\text{Cp}^{\text{M}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$
- 9b** $[\{\text{In}^{\text{M}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$
- 10** $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$
- 10a** $[\{\text{Cp}^{\text{M}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$
- 10b** $[\{\text{In}^{\text{M}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$
- 11** $[\{\text{Cp}^{\text{M}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-P})_2]$ **RSA**
- 12** $[\{(\text{ArO})_2\text{W}\}_2(\mu\text{-P})(\text{PC}^t\text{BuP}(\text{OAr})_2)]$

- 13 $[\{(ArO)_2W\}_2(\mu-P)_2\{W(CO)_5\}_2]$
- 14 $[Cp^RFe(\eta^5-\{P_3(CPh)_2\})]$
- 14a $[Cp^MFe(\eta^5-\{P_3(CPh)_2\})]$
- 14b $[In^MFe(\eta^5-\{P_3(CPh)_2\})]$ **RSA**
- 15 $[Cp^RFe(\eta^5-\{P_3(CMe)_2\})]$
- 15b $[In^MFe(\eta^5-\{P_3(CMe)_2\})]$ **RSA**
- 16 $[Cp^RFe(\eta^5-\{P_3(C_2PhH)\})]$
- 16a $[Cp^MFe(\eta^5-\{P_3(C_2PhH)\})]$
- 16b $[In^MFe(\eta^5-\{P_3(C_2PhH)\})]$
- 17 $[Cp^RFe(\eta^5-\{P(C_2PhH)_2\})]$
- 17a $[Cp^MFe(\eta^5-\{P(C_2PhH)_2\})]$ **RSA**
- 17b $[In^MFe(\eta^5-\{P(C_2PhH)_2\})]$
- 18 $[Cp^*Fe(\eta^5-\{P(C_2MeH)_2\})]$
- 19 $[\{In^MFe\}_2(\mu-CO)(\mu-\eta^{2-2}-C_2PhH)]$ **RSA**
- 20 $[Fe_2(CO)_6((\mu-C_2^tBu_2)]$
- 21 $[Co_2(CO)_6((\mu-C_2^tBu_2)]$
- 22 $[In^MFe(\eta^5-\{P(C_2COMeH)_2\})]$
- 23 $[In^MFe(\eta^5-\{P(C_2COOEtH)_2\})]$
- 24 $[In^MFe(\eta^5-\{P_3(C_2^tBuH)\})]$
- 25 $[In^MFe(\eta^5-\{P_3(C_2TMSH)\})]$
- 26 $P \equiv C-(C_6H_{10})CH_3$
- 27 $[In^MFe(\eta^4-\{P_2(C_2\{(C_6H_{10})CH_3\}_2)\})]$
- 28 $[In^MFe(\eta^5-\{P_3(C_2\{(C_6H_{10})CH_3\}_2)\})]$ **RSA**
- 29 $[In^MFe(\eta^5-\{P_4(C\{C_6H_{10}\}CH_3)\})]$
- 30 bisher unbekannte Verbindung
- 31 $[In^MFe(\eta^5-\{P_3(CPh)_2\}\{W(CO)_5\}_2)]$ **RSA**
- 32 $[In^MFe(\eta^5-\{P_3(CPh)_2\}\{Cr(CO)_5\}_2)]$ **RSA**
- 33 $[In^MFe(\eta^5-\{P(C_2PhH)_2\}\{W(CO)_5\})]$ **RSA**
- 34 $[Cp^*Fe(\eta^6-C_6H_6)PF_6]$
- 35 $[\{In^MFe\}(\mu-\eta^{5:5}-P\{C_4Ph_2H_2\})\{FeCp^*\}]^+(PF_6)^-$

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Substituentenfreie P ₄ -Komplexe mit Butterflygerüst.....	1
1.2	Thermische Decarbonylierung von [$\{\text{Cp}^{\text{m}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (C).....	2
1.3	Cp ^R -Butterflyverbindungen als alternative P _n -Quelle.....	2
1.4	Phospholyl- und Polyphospholylanionen.....	3
1.5	η^5 -Phospholyl- und Polyphospholyl-Übergangsmetall-Komplexe.....	4
1.6	Sterisch aufwendig substituierte Cyclopentadienylliganden.....	4
2	Problemstellung	6
3	Eigene Ergebnisse	7
3.1	Synthese des [$\{\text{In}^{\text{n}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2$](4b) als Ausgangsverbindung für sterisch aufwendig substituierte Komplexe mit P ₄ -Bicyclobutangerüst.....	7
3.1.1	Eigenschaften und IR-Spektroskopie.....	7
3.1.2	Protonenresonanzspektroskopie.....	8
3.1.3	Massenspektrometrie.....	9
3.1.4	Strukturvorschlag für Verbindung 5b und 4b	10
3.1.5	Röntgenstrukturanalyse von [$\text{In}^{\text{n}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$] (5b).....	11
3.1.6	Röntgenstrukturanalyse von [$\{\text{In}^{\text{n}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2$] (4b).....	13
3.2	Kurzzeitthermolyse von [$\{\text{In}^{\text{n}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2$] (4b) mit weißem Phosphor.....	17
3.2.1	Erste Säulenfraktion: [$\text{In}^{\text{n}}_2\text{Fe}$] (8).....	18
3.2.1.1	Eigenschaften und IR-Spektroskopie.....	18
3.2.1.2	NMR-Spektroskopie.....	18
3.2.1.3	Massenspektrometrie.....	18
3.2.1.4	Strukturvorschlag für Verbindung 8	19
3.2.2	Zweite Säulenfraktion: [$\{\text{In}^{\text{n}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (2b).....	20
3.2.2.1	Eigenschaften und IR-Spektroskopie.....	20
3.2.2.2	NMR-Spektroskopie.....	20
3.2.2.3	Massenspektrometrie.....	21
3.2.2.4	Strukturvorschlag für Verbindung 2b	22
3.3	Darstellung des [$\{\text{In}^{\text{n}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)$] (9b).....	24
3.3.1	Zweite Säulenfraktion: [$\{\text{In}^{\text{n}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)$] (9b).....	26
3.3.1.1	Eigenschaften und IR-Spektroskopie.....	26
3.3.1.2	NMR-Spektroskopie.....	26

3.3.1.3	Strukturvorschlag für Verbindung 9b	27
3.4	Photolyse des $[\{\text{Cp}^{\text{M}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (9a).....	28
3.4.1	Eigenschaften und IR-Spektroskopie.....	29
3.4.2	NMR-Spektroskopie.....	29
3.4.3	Strukturvorschlag für Verbindung 11	29
3.4.4	Röntgenstrukturanalyse von $[\{\text{Cp}^{\text{M}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-P})_2]$ (11).....	30
3.5	Umsetzung von $[\{\text{Cp}^{\text{M}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-P})_2]$ (11) mit $[\text{M}(\text{CO})_5\text{-thf}]$ (M = W, Cr),..	33
3.6	Orientierender Versuch zur Umsetzung von $[\{\text{Cp}^{\text{M}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (9a) mit einem Phosphaalkin.....	34
3.7	Reaktionen der P ₄ -Butterflymoleküle in Gegenwart von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Alkinen oder Phosphaalkinen.....	36
3.7.1	Umsetzungen von $[\{\text{In}^{\text{M}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (2b) mit symmetrisch substituierten Alkinen.....	36
3.7.1.1	Zweite Säulenfraktion: $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CR})_2\})]$ (14b,15b).....	37
3.7.1.1.1	Eigenschaften und IR-Spektroskopie.....	37
3.7.1.1.2	NMR-Spektroskopie.....	38
3.7.1.1.3	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CR})_2\})]$ (14b,15b).....	39
3.7.2	Umsetzungen von $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (2) mit unsymmetrisch substituierten Alkinen.....	43
3.7.2.1	Reaktivität von $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (2) gegenüber akzeptorsubstituierten Alkinen.....	44
3.7.2.1.1	Umsetzung von $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (2) mit Phenylacetylen.....	44
3.7.2.1.1.1	Erste Säulenfraktion: $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{PhH})\})]$ (16a,b).....	45
3.7.2.1.1.1.1	Eigenschaften und IR-Spektroskopie.....	45
3.7.2.1.1.1.2	NMR-Spektroskopie.....	45
3.7.2.1.1.1.3	Massenspektrometrie.....	47
3.7.2.1.1.1.4	Strukturvorschlag für Verbindung 16a und 16b	47
3.7.2.1.1.2	Zweite Säulenfraktion: $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (17a,b).....	48
3.7.2.1.1.2.1	Eigenschaften und IR-Spektroskopie.....	48
3.7.2.1.1.2.2	NMR-Spektroskopie.....	49
3.7.2.1.1.2.3	Massenspektrometrie.....	51
3.7.2.1.1.2.4	Strukturvorschlag für Verbindung 17a und 17b	52
3.7.2.1.1.2.5	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Cp}^{\text{M}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (17a).....	53
3.7.2.1.1.3	Dritte Säulenfraktion: $[\{\text{In}^{\text{M}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}_2\text{PhH})]$ (19).....	58

3.7.2.1.1.3.1	Eigenschaften und IR-Spektroskopie.....	58
3.7.2.1.1.3.2	NMR-Spektroskopie.....	58
3.7.2.1.1.3.3	Strukturvorschlag für Verbindung 19	58
3.7.2.1.1.3.4	Röntgenstrukturanalyse von [$\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}$] $_{2}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}_2\text{PhH})$] (19).....	59
3.7.2.1.2	Umsetzung von [$\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (2) mit 1-Butin-3-on und Propiolsäureethylester.....	62
3.7.2.1.2.1	Dritte Säulenfraktion: [$\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{RH})_2\})$] (22,23) (R = COCH ₃ , COOC ₂ H ₅).....	64
3.7.2.1.2.1.1	Eigenschaften und IR-Spektroskopie.....	64
3.7.2.1.2.1.2	NMR-Spektroskopie.....	64
3.7.2.1.2.1.3	Strukturvorschlag für Verbindung 22 und 23	66
3.7.2.2	Reaktivität von [$\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (2b) gegenüber donortsubstituierten Alkinen.....	66
3.7.2.2.1	Umsetzung von [$\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (2b) mit 3,3-Dimethyl-1-butin und Trimethylsilylethin.....	67
3.7.2.2.1.1	Erste Säulenfraktion: [$\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{RH})\})$] (24,25) (R = ^t Bu, TMS)..	68
3.7.2.2.1.1.1	Eigenschaften und IR-Spektroskopie.....	68
3.7.2.2.1.1.2	NMR-Spektroskopie.....	68
3.7.2.2.1.1.3	Strukturvorschlag für Verbindung 24 und 25	69
3.7.3	Umsetzung des [$\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (2b) mit dem Phosphaalkin $\text{P} \equiv \text{C}-(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{CH}_3$ (26).....	71
3.7.3.1	Erste Säulenfraktion: [$\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^4\text{-}\{\text{P}_2(\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_3\}_2)\})$] (27).....	72
3.7.3.1.1	Eigenschaften und IR-Spektroskopie.....	72
3.7.3.1.2	NMR-Spektroskopie.....	72
3.7.3.1.3	Massenspektrometrie.....	72
3.7.3.1.4	Strukturvorschlag für Verbindung 27	73
3.7.3.2	Zweite Säulenfraktion: [$\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_3\}_2)\})$] (28).....	74
3.7.3.2.1	Eigenschaften und IR-Spektroskopie.....	74
3.7.3.2.2	NMR-Spektroskopie.....	74
3.7.3.2.3	Massenspektrometrie.....	76
3.7.3.2.4	Röntgenstrukturanalyse von [$\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_3\}_2)\})$] (28)...	77
3.7.3.3	Dritte Säulenfraktion: [$\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_4(\text{C}\{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_3\})\})$] (29).....	81
3.7.3.3.1	Eigenschaften und IR-Spektroskopie.....	81
3.7.3.3.2	NMR-Spektroskopie.....	81

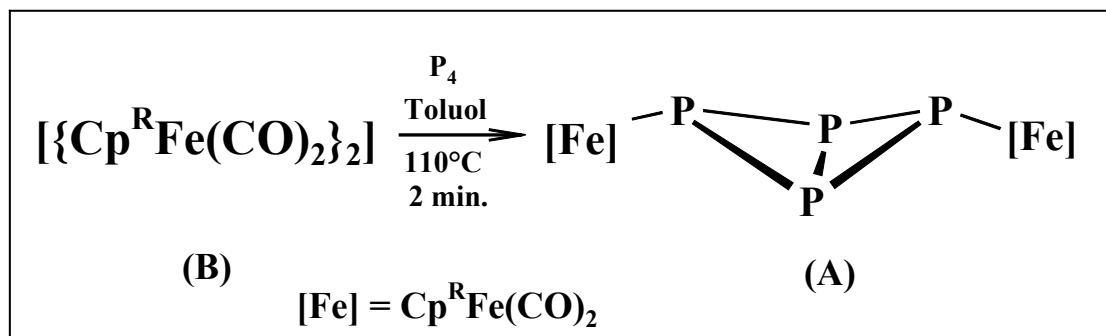
3.7.3.3.3	Massenspektrometrie.....	83
3.7.3.3.4	Strukturvorschlag für Verbindung 29	83
3.7.3.4	Vierte Fraktion: bisher unbekannte Verbindung 30	85
3.7.3.4.1	Eigenschaften und Analytik.....	85
3.7.4	Fazit.....	85
3.8	Umsetzungen mit 1,2,3-Triphosphaferrocenen.....	87
3.8.1	Reaktivität von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})]$ (14b) gegenüber $[\text{M}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]_n$ (M = W, Cr).....	87
3.8.1.1	Zweite Säulenfraktion: $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})\{\text{M}(\text{CO})_5\}_2]$ (31,32).....	87
3.8.1.1.1	Eigenschaften und IR-Spektroskopie.....	87
3.8.1.1.2	NMR-Spektroskopie.....	88
3.8.1.1.3	Massenspektrometrie.....	90
3.8.1.1.4	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})\{\text{M}(\text{CO})_5\}_2]$ (31,32) ..	90
3.8.2	Orientierende Versuche zur Reaktivität von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})]$ (14b) gegenüber Kalium und Schwefel.....	94
3.8.3	Orientierende Versuche zur Reaktivität von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})]$ (14b) gegenüber (Phospha)-Alkinen und Methyljodid.....	96
3.9	Umsetzungen mit Monophosphaferrocenen.....	96
3.9.1	Reaktivität von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (17b) gegenüber $[\text{W}(\text{CO})_6]_n$	97
3.9.1.1	Erste Säulenfraktion: $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ (33).....	97
3.9.1.1.1	Eigenschaften und IR-Spektroskopie.....	97
3.9.1.1.2	NMR-Spektroskopie.....	97
3.9.1.1.3	Massenspektrometrie.....	98
3.9.1.1.4	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ (33) ..	99
3.9.2	Reaktivität von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (17b) gegenüber $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^6\text{-}\text{C}_6\text{H}_6)\text{PF}_6]$ (34).....	102
3.9.3	Reaktivität von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (17b) gegenüber Methyljodid, Tolan und Schwefel.....	104
4.	Experimenteller Teil.....	105
4.1	Analysenmethoden und -geräte.....	105
4.2	Ausgangsverbindungen.....	106
4.3	Versuchsbeschreibungen.....	106
4.3.1	Darstellung von $[(\text{Bromo})(\text{dicarbonyl})(\text{di-tert-butyl-Indenyl})\text{-eisen(II)}]$	107

4.3.2	Darstellung von Bis-[(dicarbonyl)(di- <i>tert</i> -butyl-Indenyl)-eisen(I)] (4b)	108
4.3.3	Synthese von Bis-[(dicarbonyl)(di- <i>tert</i> -butyl-Indenyl)-eisen(II)]-[1.1.0]-tetraphosphabicyclobutan 2b	109
4.3.4	Langzeitthermolyse von [$\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (2b)	110
4.3.5	Photolyse von [$\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)$] (9a)	111
4.3.6	Komplexierung von [$\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-P})_2$] (11) mit $[\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$	112
4.3.7	Orientierende Versuche zur Umsetzung von 9a gegenüber Alkinen und Phosphaalkinen	112
4.3.8	Umsetzung von [$\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (2b) mit Diphenylacetylen und 2-Butin	113
4.3.9	Umsetzung von [$\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (2) ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{III}}, \text{In}^{\text{II}}$) mit Phenylacetylen	115
4.3.10	Umsetzung von [$\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (2b) mit 1-Butin-3-on und Propiolsäureethylester	117
4.3.11	Umsetzung von [$\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (2b) mit mit 3,3-Dimethyl-1-butin und Trimethylsilylethin	119
4.3.12	Langzeitthermolyse von [$\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (2b) mit dem Phosphaalkin $\text{P} \equiv \text{C-R}$ ($\text{R} = \{\text{C}_6\text{H}_{10}\}\text{CH}_3$)	121
4.3.13	Komplexierung von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})]$ (14b) mit $[\text{M}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$	123
4.3.14	Orientierende Versuche zur Reaktivität von 1,2,3-Triphosphaferrocenen gegenüber Kalium und Schwefel	124
4.3.15	Orientierende Versuche zur Reaktivität von 1,2,3-Triphosphaferrocenen gegenüber (Phospha)-Alkinen und Methyljodid	124
4.3.16	Umsetzung von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (17b) mit $[\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$	125
4.3.17	Synthese eines kationischen Tripeldeckerkomplexes mit fünfgliedrigem heteroaromatischen Mitteldeck	126
4.3.18	Orientierende Versuche zur Reaktivität von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (17b) gegenüber Methyljodid, Schwefel und Diphenylacetylen	126
5.	Zusammenfassung	127
6.	Literaturverzeichnis	134
7.	Anhang	139
	Dank	156
	Lebenslauf	157

1. Einleitung

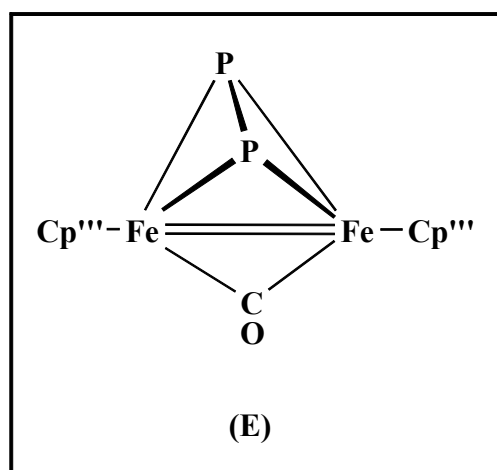
1.1 Substituentenfreie P₄-Komplexe mit Butterflygerüst

Tetraphosphabicyclobutan-Komplexe – formal durch die Zweielektronenreduktion einer der sechs Phosphor-Phosphor-Bindungen im Tetrahedrangerrüst des weißen Phosphors entstanden - konnten erstmals im Arbeitskreis von *Niecke* ^[1] 1982 röntgenstrukturanalytisch eindeutig nachgewiesen werden. Zwei Trimethylsilylamino-Gruppen stabilisieren das Butterflygerüst komplexchemisch sowohl in *exo/exo*- als auch in *endo/exo*-Anordnung an den Flügelspitzen. Ähnliche Resultate erzielte 1994 die Arbeitsgruppe von *Tattershall* ^[2] mit den Hauptgruppenelementen Chlor, Brom und Iod in Form von Butterflyhalogeniden vom Typ P₄XY. Fünf Jahre zuvor gelang *T. Brück* ^[3] auf dem Gebiet der Übergangsmetallkomplexchemie des Eisens der erste ³¹P-NMR-spektroskopische Nachweis von Komplexen der Zusammensetzung [$\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (**A**) mit einem Tetraphosphabicyclobutangerüst. Die Phosphoratome an den Flügelspitzen werden hier von je einem 17 VE-Übergangsmetall-Fragment in *exo/exo*-Anordnung komplexchemisch stabilisiert. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten in den darauffolgenden Jahren auch in den Arbeitskreisen von *Jutzi* ^[4] und *Weber* ^[5] nicht erhalten werden. Erst 1999 gelang *T. Hilt* ^[6,7] mit der Röntgenstrukturanalyse des Cp^{'''}-Derivates der eindeutige Strukturbeweis der Butterfly-Verbindungen **A**, die in sehr guten Ausbeuten bei der Kurzzeitthermolyse der Eisen-Zweikernkomplexe [$\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2$]₂ (**B**) mit weißem Phosphor in Toluol synthetisiert werden können ^[6,7].



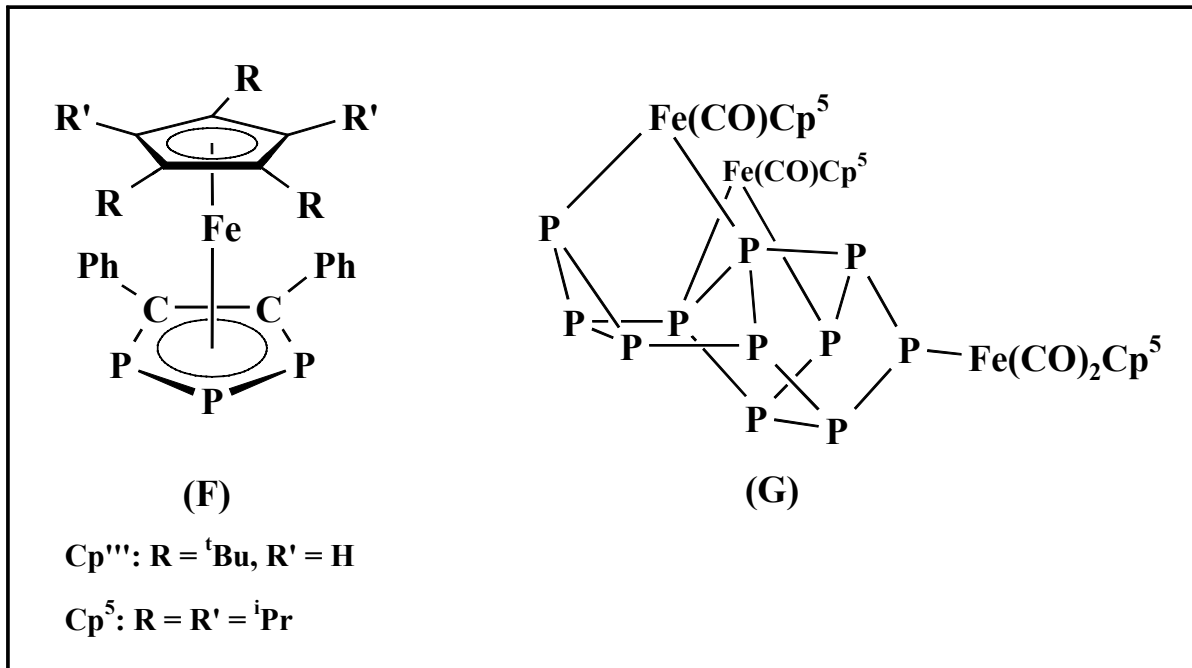
1.2 Thermische Decarbonylierung von $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$

Die von *T. Hilt* [6,7] beschriebene Langzeitthermolyse von Verbindung **A** liefert die bereits bekannten und kristallstrukturanalytisch untersuchten Decarbonylierungsprodukte $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**C**) und den *pseudo*-Tripeldeckerkomplex $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (**D**) ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{R}}$, ${}^4\text{Cp}$ und ${}^5\text{Cp}$). Durch eine Verkürzung der Reaktionszeit auf 45 Minuten erhielten *C. Eichhorn* und *T. Sögding* im Jahr 2000 mit der Isolierung eines Komplexes der Zusammensetzung $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**E**) ein weiteres interessantes Thermolyseprodukt [8,9,10]. Das außergewöhnliche an Verbindung **E** ist die einfach CO-verbrückte Eisen-Eisen-Doppelbindung im Diphosphadimetalltetrahedran-Gerüst. Die bisher bekannten Komplexe des M_2E_2 -Strukturtyps weisen entweder eine Acetylen-Einheit senkrecht zur M-M -Doppelbindung angeordnet auf [11] oder besitzen nur eine Eisen-Eisen-Einfachbindung im P_2Fe_2 -Tetraeder-Grundkörper [12].



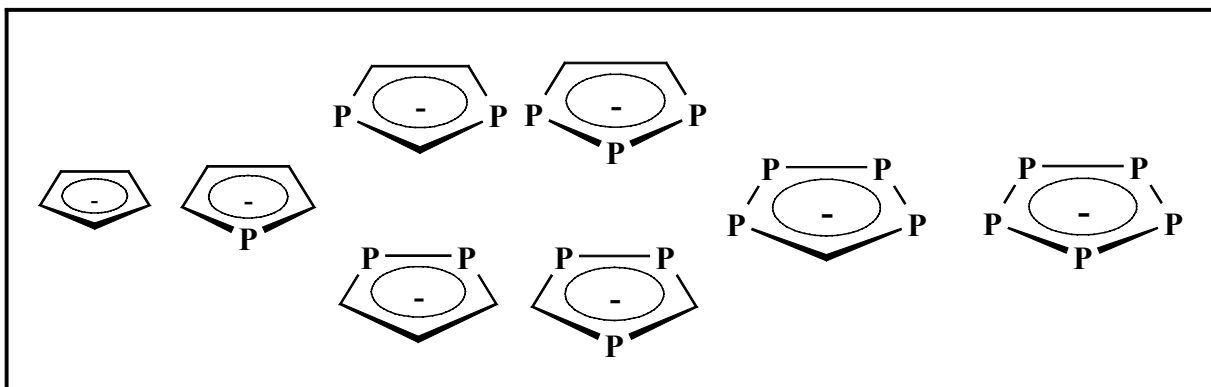
1.3 Cp^{R} -Butterflyverbindungen als alternative P_n -Quelle

Bei der Langzeitthermolyse der Tetraphospha-Bicyclobutankomplexe vom Typ **A** mit symmetrisch substituierten Alkinen konnte *T. Hilt* 1999 die außergewöhnlichen, phosphorhaltigen Verbindungen $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})]$ (**F**) und $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}\}_3(\text{CO})_4\text{P}_{11}]$ (**G**) erhalten und lieferte so den Nachweis für die Verwendung von $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**A**) als alternative Phosphorquelle. Der ferrocenanalogue Sandwichkomplex **F** mit einem η^5 -koordinierten 1,2,3-Triphospholylliganden und der Undecaphosphor-Komplex **G** wurden anhand von geeigneten Einkristallen röntgenstrukturanalytisch eindeutig nachgewiesen [6,13].



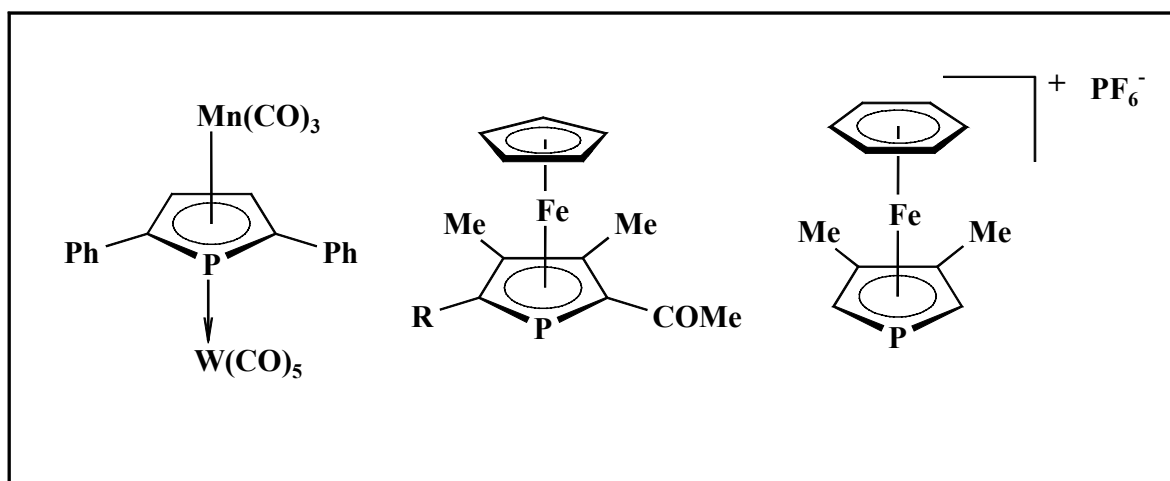
1.4 Phosphohlyl- und Polyphospholyanionen

Die Phosphacyclopentadienylanionen der Serie $[\text{C}_n\text{H}_n\text{P}_{5-n}]^-$ ($n = 0-4$) beginnend mit dem Cyclopentadienylliganden $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ bis hin zum stabilen $[\text{P}_5]^-$ -Anion, das von *Baudler* ^[14] 1987 entdeckt wurde und als ein Meilenstein in der Geschichte der Heterocyclen-Chemie angesehen wird ^[15], basieren auf dem von *Hoffmann* ^[16] 1982 vorgestellten Konzept der Isolobal-Analogie von $(\text{CH})_n$ - und P_n -Fragmenten. Sie ist die einzige bisher bekannte, vollständige Serie dieser Art ^[15]. Eine Gegenüberstellung der gängigen Synthesewege und NMR-spektroskopischen Daten der Polyphospholyanionen lieferte *Mathey* ^[17] 1994.



1.5 η^5 -Phospholyl- und Polyphospholyl-Übergangsmetall-Komplexe

In den letzten drei Jahrzehnten wurde die Synthese dieser ferrocenanalogen Übergangsmetall-Komplexe mit η^5 -koordinierten Heteroatomfünfringen in den Arbeitskreisen von *Mathey* und *Nixon* eingehend untersucht. Ein Großteil der Ergebnisse konnte neben der ^{31}P -NMR-Spektroskopie röntgenstrukturanalytisch eindeutig nachgewiesen werden ^[15]. Ihre Folgechemie wird durch den elektronischen Charakter der Phospholylringe geprägt, deren Aromatizität schwächer eingestuft wird als im reinen Carbocyclus $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$. Mehrere große Übersichtsartikel von *Mathey* und *Nixon* dokumentieren deren Reaktivität und Koordinationschemie ausführlich ^[17,18]. Neben der Komplexierung der lone-pairs eines oder mehrerer Phosphoratome mit dem ÜM-Komplexfragment $\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Cr}, \text{Mo}$) ^[19,20,21] zählt dazu die Alkylierung ^[22,23] oder Acetylierung ^[24,25] am aromatischen Heteroatom-Fünfring durch elektrophile Substitution oder die Oxidation zu Komplexionen unter Bildung der entsprechenden Salze mittels der Lewis-Säure AlCl_3 bei 80°C in Anwesenheit von Benzol und HPF_6 ^[26].



1.6 Sterisch aufwendig substituierte Cyclopentadienylliganden

In der Reihe bislang bekannter sterisch anspruchsvoller Ligandsysteme wurde im Arbeitskreis *Scherer* mit den alkylsubstituierten *Tert*-butyl- ($n = 1-3$) und Isopropylcyclopentadienylen ($n = 1-5$) gearbeitet. Daneben fanden auch Trimethylsilyl-Cp-Derivate ($n = 1-3$) und gemischt substituierte Carbocyclen Verwendung. Sie alle zeichnen sich durch eine gute bis sehr gute kinetische Stabilisierung reaktiver Metallzentren, thermische Stabilität, eine verbesserte Löslichkeit in unpolaren Solventien und gute Kristallisationseigenschaften in Abhängigkeit von der Anzahl der Alkylsubstituenten am $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ im Übergangsmetall-Komplex aus. Auf diese

Art konnten in der Vergangenheit zahlreiche Komplexe mit außergewöhnlichen unsubstituierten Phosphor-Grundgerüsten dargestellt und kristallstrukturanalytisch nachgewiesen werden ^[27]. Dazu zählen insbesondere das Ferrocen-Analogon $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**C**) ^[28], der P₄-Butterflykomplex $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**A**) ^[6,7] und das erst kürzlich von *Hilt* entdeckte Undecaphosphan $[\{\text{Cp}^{\text{S}}\text{Fe}\}_3(\text{CO})_4\text{P}_{11}]$ (**G**) ^[6,13], das bisher nur mit dem ⁵Cp-Ligand erhalten werden konnte.

In der Arbeitsgruppe von *Sitzmann*, die schon die äußerst anspruchsvollen ⁴Cp- und ⁵Cp-Liganden synthetisieren konnte und diese Verfahren ständig verbessert ^[29,30], wurde 2001 ein weiteres interessantes Ligandsystem, bestehend aus einem zweifach *tert*-Butyl substituierten Indenylgrundkörper, dargestellt ^[31]. Erste Umsetzungen des metallierten Liganden mit Samariumdiodid lieferten *Weber* einen stabilen Halbsandwichkomplex in hohen Ausbeuten ^[32].

2. Problemstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte zunächst der Einfluß des neuen, sterisch anspruchsvollen Di-*tert*-butyl-Indenylliganden auf die Synthese des Tetraphosphabicyclobutan-Komplexes $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2**) und seiner Folgechemie im Vergleich zu den in unserem Arbeitskreis bisher verwendeten alkyl- oder silylsubstituierten Cyclopentadienylliganden untersucht werden.

Im Anschluß daran sollte die Umsetzung von $[\{\text{In}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**) mit unsymmetrisch substituierten Alkinen und einem Phosphaalkin im Hinblick auf die Entstehung verschiedener Sandwichkomplexe mit einem heteroaromatischen Fünfringcentroid und deren Reaktionen den Schwerpunkt der weiteren Forschung bilden.

3 Eigene Ergebnisse

3.1 Synthese des $[\{\text{In}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2]$ (**4b**) als Ausgangsverbindung sterisch aufwendig substituierter Komplexe mit einem P_4 -Bicyclobutangerüst

Der Einfluß des Di-*tert*-butyl-Indenylliganden auf die Reaktivität, Stabilität, Ausbeute und Kristallisationseigenschaften bislang bekannter Übergangsmetall-Komplexe des Eisens mit unsubstituierten Phosphorgerüsten wie im Tetraphosphabicyclobutan **2** sollen im Folgenden untersucht werden.

Die Cothermolyse des $\text{In}^{\text{R}}\text{H}$ -Liganden mit Eisenpentacarbonyl in Xylol führt wie bei den Cyclopentadienylderivaten Cp^{R} , ^4Cp und ^5Cp zur Abspaltung von Isobuten beziehungsweise Isopropen ^[33]. Aus diesem Grund wird das 1996 von *T. Dezember* entwickelte Verfahren zur Darstellung der Eisencarbonyl-Dimere $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2]$ (**4**) angewandt, das auf einer schonenden Einelektronenreduktion des einkernigen Eisenkomplexes $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ (**5**) mit Cobaltocen beruht ^[30]. **5b** wird vorher durch die Umsetzung des metallierten Liganden mit $\text{FeBr}_2 \cdot \text{DME}$ (**6**) in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre in guten Ausbeuten gewonnen.

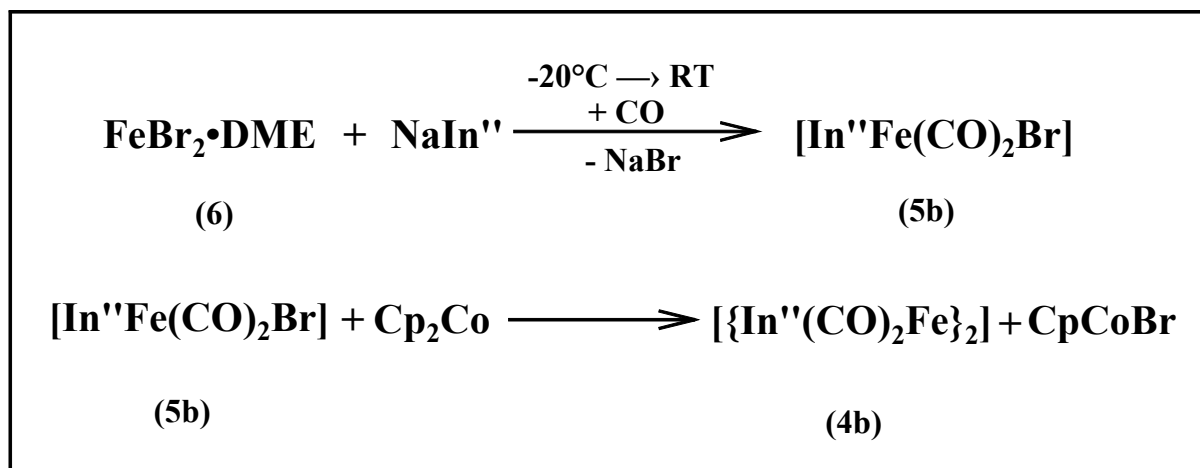


Abb. 3.1: Synthese von Verbindung **4b** und **5b**

3.1.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Das $[\text{In}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ (**5b**) wird mit Petrolether aus dem Reaktionsgemisch ausgewaschen und kristallisiert bei -80°C innerhalb einer Woche vollständig aus. Man erhält **5b** als schwarz-

violett glänzendes Kristallpulver. Die Löslichkeit in unpolaren Solventien wie n-Hexan und n-Pentan ist gut, in Toluol etwas besser und in Dichlormethan sehr gut.

Das [$\text{In}^{\text{II}}(\text{CO})_2\text{Fe}_2$] (**4b**) fällt nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung und dem Entfernen des Lösungsmittelgemisches am Ölpumpenvakuum als rotbraunes, mikrokristallines Pulver an. Es läßt sich unter Schutzgas mehrere Monate problemlos aufbewahren und kann kurzzeitig an Luft gehandhabt werden. Die Löslichkeit in unpolaren Solventien ist gering und nimmt über Toluol bis hin zum Dichlormethan deutlich zu.

Während für Verbindung **5b** nur die beiden Banden für terminal koordinierte Carbonylliganden im IR-Spektrum einer Toluollösung beobachtet werden, tritt bei Verbindung **4b** neben dem terminalen Signal noch eine Bande im Bereich verbrückend koordinierter Carbonylliganden auf. Die gefundenen Werte stimmen sehr gut mit den Daten literaturbekannter Verbindungen dieser Art überein (siehe *Tabelle 3.1*).

Tabelle 3.1 Vergleich der CO-Absorptionsbanden im IR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ (**5**) und den Eisendimeren $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2]$ (**4**).

$[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ (5)				$[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2]$ (4)			
Ligand	$\bar{\nu}$	Lösungsmittel	Literatur	Ligand	$\bar{\nu}$	Lösungsmittel	Literatur
Cp*	2030 (s)	Pentan	[37]	Cp*	1928 (s)	Cyclohexan	[35]
	1985 (s)				1765 (s)		
⁴ Cp	2024 (s)	Toluol	[34]	⁴ Cp	1930 (s)	Toluol	[6]
	1977 (s)				1764 (s)		
Cp ^{III}	2029 (s)	Toluol	[6]	Cp ^{III}	1934 (s)	Toluol	[6,36]
	1984 (s)				1764 (s)		
In ^{II}	2033 (s)	Toluol		In ^{II}	1940 (s)	Toluol	
	1986 (s)				1775 (s)		

3.1.2 Protonenresonanzspektroskopie

Im Protonenresonanzspektrum von Verbindung **5b** treten vier Signale auf, die charakteristisch für den Di(*tert*-butyl)indenyl-Liganden in symmetrischer Umgebung sind und ein Integralverhältnis von 18:1:2:2 zueinander aufweisen. Das Singulett, das bei $\delta = 1.50$ ppm in Resonanz

tritt, kann den 18 chemisch und magnetisch äquivalenten Protonen der beiden *tert*-Butylgruppen zugeordnet werden, während das zweite Singulett bei $\delta = 4.83$ ppm das einzige Ringproton am Fünfring nachweist. Die restlichen vier Protonen am Sechsring sind paarweise zueinander chemisch äquivalent und bilden ein AA'BB'-Spinsystem. Der AA'-Teil wird bei $\delta = 7.49$ ppm als Multiplett detektiert und der BB'-Teil etwas hochfeldverschoben bei $\delta = 6.99$ ppm. Die Kopplungskonstanten konnten aufgrund der geringen Intensität der Signale nicht bestimmt werden.

Tabelle 3.2 ^1H -NMR-Daten von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ (**5b**) und $[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2]$ (**4b**); 200.13 MHz, C_6D_6 , 293 K

$[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ (5b)	$[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2]$ (4b)
$\delta = 1.36$ ppm (s, 18 H)	$\delta = 1.50$ ppm (s, 18 H)
$\delta = 4.90$ ppm (s, 1 H)	$\delta = 4.83$ ppm (s, 1 H)
$\delta = 6.83$ ppm (m, 2 H, BB'-Teil)	$\delta = 6.99$ ppm (m, 2 H, BB'-Teil)
$\delta = 7.51$ ppm (m, 2 H, AA'-Teil)	$\delta = 7.49$ ppm (m, 2 H, AA'-Teil)

3.1.3 Massenspektrometrie

In beiden Massenspektren kann kein Molekül-Ionenpeak $[\text{M}]^+$ gefunden werden. Den Basispeak von **5b** bildet das Fragmentation $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, das durch die Abspaltung einer *tert*-Butylgruppe vom In^{II} -Ligandsystem entsteht, während der Basispeak von **4b** durch eine symmetrische Spaltung und vollständige Decarbonylierung des Moleküls zu $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}]^+$ entsteht. Weitere Fragmentierungen sind nachstehend in *Tabelle 3.3* angegeben und werden im wesentlichen ebenfalls auf Decarbonylierungen oder Dehalogenierungen beziehungsweise auf Abspaltungsprodukte des Liganden zurückgeführt.

Tabelle 3.3 Ausgewählte Fragmente aus den EI-Massenspektren von $[\text{In}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ (**5b**) und $[\{\text{In}^{\text{R}}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2]$ (**4b**).

4b, 5b: 70eV, AT = 139°C, QT = 200°C

$[\text{In}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ (5b)			$[\{\text{In}^{\text{R}}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2]$ (4b)		
$[\text{M}-\text{CO}-\text{Br}]^+$	311.0	2.86	$[\text{In}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$	339.1	7.93
$[\text{M}-2\text{CO}-\text{Br}]^+$	283.0	20.17	$[\text{In}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})]^+$	311.1	15.08
$[\text{In}^{\text{R}}-2\text{CH}_3]^+$	197.0	33.51	$[\text{In}^{\text{R}}\text{Fe}]^+$	283.0	100.00
$[\text{In}^{\text{R}}-\text{tBu}]^+$	171.0	15.78	$[\text{In}^{\text{R}}-2\text{CH}_3]^+$	197.0	19.41
$[\text{In}^{\text{R}}-2\text{tBu}]^+$	113.0	41.13	$[\text{In}^{\text{R}}-\text{tBu}]^+$	171.1	12.56
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57.1	100.00	$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57.1	41.38

3.1.4 Strukturvorschlag für Verbindung **5b** und **4b**

Ausgehend von den in *Kapitel 3.1* diskutierten Parallelen zu den analytischen Daten bereits bekannter Verbindungen der Substanzklassen $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ (**5**) und $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2]$ (**4**) und den Ergebnissen der Protonenresonanzspektroskopie und der Massenspektrometrie kann man bei Verbindung **5b** vom $[\text{In}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ -Halbsandwichkomplex ausgehen. Neben dem Bromo- enthält Verbindung **5b** zwei weitere terminal gebundene CO-Liganden.

Für **4b** dagegen wird aufgrund der übereinstimmenden analytischen Daten eine zu den $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2]$ -Molekülen vergleichbare Struktur mit je zwei terminalen und zwei verbrückenden CO-Liganden vorgeschlagen. Wegen der sterisch anspruchsvollen In^{R} -Liganden kann man von einer trans-Anordnung der terminalen CO-Gruppen ausgehen. Zum Erreichen der 18VE-Regel bei Übergangsmetallkomplexen wird eine Fe-Fe-Einfachbindung diskutiert.

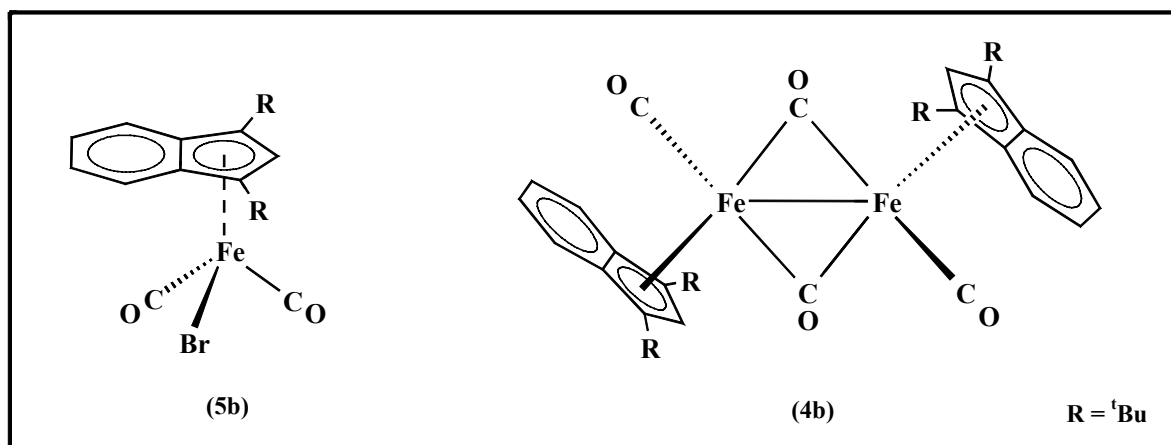


Abb. 3.2: Strukturvorschlag für Verbindung **5b** und **4b**

3.1.5 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ (**5b**)

Geeignete Einkristalle für die Röntgenbeugung von **5b** erhält man aus einer gesättigten Petrolether-Lösung bei -80°C . Schwebepartikel werden durch Filtrieren über eine D3-Fritte vorher entfernt. Nachfolgende *Abbildung 3.3* zeigt die Molekülstruktur von **5b** im Kristall mit der Nummerierung der zentralen Baueinheit. In *Tabelle 3.4* wurden ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie beste Ebenen und Winkel zwischen den Ebenen aufgelistet.

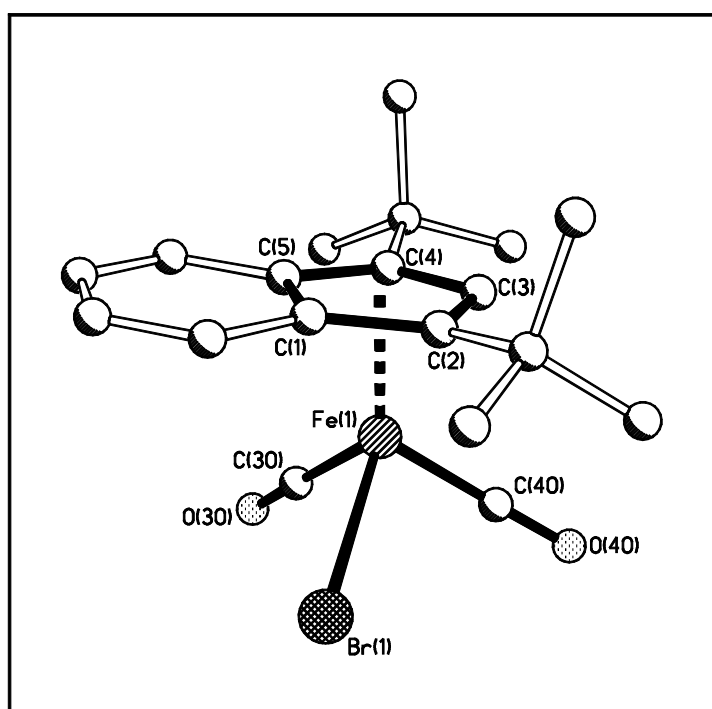


Abb. 3.3: Molekülstruktur von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ (**5b**) im Kristall

Die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **5b** zeigt einen Halbsandwich-Komplex mit der bereits bekannten Anordnung der Liganden in Form eines dreibeinigen Klavierstuhls. Den Prototyp für Komplexe mit dieser strukturellen Besonderheit bildet das $[(\eta^6\text{-Benzol})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]$ (**7**), das von *Dahl* 1965 kristallstrukturanalytisch nachgewiesen werden konnte. Der C-O-Bindungsabstand in den drei Carbonylliganden von Verbindung **7** beträgt 1.14 \AA , nur 0.01 \AA weniger als im freien CO ^[38]. **5b** dagegen weist zwei unterschiedliche C-O-Abstände von 1.14 \AA und 1.06 \AA auf. Insgesamt sind die beiden Sauerstoffatome jeweils 2.58 \AA vom Eisen entfernt, während der Eisen-Brom-Abstand mit 2.44 \AA etwas kleiner ist. Die drei Liganden umschließen das zentrale Eisen-Atom jeweils in einem Winkel von nahezu 90° (90.0° , 88.83° , 91.75°). Sie sind so angeordnet, daß sie mit den beiden *tert-*

Butylgruppen und dem kondensierten Sechsring des In"-Liganden genau auf Lücke stehen. Dadurch nehmen sie die sterisch günstigste Position ein und der Faltungswinkel zwischen E1 und E2 entlang der C(1)-C(5)-Bindungsachse beträgt nur 1.6°.

Der Eisen-Kohlenstoff-Abstand stimmt mit 1.74 Å und 1.82 Å gut mit den entsprechenden Werten für die terminalen CO-Gruppen in **4b** (1.75 Å) und im ⁴Cp-Derivat des Eisen-Dimers von *Hilt* mit 1.73 Å überein [6,36]. Der Fe-C-Bindungsabstand in verbrückenden CO-Liganden ist im Durchschnitt um 0.2 Å länger.

Der η⁵-koordinierte Fünfring des In"-Liganden ist 1.76 Å vom Eisen-Zentrum entfernt. Die terminalen Brom- und CO-Liganden lassen den Bicyclus fast unbeeinflusst, so daß eine nahezu parallele Anordnung der beiden Carbocyclen möglich ist. Im Eisen-Dimer **4b** und in den 1,2,3-Triphospholyl-Komplexen **14b** und **15b** beträgt der In"_{centr.}-Fe-Abstand zwischen 1.81 Å und 1.71 Å. Damit liegt die Bindungslänge von 1.76 Å in Verbindung **5b** im erwarteten Bereich für den Di-*tert*-butyl-Indenylliganden.

Zahlreiche dieser Cyclopentadienyleisendicarbonylhalogenid sind bekannt [30,39] und können in sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden. Ihre Struktur kann mittels NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse hinreichend belegt werden.

Tabelle 3.4 Ausgewählte Strukturdaten von [In"^{Fe}(CO)₂Br] (**5b**)

- Ausgewählte Bindungslängen in Å

Fe(1) – Br(1)	2.44358(6)	C(1) – C(2)	1.459(4)
Fe(1) – C(40)	1.742(4)	C(2) – C(3)	1.406(4)
Fe(1) – C(30)	1.820(4)	C(3) – C(4)	1.425(4)
C(30) – O(30)	1.062(4)	C(4) – C(5)	1.449(4)
C(40) – O(40)	1.140(4)	C(5) – C(1)	1.434(4)
Fe(1) – C(1)	2.206(3)	C(5) – C(6)	1.424(4)
Fe(1) – C(2)	2.126(3)	C(6) – C(7)	1.347(5)
Fe(1) – C(3)	2.074(3)	C(7) – C(8)	1.398(6)
Fe(1) – C(4)	2.091(3)	C(8) – C(9)	1.352(5)
Fe(1) – C(5)	2.196(3)	C(9) – C(1)	1.418(4)
Fe(1) – C(1)-C(5) _{centr.}	1.758		

- Ausgewählte Bindungswinkel in Grad

$\text{In}^{\text{centr.}} - \text{Fe}(1) - \text{Br}(1)$	124.3	$\text{C}(30) - \text{Fe}(1) - \text{Br}(1)$	88.83(12)
$\text{In}^{\text{centr.}} - \text{Fe}(1) - \text{C}(30)$	125.8	$\text{C}(40) - \text{Fe}(1) - \text{Br}(1)$	90.00(12)
$\text{In}^{\text{centr.}} - \text{Fe}(1) - \text{C}(40)$	125.2	$\text{C}(40) - \text{Fe}(1) - \text{C}(30)$	91.75(17)

- Ebenendefinition und maximale Abweichung aus diesen Ebenen in Å

Ebene	Atome	Maximale Abweichung
E1	$\text{C}(1) - \text{C}(2) - \text{C}(3) - \text{C}(4) - \text{C}(5)$	0.0181
E2	$\text{C}(1) - \text{C}(5) - \text{C}(6) - \text{C}(7) - \text{C}(8) - \text{C}(9)$	0.0056

- Winkel zwischen den besten Ebenen in Grad

Ebenen	E1/E2
Winkel	1.6

3.1.6 Röntgenstrukturanalyse von $[\{\text{In}^{\text{centr.}}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2]$ (**4b**)

Geeignete Einkristalle von **4b** wurden durch langsame Abdiffusion des Lösungsmittels aus einer gesättigten THF-Lösung erhalten. Diese konnte zuvor durch Filtration über eine D3-Fritte von Schwebepartikeln befreit werden. Die nachfolgende *Abbildung 3.4* zeigt die Molekülstruktur von **4b** im Kristall mit der Nummerierung der zentralen Baueinheit und der Carbonylliganden. In *Tabelle 3.4* sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie besten Ebenen aufgelistet. Die übrigen Strukturdaten, Atomkoordinaten und Meßparameter sind dem Anhang zu entnehmen.

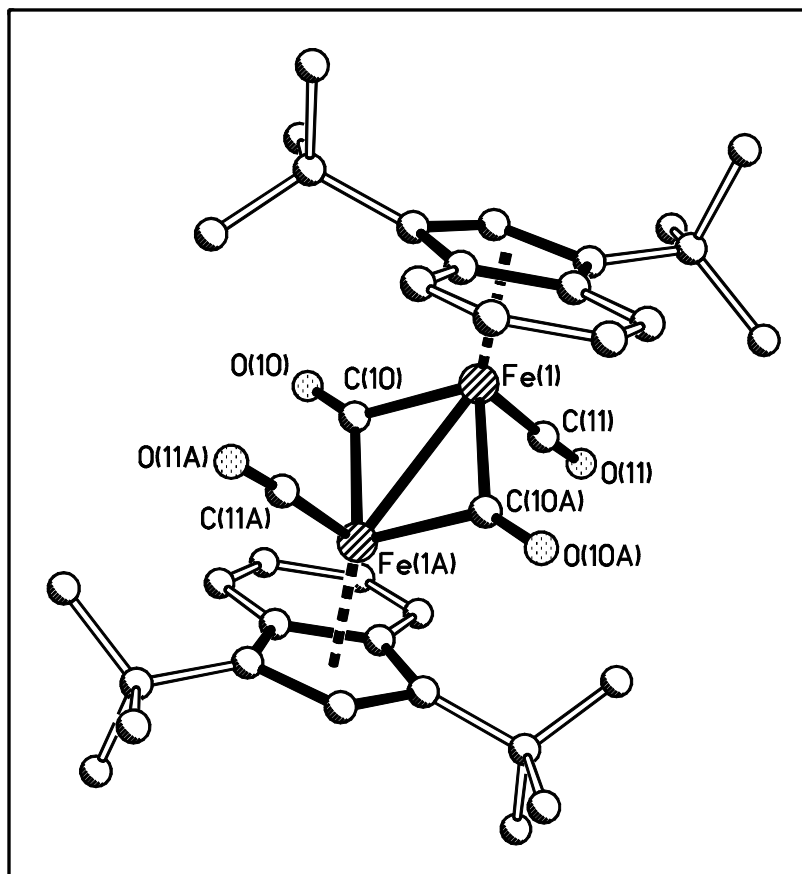


Abb 3.4: Molekülstruktur von $[\text{In}^{\text{II}}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ (**4b**) im Kristall

Die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **4b** zeigt einen symmetrischen, zweikernigen Eisen-Komplex, mit je zwei verbrückenden und zwei terminalen Carbonylliganden und zwei η^5 -koordinierten Di(*tert*-butyl)indenylgruppen in *trans*-Anordnung zur Fe-Fe-Einfachbindung. Der Fe-Fe-Abstand beträgt 2.59 Å und ist damit etwas größer als im ^4Cp -^[6,36] oder Cp^* -Derivat^[40] beziehungsweise im $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ^[41], die alle 2.56 Å als Eisen-Eisen-Abstand aufweisen. Dieser Bindungsabstand für eine formale Fe-Fe-Einfachbindung steht im Einklang mit der 18 VE-Regel für das Eisen-Dimer **4b**. Photoelektronenspektren in Verbindung mit semiempirischen MO-Rechnungen, sowie Neutronenbeugungsexperimente an verschiedenen $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2]$ -Derivaten widerlegen jedoch eine direkte Fe-Fe-Bindung^[42,43], da keine Elektronendichte entlang der Kernverbindungsachse detektiert werden kann.

Die Bindung der Eisenatome kann auch über die verbrückenden Carbonylliganden diskutiert werden. Sie bilden mit den beiden Eisenatomen jeweils eine Dreiecksfläche, die über eine gemeinsame Fe-Fe-Kante einen planaren Vierring erzeugen. Darin beträgt die Winkelsumme genau 360°. Die Kohlenstoffatome sind leicht unsymmetrisch an das Eisen koordiniert, wie die beiden unterschiedlichen Fe-C-Abstände mit $d = 1.91 \text{ \AA}$ und 1.96 \AA zeigen. Im Vierring

sind sie jedoch paarweise gleich lang, so daß ein Inversionszentrum durch den Mittelpunkt der Fe-Fe-Kernverbindungsachse diskutiert werden kann. Das Protonenresonanzspektrum bestätigt das Auftreten eines Symmetrieelementes. Die beiden terminal gebundenen CO-Gruppen nehmen senkrecht zu diesem Vierring eine trans-Anordnung an, in einem Abstand Kohlenstoff-Eisen von 1.75 Å. Dieser Bindungsabstand ist deutlich kürzer als bei den verbrückenden Carbonylliganden mit $d(\text{Fe-C}) = 1.96 \text{ \AA}$ bzw. 1.91 \AA . Das Zentrum der Fünfringe im In^{II} -Liganden ist 1.82 \AA vom Metall entfernt. Der Faltungswinkel zwischen Fünf- und Sechsring entlang der C1-C5-Bindungsachse beträgt 4.5° , während die beiden Fünfringe annähernd parallel zueinander angeordnet sind. Die Sechsringe sind entgegengesetzt nach oben und unten gerichtet und stehen ebenfalls fast parallel zueinander. Die Kohlenstoffatome der beiden terminalen CO-Gruppen sind nahezu parallel zur einzigen C-H-Bindung des Di(*tert*-butyl)indenyl-Fünfringes orientiert. Dadurch erfahren sie und der Sechsring des Ligandsystems die geringste sterische Hinderung.

Die diskutierten Werte von **4b** sind denen im ^4Cp -Derivat sehr ähnlich. Der Einfluß des Di(*tert*-butyl)inden-Liganden auf das Grundgerüst von Komplex **4b** kann daher als minimal angesehen werden.

Tabelle 3.5 Ausgewählte Strukturdaten von $[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2]$ (**4b**)

- Ausgewählte Bindungslängen in Å

Fe(1) – Fe(1A)	2.5787(9)	C(10) – O(10)	1.168(4)
Fe(1) – C(11)	1.746(4)	C(11) – O(11)	1.144(5)
Fe(1) – C(10)	1.905(4)	Fe(1) - $\text{In}^{\text{II}}_{\text{centr.}}$	1.818
Fe(1) – C(10A)	1.956(4)		

- Ausgewählte Bindungswinkel in Grad

Fe(1) – C(10) – Fe(1A)	83.80(15)	C(10) – Fe(1) – C(10A)	96.20(15)
C(11) – Fe(1) – Fe(1A)	93.63(11)	C(11) – Fe(1) – C(10)	89.71(17)
C(10) – Fe(1) – Fe(1A)	48.95(10)	C(11) – Fe(1) – C(10A)	95.07(16)
C(10A) – Fe(1) – Fe(1A)	47.25(11)	Fe(1A) – Fe(1) – $\text{In}^{\text{II}}_{\text{centr.}}$	142.5

- Ebenendefinition und maximale Abweichung aus diesen Ebenen in Å

Ebene	Atome	Maximale Abweichung
E1	C(1) – C(2) – C(3) – C(4) – C(5)	0.0084
E2	C(1) – C(5) – C(6) – C(7) – C(8) – C(9)	0.0045
E3	Fe(1) – Fe(1A) – C(10)	0

- Winkel zwischen den besten Ebenen in Grad

Ebenen	E1/E2	E1/E3	E2/E3
Winkel	4.5	56.3	58.1

3.2 Kurzzeithermolyse von $[\{\text{In}''(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2]$ (**4b**) mit weißem Phosphor

Eine rotviolette Lösung von $[\{\text{In}''(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2]$ (**4b**) in Toluol wird bei Raumtemperatur mit äquimolaren Mengen an frisch getrocknetem weißem Phosphor umgesetzt und solange unter Rückfluß erhitzt, bis die Eduktcarbonylbanden IR-spektroskopisch nicht mehr detektiert werden können. An ihre Stelle treten zwei neue Banden im Bereich terminal koordinierter CO-Liganden ($\bar{\nu} = 1954$ und 2003 cm^{-1}).

In Abhängigkeit von der Ansatzgröße bedeutet dies eine Reaktionszeit zwischen drei und zehn Minuten. Das Reaktionsende wird am Farbumschlag der Reaktionslösung nach rot-orange deutlich sichtbar. Das Lösungsmittel wird am Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen. Neben dem Singulett bei $\delta = -520 \text{ ppm}$, das von nicht umgesetztem weißem Phosphor herrührt, werden zwei Triplets bei $\delta = -80.7 \text{ ppm}$ und $\delta = -324.3 \text{ ppm}$ detektiert. Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel bei -20°C .

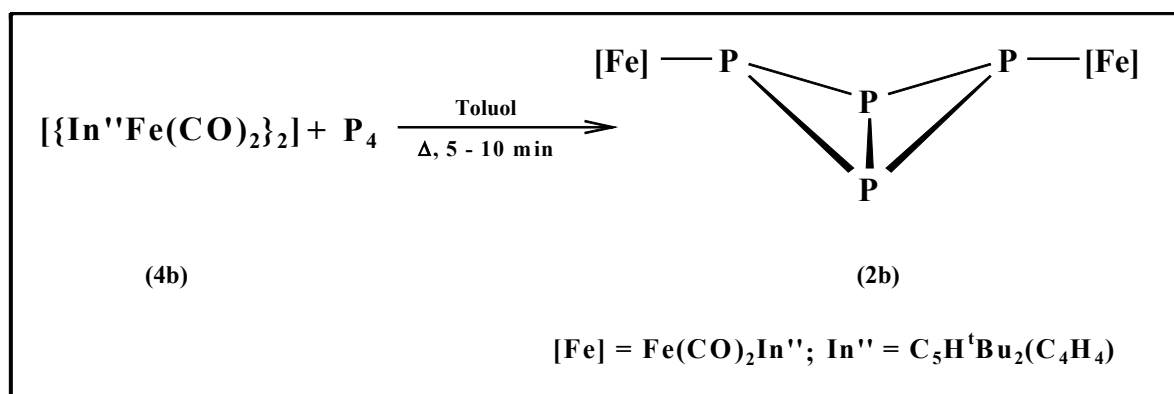


Abb. 3.5: Darstellung des $[\{\text{In}''(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ -Komplexes (**2b**)

Mit einem Petrolether/Toluol-Lösungsmittelgemisch (20:1) erhält man das $[\text{In}''_2\text{Fe}]$ (**8**) als grünblaue Fraktion, nachdem nicht umgesetzter weißer Phosphor zuvor mit reinem Petrolether abgetrennt werden kann. Eine Erhöhung der Polarität des Lösungsmittelgemisches Petrolether/Toluol auf ein Verhältnis von 1:1 liefert den Tetraphosphabicyclobutankomplex **2b** als leuchtend orangefarbene Lösung.

Die Ausbeuten für das Di(*tert*-butyl)indenyl-Derivat liegen mit 5 – 8% höher als bei den alkylsubstituierten Cyclopentadienylkomplexen vom Typ $[\{\text{Cp}^R(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2**) und werden bis zu einer Ansatzgröße von 8-9 mmol noch erreicht. Damit eignet sich **2b** sehr gut als Ausgangsverbindung für weitere Umsetzungen.

3.2.1 Erste Säulenfraktion: [In^{II}]₂Fe] (**8**)

3.2.1.1 Eigenschaften

Verbindung **8** fällt nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum als dunkelgrünes Öl an, aus dem sich schon nach wenigen Stunden grüne Kristalle bilden. Die Löslichkeit von [In^{II}]₂Fe] (**8**) in unpolaren Solventien wie n-Hexan ist gut und in Toluol sehr gut. Verbindung **8** ist unter Schutzgas und Lichtausschluß mehrere Monate ohne sichtbare Veränderungen stabil.

3.2.1.2 NMR-Spektroskopie

Das Protonenspektrum von **8** weist zwei Singulets im charakteristischen Bereich für Alkylprotonen auf, die ein Integralverhältnis von 36:2 besitzen. Der Aromatenbereich ist durch zwei Multipletts bei $\delta = 7.76$ ppm, $\delta = 7.56$ ppm und $\delta = 7.14$ ppm gekennzeichnet. Ihre Integrale stehen in einem Verhältnis von 4:4 zueinander. Dieses Aufspaltungsmuster der Signale ist charakteristisch für den Di(*tert*-butyl)indenyl-Liganden in unsymmetrischer Umgebung.

Tabelle 3.6 ¹H-NMR-spektroskopische Daten von [In^{II}]₂Fe] (**8**) (C₆D₆, 293K)

	δ [ppm]	Zuordnung
¹ H-NMR (200.13 MHz)	$\delta = 1.43$ ppm (s, 36 H)	C(CH ₃) ₃ , In ^{II} -Ligand
	$\delta = 4.33$ ppm (s, 2 H)	arom. Protonen am Fünfring
	$\delta = 7.05$ ppm (m, 4 H)	arom. Protonen am Sechsring
	$\delta = 7.76$ ppm (m, 4 H)	arom. Protonen am Sechsring

3.2.1.3 Massenspektrometrie

Im EI-Massenspektrum von [In^{II}]₂Fe] (**8**) ist der Molekülionenpeak der Zusammensetzung [In^{II}]₂Fe]⁺ bei $m/z = 510.3$ amu gleichzeitig der Basispeak des Spektrums. Durch Abspaltung von CH₃- oder *tert*-Butylgruppen entstehen weitere Fragmentationen, die in *Tabelle 3.7* aufgelistet sind.

Tabelle 3.7: Ausgewählte Fragmentationen aus dem EI-Massenspektrum von $[\text{In}''_2\text{Fe}]$ (**8**), 70 eV, AT = 80° C, QT = 200° C

Fragmentation	m/z [amu]	rel. Intensität [%]
$[\text{M}]^+$	510.3	100.00
$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$	495.3	27.37
$[\text{M}-\text{In}'']^+$	283.1	1.84
$[\text{In}'']^+$	227.2	14.62
$[\text{In}''-\text{tBu}]^+$	171.1	25.97
$[\text{tBu}]^+$	57.1	89.71

3.2.1.4 Strukturvorschlag für Verbindung **8**

Die Auswertung der voranstehend beschriebenen spektroskopischen Daten sowie Aussehen und Eigenschaften von Verbindung **8** lassen den Schluß zu, daß es sich um den ferrocenanalogen Komplex $[\text{In}''_2\text{Fe}]$ handelt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist den intakten Di-*tert*-butyl-Indenyl-liganden in symmetrischer Umgebung eindeutig nach und der Molekülionenpeak im Massenspektrum bestätigt die weitere Zusammensetzung von Komplex **8**. Ein Vergleich der Werte mit den noch nicht veröffentlichten Ergebnissen von *M. Wallasch* ^[44] aus dem Arbeitskreis *Sitzmann*, der das $[\text{In}''_2\text{Fe}]$ (**8**) röntgenstrukturanalytisch eindeutig nachweisen kann, zeigt eine so deutliche Übereinstimmung, daß der Strukturvorschlag von **8** folgendermaßen aussehen muß.

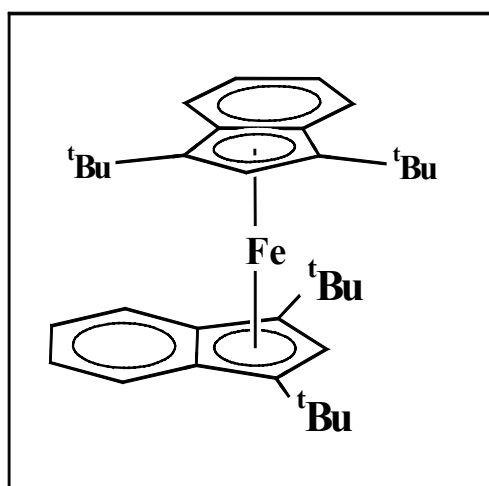


Abb. 3.6: Strukturvorschlag für $[\text{In}''_2\text{Fe}]$ (**8**)

3.2.2 Zweite Säulenfraktion: [$\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (**2b**)

3.2.2.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Der orangebraune Feststoff, der nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum zurückbleibt, ist in unpolaren Solventien nur mäßig gut löslich, in Toluol oder Dichlormethan dagegen sehr gut. Die Verbindung **2b** kann mehrere Monate ohne sichtbare Zeichen der Zersetzung unter Schutzgas aufbewahrt werden und ist kurzzeitig an Luft handhabbar. Das IR-Spektrum von **2b** in Toluol zeigt zwei schmale Banden im für terminal koordinierte Carbonylliganden charakteristischen Bereich. Ein Vergleich mit den Literaturwerten bereits bekannter Komplexe vom Typ [$\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (**2**) weist eine sehr gute Übereinstimmung auf (*siehe Tabelle 3.8*).

Tabelle 3.8 Vergleich der Absorptionsbanden im IR-Spektrum für die Carbonylliganden substituierter Eisenkomplexe vom Typ [$\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (**2**)

$[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (2)			
Ligand	$\bar{\nu}$	Lösungsmittel	Literatur
Cp ^{III}	2000.0 (vs); 1950.0 (vs)	Toluol	[6,7]
⁴ Cp	1996.0 (vs); 1946.0 (vs)	Toluol	[6,7]
⁵ Cp	1992.5 (vs); 1942.9 (vs)	Toluol	[6]
In^{II}	2003.2 (vs); 1954.8 (vs)	Toluol	

3.2.2.2 NMR-Spektroskopie

Das Protonenresonanzspektrum von **2b** zeigt den typischen Signalsatz für das In^{II}-Ligandensystem in symmetrischer Umgebung. Im Aromatenbereich treten zwei Multipletts bei $\delta = 6.86$ ppm und $\delta = 7.31$ ppm in Resonanz, während der Alkylgruppenbereich durch zwei Singuletts bei $\delta = 4.69$ ppm und $\delta = 1.25$ ppm mit einem Integralverhältnis von 1:18 gekennzeichnet ist. Im ³¹P-NMR-Spektrum des Komplexes **2b** mit einem Tetraphosphabicyclobutan-Grundgerüst weisen die beiden Triplets bei $\delta = -80.7$ ppm und $\delta = -324.3$ ppm eine ¹J_{P,P}-Kopplungskonstante von -182.2 Hz auf. Das Signal bei tieferem Feld kann den beiden magnetisch äquivalenten Phosphoratomen an den Flügelspitzen eines Tetraphosphabicyclobutan-Gerüsts zugeordnet werden, die jeweils über ein 17 VE-Übergangsmetall-Fragment kom-

plexchemisch stabilisiert sind, während das Triplet bei höherem Feld den Brückenkopf-Phosphoratomen zugewiesen werden kann. Auch hier zeigt ein Vergleich der oben beschriebenen NMR-Daten mit den Literaturwerten bereits bekannter Butterflyverbindungen eine gute Übereinstimmung (siehe Tabelle 3.9)

Tabelle 3.9 Vergleich der NMR-Daten substituierter Eisenzweikern-Komplexe vom Typ $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2**)

$[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (2)					
Ligand	δ [ppm]	$^1J_{\text{P,P}}$	Meßbedingungen		Literatur
Cp ^{'''}	-81.4 (t, 2 P) -324.5 (t, 2 P)	-183.1	161.97 MHz	298 K	[7,36]
⁴ Cp	-66.3 (t, 2 P) -327.2 (t, 2 P)	-183.1	81.02 MHz	298 K	[7,36]
⁵ Cp	-68.7 (t, 2 P) -316.6 (t, 2 P)	-188	81.02 MHz	323 K	[7,36]
In ^{''}	-80.7 (t, 2 P) -324.3 (t, 2 P)	-182.2	81.02 MHz	298 K	

3.2.2.3 Massenspektrometrie

Das Molekülion von Verbindung **2b** konnte im Massenspektrum nicht beobachtet werden, aber das weitere Fragmentierungsmuster stützt eindeutig den Strukturvorschlag für **2b**. Neben dem Signal für das 17 VE-Übergangsmetallfragment $[\text{In}''(\text{OC})_2\text{Fe}]^+$, das mit einer Intensität von 8.18 % gefunden wurde, konnte das $[\text{P}_4]^+$ -Fragment bei $m/z = 123.8$ amu mit einer Intensität von 70.25 % detektiert werden. Die weitere Fragmentierung ergibt sich aus der Abspaltung von CO-Gruppen oder Spaltprodukten des Di(*tert*-butyl)indenyl-Liganden. Den Basispeak bildet das Fragmention $[\text{In}''\text{-}2\text{CH}_3]^+$.

Tabelle 3.10 Ausgewählte Fragmente aus dem EI-Massenspektrum von [$\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (**2b**) (70eV, AT = 139°C, QT = 200°C)

Fragment	m/z [amu]	relative Intensität [%]
$[\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}]^+$	338.9	8.18
$[\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})\text{Fe}]^+$	310.9	10.55
$[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}]^+$	283.0	72.61
$[\text{In}^{\text{II}}]^+$	227.0	73.16
$[\text{In}^{\text{II}}\text{-}2\text{CH}_3]^+$	197.0	100.00
$[\text{In}^{\text{II}}\text{-}^t\text{Bu}]^+$	171.0	90.46
$[\text{P}_4]^+$	123.8	70.25
$[^t\text{Bu}]^+$	57.0	84.28

3.2.2.4 Strukturvorschlag für [$\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (**2b**)

Die in den beiden *Tabellen 3.8* und *3.9* aufgeführten IR- und NMR-spektroskopischen Daten für **2b** stehen in sehr gutem Einklang mit den Werten literaturbekannter Tetraphosfabicyclobutan-Komplexe mit η^5 -koordinierten Cyclopentadienylliganden.

Sowohl die IR-Banden für die terminal koordinierten Carbonylliganden als auch die beiden ^{31}P -NMR-spektroskopisch detektierten Triplets unterstreichen die in *Abbildung 3.5* dargestellte räumliche Struktur von **2b** mit einem Butterflygrundgerüst, das, entsprechend den Regeln von *Wade* ^[45] und *Mingos* ^[46] für arachno-Oktaeder ($n + 3$) GEP, an den Flügelspitzen von zwei 17VE-ÜM-Fragmenten in exo/exo-Anordnung komplexchemisch stabilisiert wird. Die beiden anderen möglichen Stereoisomere können anhand der spektroskopischen Daten ausgeschlossen werden. Das Fragmentierungsmuster im Massenspektrum von **2b** weist diese charakteristischen Bausteine eindeutig nach und untermauert so den Strukturvorschlag für **2b**, ebenso wie eine stimmige Elementaranalyse.

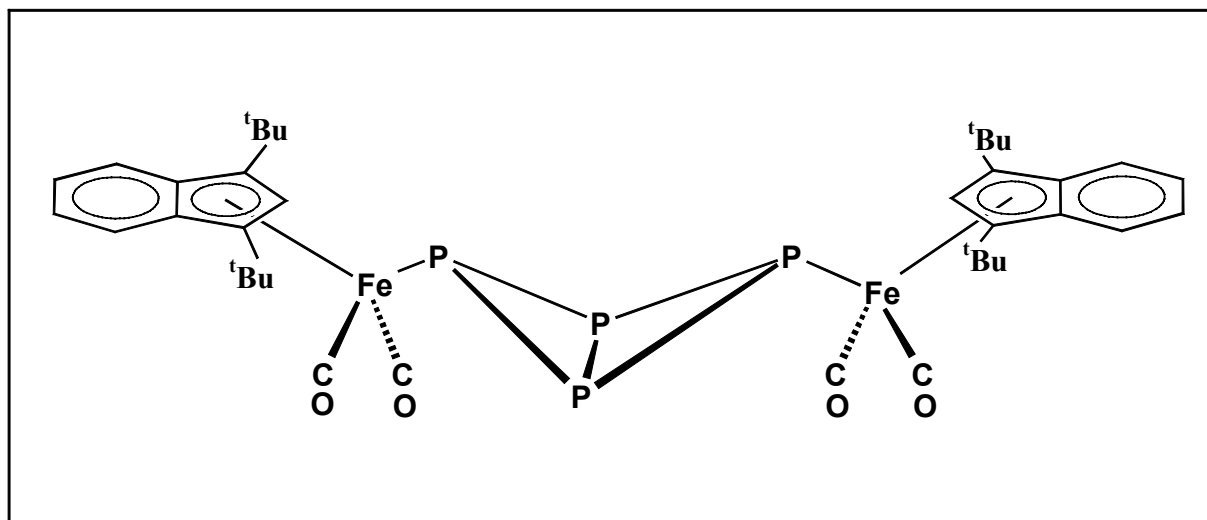


Abb. 3.7: Strukturvorschlag für $[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**)

3.3 Darstellung des $[\{\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{P}_2)]$ (**9b**)

Die Decarbonylierung von $[\{\text{Cp}^{\text{III}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2a**) liefert neben dem seit *Brück* [28] und *Schwarz* [33,47] bekannten Ferrocenanalogen $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**1a**) und dem *pseudo*-Tripeldeckerkomplex $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (**10a**), eine weitere sehr interessante Verbindung **9a**. Sie konnte schon während der Diplomarbeit säulenchromatographisch isoliert und röntgenstrukturanalytisch eindeutig nachgewiesen werden [8,9,10].

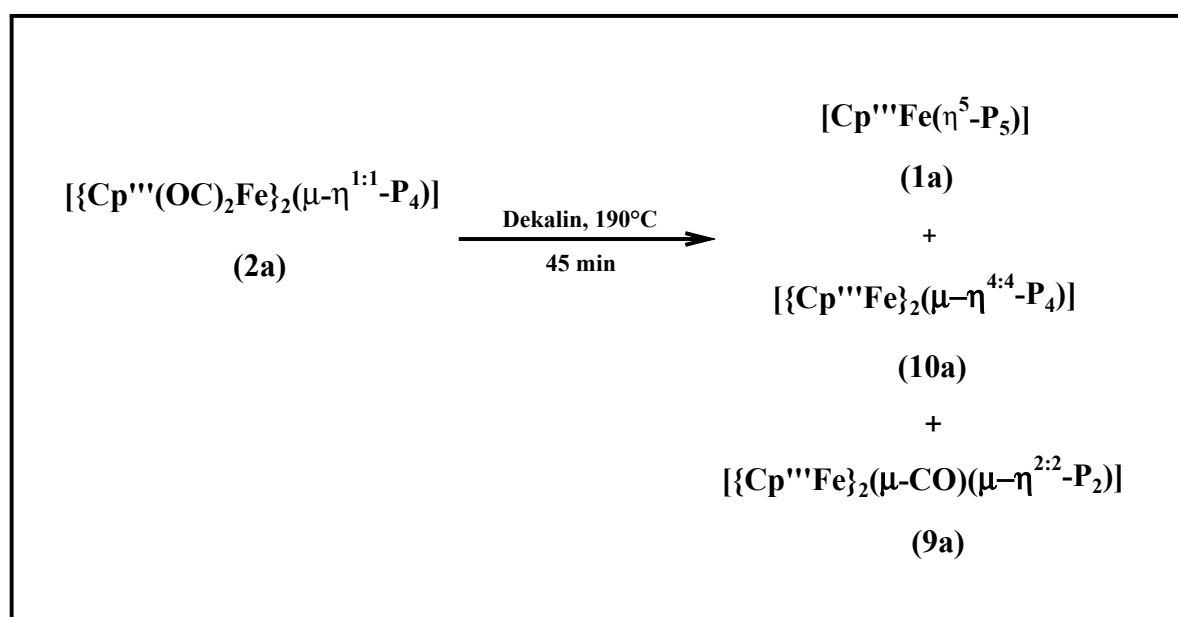


Abb. 3.8: Decarbonylierungsprodukte von $[\{\text{Cp}^{\text{III}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2a**)

Der Komplex $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**9a**) weist eine tetraedranähnliche Struktur auf, in der zwei unsubstituierte Phosphoratome als $4e^-$ -Donor senkrecht zur Fe-Fe-Bindungsachse angeordnet sind, die von einer Carbonylgruppe symmetrisch überbrückt wird. Um die 18-Elektronen-Konfiguration am Eisen zu erhalten, wird zwischen den beiden Eisenatomen formal eine Doppelbindung diskutiert.

Nach *Wade* [45] und *Mingos* [46] bilden Tetrahedrane vom Typ M_2E_2 40VE-Cluster mit sechs Gerüstelektronenpaaren ($n+2$). In Komplex **9a**, der nur 5 GEP aufweist, kann dieser Elektronenmangel am Übergangsmetallzentrum durch die Doppelbindung kompensiert werden.

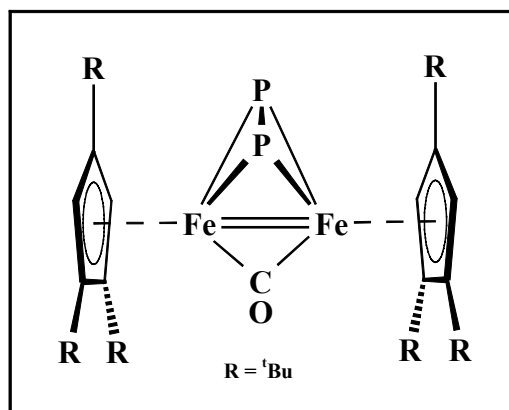


Abb. 3.9: Struktur von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**9a**)

9a kann in einer Ausbeute von 18 % als grüner, photolytisch instabiler Feststoff erhalten werden und ist nur kurze Zeit unter Schutzgas lagerfähig.

Zahlreiche Versuche, Verbindung **9** mit anderen alkyl- oder silylsubstituierten Cyclopentadienylliganden zu erhalten, schlugen fehl. Neben den Decarbonylierungsprodukten **1** und **10** konnten keine weiteren phosphorhaltigen Verbindungen bei der Kurzzeitthermolyse der ^4Cp - und Cp^- -Derivate synthetisiert werden.

Die Thermolyse von $[\{\text{In}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**) in Dekalin führt nach 35 Minuten zum vollständigen Verschwinden der Eduktcarbonylbanden im IR-Spektrum der Reaktionslösung. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum und der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchung des schwarz-braunen Rückstandes kann man jedoch von der vollständigen Zersetzung von Komplex **2b** ausgehen, da keine Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum in einem Bereich von $\delta = -550$ ppm bis $\delta = +1500$ ppm detektierbar sind.

Erst eine Variation des Lösungsmittels von Dekalin nach Toluol und der damit verbundenen Verringerung der Reaktionstemperatur auf 110 °C führt zum gewünschten Produkt **9b**. Die Reaktionszeit erhöht sich dabei jedoch auf 16 Stunden.

Im ^{31}P -NMR Rohlösungsspektrum werden drei Singulets bei $\delta = 104$ ppm, $\delta = 165$ ppm und bei $\delta = 619$ ppm beobachtet. Das erste Signal kann dem *pseudo*-Tripeldeckerkomplex $[\{\text{In}^*\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (**10b**) zugeordnet werden ^[48], während das zweite kleinere Signal auf den ferrocenanalogen Komplex $[\text{In}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**1b**) zurückzuführen ist. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel bei tiefen Temperaturen liefert zwei der drei Verbindungen analysenrein, während der Sandwichkomplex **1b** nicht mehr aufzufinden ist. Mit einem Petrolether/Toluol = 10:1-Gemisch wird zunächst eine dunkelrote Fraktion eluiert, die den *pseudo*-Tripeldeckerkomplex **10b** enthält. Bei der gleichen Polarität des Lösungsmittel-

gemisches folgt eine gelbgrüne Lösung, die im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 619$ ppm aufweist.

3.3.1 Zweite Säulenfraktion: [$\{\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)$] (**9b**)

3.3.1.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum bleibt Verbindung **9b** als gelbgrüner Feststoff zurück, der äußerst luft- und hydrolyseempfindlich ist und sich bei Lichteinfluß schon nach kurzer Zeit unter Braunfärbung zersetzt. Diese Eigenschaften haben die Analytik von **9b** deutlich erschwert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten zwar unter Lichtausschluß erhalten werden, haben sich jedoch bei der Probenvorbereitung zur Messung direkt zersetzt.

Im IR-Spektrum einer Toluollösung von Verbindung **9b** wird eine schmale Bande bei $\bar{\nu} = 1765 \text{ cm}^{-1}$ detektiert, die im Bereich verbrückender Carbonylbanden liegt.

3.3.1.2 NMR-Spektroskopie

Das Protonenresonanzspektrum von [$\{\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)$] (**9b**) zeigt zwei Singuletts bei $\delta = 1.33$ ppm und $\delta = 4.47$ ppm in einem Integralverhältnis von 18:1, während die beiden Multipletts bei $\delta = 6.82$ ppm und $\delta = 7.60$ ppm das selbe Integralverhältnis von jeweils zwei Protonen aufweisen.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung **9b** wird nur ein scharfes Singulett bei $\delta = 619$ ppm detektiert. Dies läßt auf einen Komplex mit nur einem Phosphoratom oder einer symmetrischen Verbindung mit magnetisch und chemisch äquivalenten Phosphoratomen schließen. Ein Vergleich mit den ^{31}P -NMR-Daten der P_4 -Eisenkomplexe aus der Serie von Schwarz ^[33,47] und zahlreichen anderen Übergangsmetallkomplexen des Eisen mit unsubstituierten Phosphoratomen zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem [$\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)$]-Komplex **9a**, der ein symmetrisches, tetraedranähnliches Grundgerüst aufweist.

Tabelle 3.11 NMR-spektroskopische Daten von $[\{\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**9b**) (C_6D_6 , 293K, 400.14 MHz)

	δ [ppm]	Zuordnung
^1H	1.33 (s, 18 H)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$,
	4.47 (s, 1 H)	arom. H am Fünfring
	6.82 (m, 2 H)	arom. H am Sechsring, AA'-Teil
	7.60 (m, 2 H)	arom. H am Sechsring, BB'-Teil
^{31}P	619 (s, 2 P)	

3.3.1.3 Strukturvorschlag für Verbindung **9b**

Der Strukturvorschlag für diesen Komplex kann wegen mangelnder Stabilität von **9b** gegenüber Sauerstoff, Wasser und Licht ausschließlich anhand der IR- und NMR-Daten erarbeitet werden.

Die Signalaufspaltung im ^1H -NMR-Spektrum weist den intakten In^{III} -Liganden in symmetrischer Umgebung nach und läßt zusammen mit dem scharfen Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum auf ein Molekül hoher Symmetrie schließen. Desweiteren sollte es sich um einen mehrkernigen Komplex handeln, da zumindest eine verbrückende CO-Bande im IR-Spektrum beobachtet wird. Nimmt man die oben genannten spektroskopischen Daten zusammen mit den ausgeprägten Eigenschaften von Verbindung **9b** und vergleicht sie mit den Literaturwerten von $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**9a**), so findet man eine sehr gute Übereinstimmung der Werte. Die Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals von annähernd 160 ppm ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Di(*tert*-butyl)indenyl-Liganden zurückzuführen. Möglicherweise spielen Anisotropie-Effekte durch aromatischen Sechsringe dabei eine Rolle. *Abbildung 3.10* zeigt nur eine mögliche Anordnung der Carbocyclen. Auch eine trans-Stellung der *tert*-Butylgruppen an den Cp-Ringen wäre denkbar und widerspricht den analytischen Daten nicht.

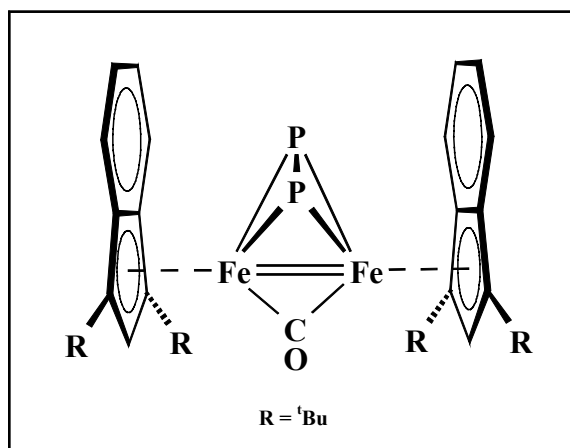


Abb. 3.10: Strukturvorschlag für $[\{\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**9b**)

3.4 Photolyse des $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**9a**)

Eine dunkelgrüne THF-Lösung von **9a** wird solange bestrahlt, bis im IR-Spektrum der Rohlösung das Signal für die verbrückende CO-Bande bei $\bar{\nu} = 1763 \text{ cm}^{-1}$ verschwunden ist. Nach etwa fünf Stunden ist das Reaktionsende erreicht und das Lösungsmittel wird am Ölpumpenvakuum entfernt. Zurück bleibt ein ockerfarbenes Pulver, das ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht wird. Es tritt nur ein Signal bei sehr tiefem Feld bei $\delta = 1407 \text{ ppm}$ auf. Daneben entsteht ein gelbbrauner, in den gängigen Lösungsmitteln unlöslicher, Feststoff, der über eine D3-Fritte abgetrennt werden kann. Auf eine weitere Untersuchung dieses Zersetzungsproduktes muß aufgrund der schlechten Löslichkeit verzichtet werden.

Die anschließende Aufarbeitung erfolgt über das Auskristallisieren der einzigen phosphorhaltigen Verbindung aus einer gesättigten Hexanlösung durch langsames Abdiffundieren des Lösungsmittels. Der verbleibende gelbgrüne Feststoff kann auf diese Art analysenrein gewonnen werden.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel bei tiefen Temperaturen liefert ebenfalls nur diese Verbindung, ist jedoch mit großen Ausbeuteverlusten verbunden. In einigen Fällen trat sogar die Zersetzung des Produktes auf der Säule ein.

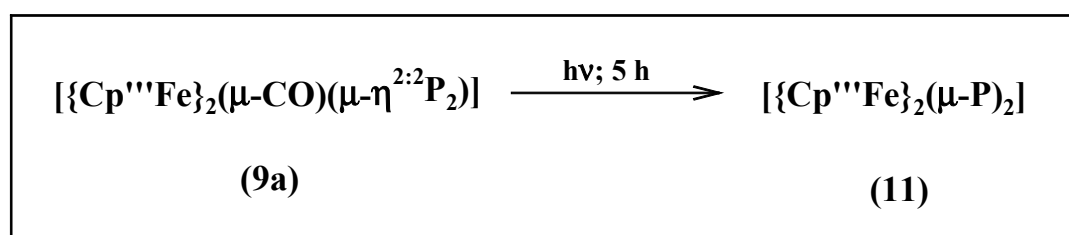


Abb. 3.11: Photolysereaktion des $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**9a**)

3.4.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Die dunkelgrünen Kristalle von Verbindung **11** sind in n-Hexan, Toluol und Dichlormethan gut bis sehr gut löslich und lassen sich mehrere Wochen ohne sichtbare Zeichen der Zersetzung unter Schutzgas lagern. Ihre Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit ist gegenüber dem Edukt **9a** deutlich schwächer.

Im IR-Spektrum einer Toluollösung konnten keine Signale im charakteristischen Bereich für Carbonylliganden beobachtet werden.

3.4.2 NMR-Spektroskopie

Das Protonenresonanzspektrum von **11** zeigt das charakteristische Aufspaltungsmuster der Signale für den Tri-*tert*-butyl-Cyclopentadienylliganden in einer symmetrischen Umgebung mit drei Singulets, die ein Integralverhältnis von 18:9:2 aufweisen.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **11** wird ein scharfes Singulett bei sehr tiefem Feld detektiert. Die beiden Phosphoratome in Komplex **11** treten bei $\delta = 1406.9$ ppm in Resonanz. Die extreme Tieffeldverschiebung gegenüber dem Edukt **9a** beträgt $\delta = 630.6$ ppm und ist auf eine Änderung der Bindungsverhältnisse an den Phosphoratomen und der damit verbundenen Entschirmung zurückzuführen.

Tabelle 3.12 NMR-spektroskopische Daten von $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-P})_2]$ (**11**) (C_6D_6 , 293K)

	δ [ppm]	Zuordnung
^1H -NMR (200.13 MHz)	1.29 (s, 9 H)	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$,
	1.37 (s, 18 H)	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$,
	6.59 (s, 2 H)	aromatisches H
^{31}P -NMR (400.14 MHz)	1406.9 (s, 2 P)	

3.4.3 Strukturvorschlag für Verbindung 11

Wie schon beim Edukt **9a** spricht auch hier die Auswertung der analytischen Daten für ein Molekül hoher Symmetrie. Die extreme Tieffeldverschiebung läßt außerdem mehrere Eisen-

Atome in der Umgebung der Phosphoratome vermuten. Verbindung **11** ist unter Abspaltung der verbrückenden CO-Gruppe entstanden, wie das IR-Spektrum beweist, so daß neben dem Tri-*tert*-butyl-Cyclopentadienylliganden keine weiteren Ligandgruppen zu erwarten sind. Anhand dieser Aussagen kann jedoch kein zweifelsfreier Strukturvorschlag erarbeitet werden. Den endgültigen Strukturbeweis liefert in diesem Fall die Röntgenstrukturanalyse, die von Verbindung **11** angefertigt werden konnte.

3.4.4 Röntgenstrukturanalyse von $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-P})_2]$ (**11**)^[10]

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **11** konnten durch Abdiffusion des Lösungsmittels aus einer gesättigten Hexanlösung, die zuvor durch Filtration über eine D3-Fritte von Schwebepartikeln befreit wurde, erhalten werden. Die nachfolgende *Abbildung 3.12* zeigt die Molekülstruktur von **11** im Kristall und die Nummerierung der zentralen Baueinheit. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sowie beste Ebenen und Winkel zwischen den Ebenen sind in der anschließenden *Tabelle 3.13* aufgelistet.

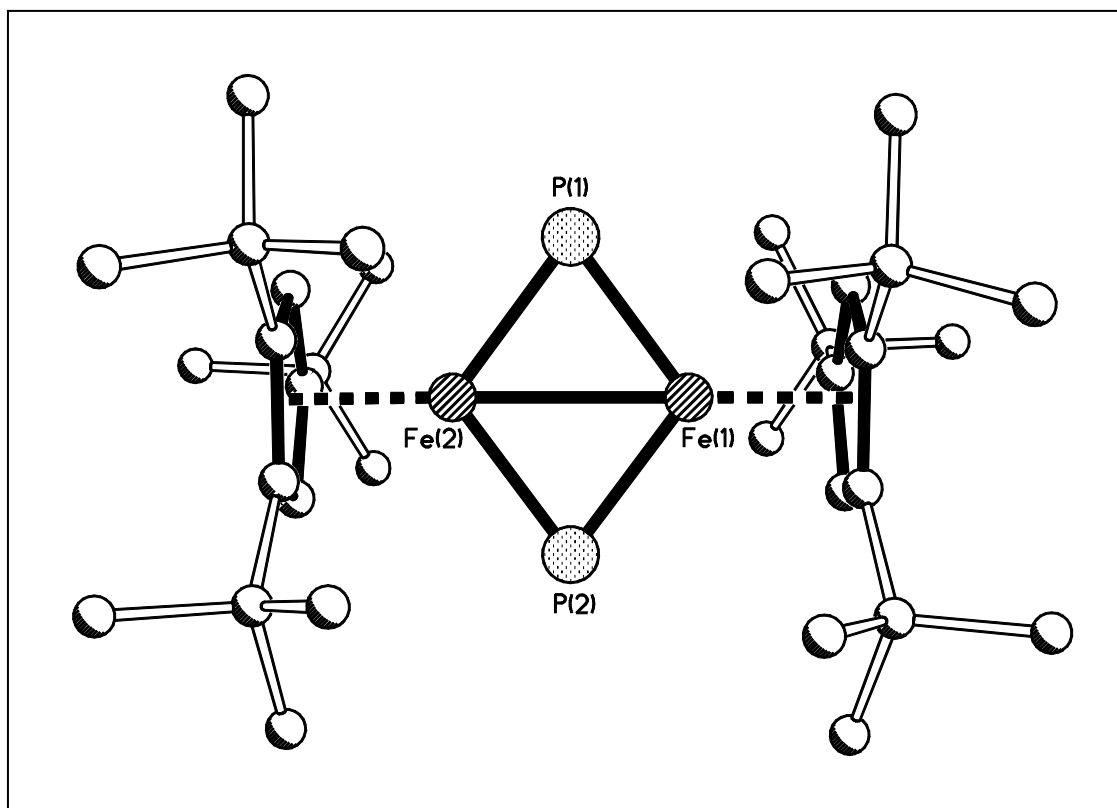


Abb. 3.12: Molekülstruktur von $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-P})_2]$ (**11**) im Kristall

Die Kristallstrukturanalyse zeigt einen rautenförmigen Fe_2P_2 -Vierring, der nicht ganz planar ist. Die Atome weichen maximal 0.0211 \AA von der mittleren Ebene ab und die Flächennormalen der Fe1-Fe2-P1-Ebene und der Fe1-Fe2-P2-Ebene schließen einen Winkel von 2.8° ein, so daß eine leichte Faltung entlang der Fe-Fe-Bindungsachse vorliegt. Die Winkelsumme in diesem Vierring beträgt 359.91° . Der gewinkelt verbrückende Pnicogenido (E^{3-})-Ligand mit der Koordinationszahl 2, wie er in Verbindung **11** auftritt, wurde bislang nur in einem weiteren Komplex der Zusammensetzung $[\{(\text{ArO}_2)\text{W}\}_2(\mu\text{-P})\{\text{PC}^t\text{BuP}(\text{OAr})_2\}]$ (**12**)^[49] beobachtet. μ_3 -P-Liganden^[50,51,52] oder Pnicogenido (E^{3-})-Liganden, die terminal^[53,54] beziehungsweise bei der Koordinationszahl zwei asymmetrisch^[55,56] oder symmetrisch linear^[57,58] koordiniert sind, treten dagegen häufiger auf, wie die Arbeitsgruppen von *Scheer*^[55,56], *Cummins*^[58], *Stephan*^[57] und *Huttner*^[59] seit 1995 zeigen konnten. *Scheer* et al. erhielten Verbindung **12** bei der Umsetzung von ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ mit $[(\text{ArO})_3\text{W}\equiv\text{W}(\text{OAr})_3]$ in Hexan/THF. Der Winkel zwischen den beiden Wolframatom und dem verbrückenden Phosphorligand beträgt in **12** 75.78° und ist damit nur geringfügig größer als im Fe_2P_2 -Bicyclus mit 72.80° beziehungsweise 73.06° . Diesen beiden kleineren Winkeln an den Phosphoratom stehen deutlich größere Winkel an den Eisenatomen mit 107.06° und 106.99° gegenüber, woraus die Rautenform des Vierrings resultiert. Sowohl die Bindungsabstände zwischen Fe-P mit durchschnittlich 2.10 \AA als auch zwischen Wolfram und Phosphor in Verbindung **12** mit $\bar{d}(\text{WP}) = 2.29 \text{ \AA}$ weisen auf Mehrfachbindungsanteile zwischen den Gerüstatom hin. Für beide Komplexe wird ein delokalisiertes π -Elektronensystem im Drei- bzw. Vierring diskutiert. Der Eisen-Eisen-Bindungsabstand in **11** unterstreicht diese These noch, da der Bicyclus nur dann die 18 VE-Regel am Übergangsmetall erfüllt, wenn man formal eine Fe-Fe-Doppelbindung postuliert. Dabei werden die μ -P-Liganden jeweils als $3e^-$ -Donatoren gezählt. Die Fe-Fe-Bindungslänge bildet mit 2.50 \AA nahezu exakt den Mittelwert zwischen einer typischen Eisen-Eisen-Einfachbindung, wie in Komplex $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{P}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ ^[12] und einer Fe-Fe-Doppelbindung, wie sie im Edukt **9a** auftritt.

Binahe orthogonal (91.5° , 89.2°) zu dem Fe_2P_2 -Vierring sind die beiden alkylsubstituierten Cyclopentadienylliganden angeordnet. Sie weichen nur geringfügig (2.3°) von einer parallelen Anordnung zueinander ab. Die *tert*-Butylgruppen an den Carbocyclen sind nahezu ekliptisch angeordnet, wodurch die C-Atome der Fünfringe bei einer Newman-Projektion entlang der Fe-Fe-Bindungsachse zur Deckung kommen. Dadurch erreicht Verbindung **11** eine hohe Symmetrie, die sich in dem scharfen Singulett im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum für beide Phosphor-Atome ausdrückt. Das hervorstechende Merkmal dieses Komplexes ist allerdings die extreme Tieffeldverschiebung des Signals bei $\delta = 1406.9 \text{ ppm}$. Im Vergleich dazu beträgt der Unter-

schied zu dem hochfeldverschobenen Signal des substituentenfreien P-Atoms in **12** 574 ppm. Dieser extreme Tieffeldshift ist möglicherweise auf die Übergangsmetall-Präsenz im Umfeld der Phosphoratome zurückzuführen. Das Verhältnis Metall-Phosphor in Komplex **11** beträgt 1:1, so daß die durch elektronische Effekte am Phosphoratom hervorgerufene Entschirmung verhältnismäßig groß ist. Zum anderen sind die Phosphoratome im fast planaren Fe₂P₂-Vierring sp²-hybridisiert, während im Edukt **9a** noch ein sp³-Hybridisierung vorliegt. Daneben spielen noch die Anisotropieeffekte der cyclischen Ligandsysteme für die Entschirmung der Phosphorkerne eine Rolle.

Tabelle 3.5 Ausgewählte Strukturdaten von [$\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-P})_2$] (**11**)

- Ausgewählte Bindungslängen in Å

Fe(1) – P(1)	2.1069(7)	Fe(1) – Fe(2)	2.5004(4)
Fe(1) – P(2)	2.0994(7)	Fe(1) – Cp ^{III} _{centr.}	1.73
Fe(2) – P(1)	2.1068(7)	Fe(2) – Cp ^{III} _{centr.}	1.73
Fe(2) – P(2)	2.1015(8)		

- Ausgewählte Bindungswinkel in Grad

Fe(1) – P(1) – Fe(2)	72.80(2)	P(1) – Fe(1) – P(2)	107.06(3)
Fe(1) – P(2) – Fe(2)	73.06(2)	P(1) – Fe(2) – P(2)	106.99(3)

- Ebenendefinition und maximale Abweichung aus diesen Ebenen in Å

Ebene	Atome	Maximale Abweichung
E1	Fe(1) – Fe(2) – P(1)	0.0
E2	Fe(1) – Fe(2) – P(2)	0.0
E3	Fe(1) – P(1) – Fe(2) – P(2)	0.0210
E4	C(1) – C(2) – C(3) – C(4) – C(5)	0.0096
E5	C(6) – C(7) – C(8) – C(9) – C(10)	0.0065

- Winkel zwischen den besten Ebenen in Grad

Ebenen	E1/E2	E3/E4	E3/E5	E4/E5
Winkel	2.8	91.5	89.2	2.3

3.5 Umsetzung des $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-P})_2]$ (**11**) mit $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Cr}$)

Die beiden gewinkelt verbrückten Phosphorliganden in Verbindung **11**, deren freie Elektronenpaare nicht in das delokalisierte π -Elektronensystem des Bicyclus eingebunden sind, sollten in der Lage sein, 16VE-Komplexfragmente wie $[\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Cr}, \text{Mo}$) zu koordinieren. Als Beispiel hierfür läßt sich Verbindung **13** anführen, die bei der Dimerisierung von $[(\text{ArO})_3\text{W}\equiv\text{P}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$ isoliert werden konnte ^[49].

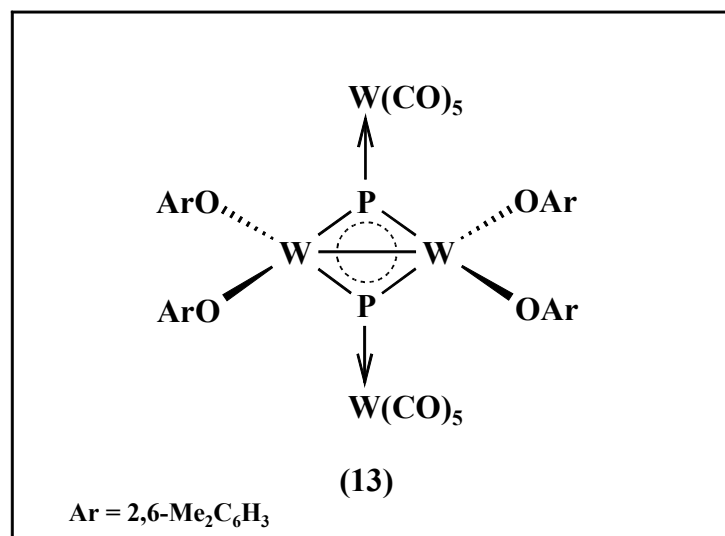


Abb. 3.13: Strukturbeispiel mit einem komplexierten $\mu\text{-P}$ -Liganden

Daher wird $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M}=\text{W}, \text{Cr}$) in einer wassergekühlten Tauchlampenapparatur in wenig THF gelöst und 45 Minuten bestrahlt. Die zu Beginn farblose Lösung färbt sich schon nach kurzer Zeit intensiv gelb. Diese frisch bereitete $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ -Lösung wird in einem vierfachen molaren Überschuß zu dem bereits vorgelegten $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-P})_2]$ -Bicyclus **11** gegeben und zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei tritt eine Farbänderung von gelbgrün nach gelbbraun auf und das Ausflocken von geringen Mengen eines hellbraunen Niederschlages wird beobachtet.

Das Lösungsmittel wird am Ölpumpenvakuum entfernt und der braune Rückstand ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Im Spektrum der Rohlösung konnte in einem Bereich von $\delta = -550$ ppm bis $\delta = 1500$ ppm kein Phosphorsignal mehr detektiert werden. Das IR-Spektrum weist nur die charakteristischen Banden der Edukt-Carbonylliganden des $[\text{M}(\text{CO})_6]$ auf.

Zahlreiche Versuche zur Komplexierung der beiden freien Elektronenpaare am Phosphor führen alle - wie oben beschrieben - zur unspezifischen Zersetzung des $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}_2(\mu\text{-P})_2]$ (**11**). Ein Grund hierfür sind sicherlich die sterisch anspruchsvollen Tri-*tert*-butyl-Cyclopentadienylliganden am Eisen, die von beiden Seiten die Phosphoratome abschirmen. Im Vergleich dazu sind im Vierring-Komplex **13** die beiden Wolfram-Atome nur zweifach ArO-substituiert. Diese räumlichen Verhältnisse am Phosphor gepaart mit der erhöhten Ringspannung in Vierringen führen zur Zersetzung von Komplex **11**. Die Zersetzungsprodukte konnten bisher aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht näher untersucht werden.

3.6 Orientierender Versuch zu Umsetzung von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{P}_2)]$ (**9a**) mit einem Phosphaalkin

Die freien Elektronenpaare an den beiden Phosphoratomen in Verbindung **9a** sollten in der Lage sein, Reaktionen mit zahlreichen Substanzklassen einzugehen. In Anlehnung an die Umsetzungen der P_4 -Butterflykomplexe mit Alkinen und Phosphaalkinen, beschränkt sich diese Arbeit nur auf die Reaktivität von **9a** gegenüber diesen Verbindungsklassen.

Die Thermolyse von **9a** mit einem bis zu sechsfachen Überschuß an Phosphaalkin oder Bisphenylacetylen führt auch nach über 32 Stunden Reflux zu keinem Ergebnis. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt lediglich den Eduktpeak von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{P}_2)]$ (**9a**) bei $\delta = 776.3$ ppm, während das Phosphaalkin nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel kann nur zur Rückgewinnung der tetraedranähnlichen Ausgangsverbindung **9a** herangezogen werden. Aus diesem Grund versucht man sich die photolytische Instabilität von **9a** zunutze zu machen und bestrahlt eine Toluollösung des Tetrahedrans **9a**, die zuvor mit einem vierfachen Überschuß an Phosphaalkin versetzt und auf 5°C gekühlt wurde, sechs Stunden in einer Tauchlampenapparatur. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum bleibt ein grünelber Feststoff zurück. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung weist neben dem Eduktpeak ein weiteres Singulett bei $\delta = 434.5$ ppm auf. Die säulenchromatographische Aufarbeitung liefert jedoch nur eine einzige Fraktion, die das Edukt $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{P}_2)]$ (**9a**) enthält. Das zuvor detektierte zweite Signal wird in keiner weiteren Fraktion erhalten. Die Wiederholung dieser

Umsetzung unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen führt jeweils zu unterschiedlichen Phosphorresonanzspektren mit nunmehr zahlreichen intensitätsschwachen Signalen — zu- meist Dubletts und Singulets —, die auf mehrere phosphorhaltige Verbindungen hinweisen. Säulenchromatographische Trennungsvorfahren liefern jedoch nur das Edukt und keine neuen Verbindungen. Auch die fraktionierende Kristallisation bringt keine neuen Ergebnisse. Bisher mußte daher auf eine aussagekräftige Analytik verzichtet werden.

3.7 Reaktionen der P₄-Butterflymoleküle in Gegenwart von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Alkinen oder Phosphaalkinen

Ein völlig neuer Zugang zu den ferrocenanalogen Sandwichkomplexen mit η^5 -koordinierten Phosphorheteroatomliganden gelang *Hilt* 1999 durch die Umsetzung der P₄-Butterflymoleküle **2** mit den zweifach substituierten, symmetrischen Alkinen Diphenylacetylen und 2-Butin [6,13]. Ihm gelang der erste röntgenstrukturanalytische Nachweis des 1,2,3-Triphospholylliganden im Übergangsmetall-Komplex. Da diese aromatischen Heterocyclen ein wichtiges Bindeglied zwischen der anorganischen und der organischen Chemie darstellen, werden im Folgenden die Umsetzungen von **2** mit unsymmetrisch substituierten Alkinen und Phosphaalkinen und der Einfluß des Inⁿ-Liganden auf das Produktbild untersucht.

3.7.1 Umsetzungen von $[\{\text{In}^n(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**) mit symmetrisch substituierten Alkinen

Die Umsetzung von $[\{\text{In}^n(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**) mit einem vierfachen Überschuß an Alkin in Toluol führt nach 18 Stunden Reflux zu einem Farbumschlag der Reaktionslösung von orangerot nach rotbraun und dem Verschwinden jeglicher Carbonylbanden im IR-Spektrum der Rohlösung. Das Lösungsmittel wird am Ölpumpenvakuum entfernt und der braunschwarze, ölige Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Art und Anzahl der Signale im ³¹P-NMR-Spektrum der Rohlösung lassen auf die Bildung nur weniger phosphorhaltiger Verbindungen schließen, im Gegensatz zu den Umsetzungen von *Hilt* mit einem Edukt-Verhältnis von 1:1 und einer Kochzeit von 48 Stunden, wie Spektren der Rohlösungen zeigen [6]. Das Produktbild bei diesen Umsetzungen ist in hohem Maße stöchiometrieabhängig [8]. Ein großer Überschuß an Alkin begünstigt die Reaktion zwischen den beiden Edukten, während bei einer äquimolaren Umsetzung der thermische Decarbonylierungsprozess des P₄-Butterflymoleküls **2b** zu dem ferrocenanalogen Komplex $[\text{In}^n\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**1b**), dem *pseudo*-Tripeldeckerkomplex $[\{\text{In}^n\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (**10b**) und dem Tetraederan $[\{\text{In}^n\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**9b**) in Konkurrenz dazu tritt.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung liefert neben $[\text{In}^n_2\text{Fe}]$ (**8**), das mit einem Petrolether/Toluol = 20:1-Gemisch von der Säule eluiert und anhand der NMR-Daten und des Massenspektrums eindeutig identifiziert werden kann, zwei phosphorhaltige Verbindungen in analysenreiner Form. Mit einem Lösungsmittelgemisch der Polarität Petrolether/Toluol im

Verhältnis 5:1 erhält man zunächst eine leuchtend gelbe Fraktion, gefolgt von einer grünen, die mit einem Gemisch aus Petrolether und Toluol zu gleichen Teilen vollständig abgetrennt werden kann. Die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten legen die Vermutung nahe, daß es sich bei der ersten Fraktion um den 1,2,3-Triphospholyl-Eisenkomplex $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CR})_2\})]$ (**14b**: R = Ph, **15b**: R = Me) handelt und bei der zweiten, die nur ein Singulett bei $\delta = 619$ ppm aufweist, um das tetraedranähnliche Decarbonylierungsprodukt **9b**, das in *Abschnitt 3.3* schon ausführlich diskutiert wurde.

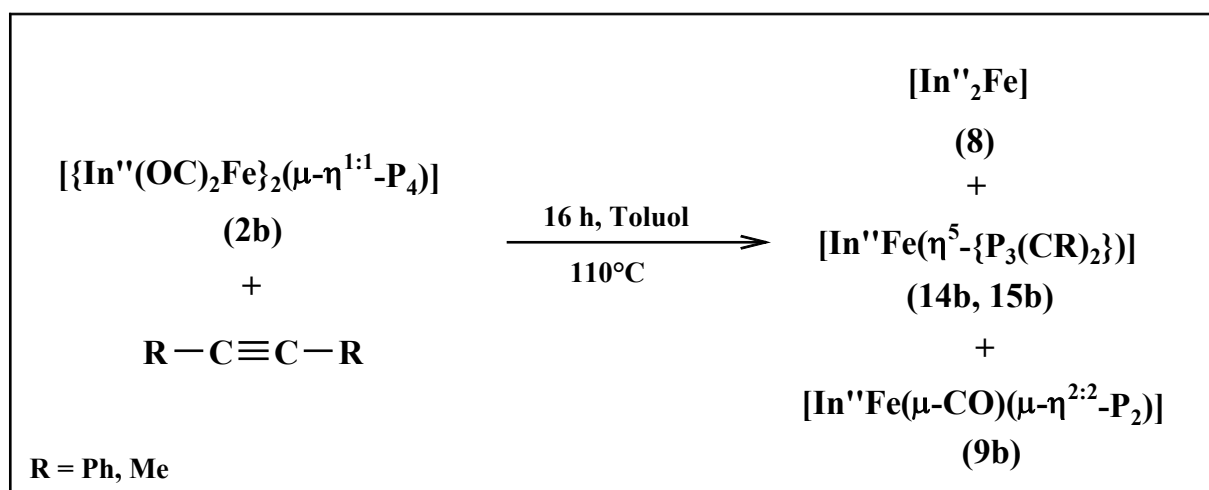


Abb. 3.14: Umsetzung von **2b** mit symmetrischen Alkinen

3.7.1.1 Zweite Säulenfraktion: $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CR})_2\})]$ (**14b,15b**)

3.7.1.1.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Die Komplexe **14b** und **15b** fallen nach dem Entfernen des Lösungsmittelgemisches als orange-gelbes Öl an. Erst nach dem Umkristallisieren aus n-Hexan erhält man ein orange-braunes Pulver. Die Löslichkeit dieser Verbindungen in unpolaren Solventien ist nur mäßig, nimmt aber über Toluol hin zu Dichlormethan und Tetrahydrofuran deutlich zu.

Das IR-Spektrum einer Toluollösung von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CR})_2\})]$ (**14b, 15b**) weist erwartungsgemäß keine Banden im charakteristischen Bereich für Carbonylliganden auf.

3.7.1.1.2 NMR-Spektroskopie

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für beide Komplexe das typische Aufspaltungsmuster des Di-*tert*-butyl-Indenylliganden in symmetrischer Umgebung. Die vier Signale haben ein Integralverhältnis von 18:1:2:2 und bestehen aus zwei Singulets – eines für die *tert*-Butylgruppen und eines für das einzelne Proton am Fünfring - und zwei Multipletts, die auf das AA'BB'-Spinsystem der vier Protonen am kondensierten Benzolring zurückzuführen sind.

Für das Bisphenyl-Derivat $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})]$ (**14b**) schließt sich im Aromatenbereich ein weiteres Multiplett für die Ringprotonen der beiden Phenylreste bei $\delta = 7.76$ ppm an. Die einzelnen Kopplungskonstanten für das AA'BB'C-Spinsystem einfach substituierter Benzol-derivate kann bei dieser Anzahl von Signalen nicht mehr beobachtet werden.

Im Protonenspektrum des Dimethyl-Derivates $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\text{P}_3\{\text{CMe}\}_2)]$ (**15b**) tritt ein Dublett für die sechs Protonen der beiden Methylgruppen bei $\delta = 1.35$ ppm mit einer $^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten von 9.78 Hz auf. Diese sollte sich normalerweise auch im gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum von **15b** wiederfinden, wird aber aufgrund der kleinen Kopplungskonstante nicht aufgelöst.

Tabelle 3.14 ^1H -NMR-spektroskopische Daten von $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CR})_2\})]$ (**14b,15b**), C_6D_6 , 293K, 200.13 MHz, δ [ppm]

$[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CR})_2\})]$			
14b: R = Ph		15b: R = Me	
$\delta = 1.80$ (s, 18 H)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ - In ^{III} -Ligand	$\delta = 1.35$ (d, 6 H)	CH_3 – Me-Rest
$\delta = 4.42$ (s, 1 H)	arom. H - In ^{III} -Ligand	$^3J_{\text{P,H}} = 9.78$ Hz	
$\delta = 6.97$ (m, 2 H)	arom. H - In ^{III} -Ligand	$\delta = 1.60$ (s, 18 H)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ - In ^{III} -Ligand
$\delta = 7.48$ (m, 2 H)	arom. H - In ^{III} -Ligand	$\delta = 4.08$ (s, 1 H)	arom. H - In ^{III} -Ligand
$\delta = 7.76$ (m, 10 H)	arom. H – Ph-Rest	$\delta = 6.75$ (m, 2 H)	arom. H - In ^{III} -Ligand
		$\delta = 7.45$ (m, 2 H)	arom. H - In ^{III} -Ligand

Beide ^{31}P -NMR-Spektren weisen jeweils ein Triplett bei -27.5 ppm auf und dazu tieffeldverschoben ein Dublett bei $\delta = 80.5$ ppm bzw. $\delta = 64.4$ ppm. Die Integrale stehen jeweils in einem Verhältnis von 2:1 zueinander. Der Dacheffekt an beiden Signalen unterstreicht die Wechselwirkung der Kopplungspartner noch, deren $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante in beiden Fällen -400 Hz beträgt.

Ein Vergleich mit den ^{31}P -NMR-Daten literaturbekannter Verbindungen dieser Art zeigt eine deutliche Übereinstimmung (siehe *Tabelle 3.15*).

Tabelle 3.15 Vergleich der ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CR})_2\})]$ (**14b,15b**) mit den Daten literaturbekannter Komplexe, C_6D_6 , 293 K, δ [ppm]

Verbindung	δ [ppm]	$^1\text{J}_{\text{P,P}}$ -Kopplungs- konstante [Hz]	Literatur
$[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\text{P}_3\{\text{CPh}\}_2)]$	-18.5 (t, 1 P) 78.1 (d, 2 P)	-412.0	[6,13]
$[\text{Cp}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\text{P}_3\{\text{CPh}\}_2)]$	-22.4 (t, 1 P) 80.3 (d, 2 P)	-412.0	[6,13]
$[\text{Cp}^{\text{I}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\text{P}_3\{\text{CMe}\}_2)]$	-9.6 (t, 1 P) 66.2 (d, 2 P)	-412.0	[6]
$[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\text{P}_3\{\text{CPh}\}_2)]$	-27.5 (t, 1 P) 80.5 (d, 2 P)	-400.82	
$[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\text{P}_3\{\text{CMe}\}_2)]$	-27.5 (t, 1 P) 64.4 (d, 2 P)	-400.23	

Die Hochfeldverschiebung des Dubletts um fast 20 ppm vom Diphenyl- zum Dimethyl-Derivat ist auf den +I-Effekt der beiden CH_3 -Gruppen zurückzuführen. Sie können die Phosphorkerne besser abschirmen als die Phenylreste mit ihrem –M-Effekt. Das Dublett-Triplett-Aufspaltungsmuster im Phosphorresonanzspektrum weist die drei benachbarten P-Atome nach, von denen zwei aufgrund der Symmetrieeigenschaften von **14b** und **15b** chemisch und magnetisch äquivalent sind. Sie bilden zusammen mit dem Tolan- bzw. 2-Butin-Fragment den 1,2,3-Triphospholyliganden.

3.7.1.1.3 Röntgenstrukturanalysen von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CR})_2\})]$ (**14b,15b**)

Geeignete Einkristalle für die röntgenographische Strukturbestimmung der Komplexe **14b** und **15b** konnten jeweils durch Abdiffusion des Lösungsmittels aus einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden. Schwebepartikel wurden mittels Filtration über eine D3-Fritte vorher aus der Lösung entfernt.

In *Abbildung 3.15* ist das Ergebnis der beiden Kristallstrukturanalysen mit der Nummerierung der zentralen Baueinheiten dargestellt. Ausgewählte Strukturdaten sind in *Tabelle 3.16* ver-

gleichend gegenübergestellt. Detaillierte Angaben wie Kristalldaten, Lageparameter und Temperaturfaktoren können im *Anhang* in *Kapitel 7* nachgelesen werden.

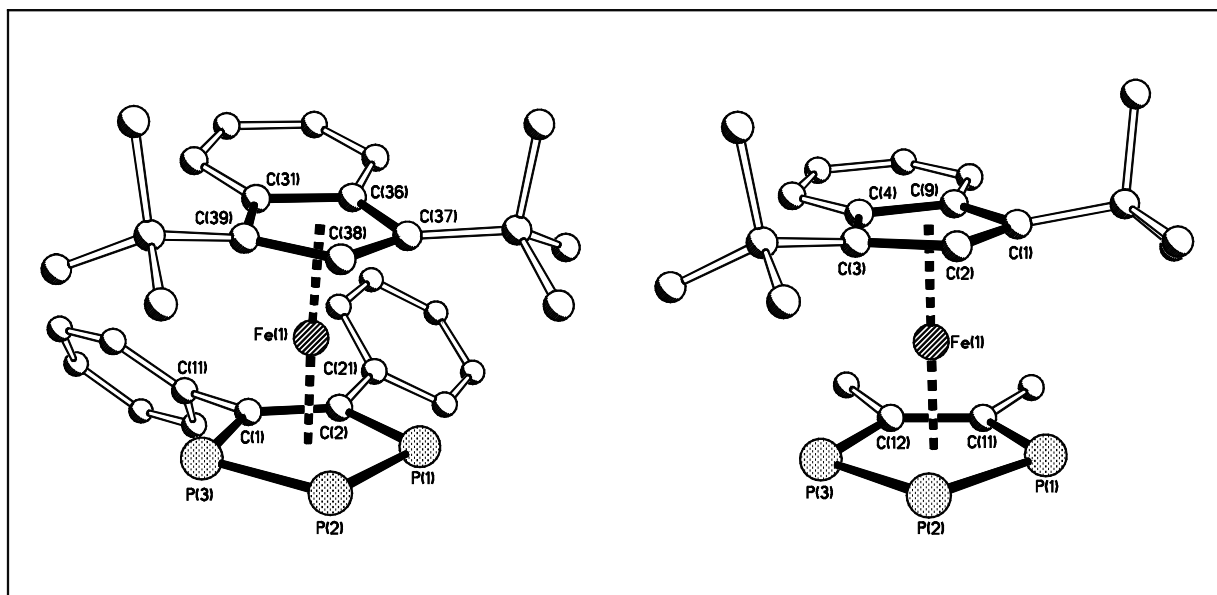


Abb. 3.15: Molekülstruktur von Verbindung **14b** und **15b** im Kristall

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt für beide Verbindungen eine leicht gewinkelte Sandwichstruktur mit je einem η^5 -koordinierten Di(*tert*-butyl)indenyl- und einem 1,2,3-Triphospholyliganden oberhalb und unterhalb des Eisen-Zentrums. Die besten Ebenen der Liganden weichen nur wenig von einer parallelen Anordnung ab (5.8° bzw. 1.0°) und schließen zusammen mit dem zentralen Fe-Atom einen Winkel von 175.4° bzw. 179.8° ein. Die beiden sperrigen Phenylreste am Alkin-Fragment im Vergleich zu den kleinen Methylgruppen sind verantwortlich für die größeren Abweichungen von den optimalen Werten. Im Vergleich zum Cp^{III}-Derivat von *Hilt* [6,13] mit Winkeln von 7.8° und 173.5° sind die Abweichung beim In^{III}-Liganden deutlich geringer. Der planare Sechsring im Di(*tert*-butyl)indenyl-Liganden ist in der Lage sich dem sterischen Zwang durch die Abwinklung entlang der C-C-Bindungsachse um 5.8° bzw. 2.7° vom Molekül weg zu entziehen. Die *tert*-Butylgruppen im Cp^{III}-Liganden können sich nur durch die Rotation um die C-C-Einfachbindungsachse eine günstigere Position verschaffen.

Die Abstände zwischen dem zentralen Eisenatom und den dem Carbocycclus dagegen stimmen in allen drei Verbindungen sehr gut überein und liegen durchschnittlich bei 1.72 \AA . Sie entsprechen damit genau dem Cyclopentadienyl-Eisen-Abstand im Pentaphosphaferrocen **1a** [6]. Die Unterschiede werden erst beim Heteroaromat-Eisen-Abstand deutlich. Bei Polyphospho-

len liegen die Werte durchschnittlich zwischen 1.62 Å (Monophosphaferrocen) und 1.65 Å (Triphosphaferrocen), während der reine unsubstituierte P₅-Ligand nur 1.58 Å vom Eisen entfernt ist. Die Unterschiede zwischen den Carbocyclen, dem P₅-Ring und den Heteroatom-Fünfringen sind vermutlich auf die Substituenten an den C-Atomen zurückzuführen. Durch das Isolobal-Prinzip von *Hoffmann* [16] werden substituentenfreie Phosphoratome gegen (CR)_n-Fragmente ausgetauscht, deren organische Reste entsprechenden Platz beanspruchen.

Der [P₃(CR)₂]-Grundkörper ist, wie erwartet, nahezu planar (max. Abweichung: 0.0110 Å bzw. 0,0066 Å) und sowohl die Bindungslängen als auch die –winkel innerhalb des Heteroatom-Fünfringes weisen deutlich auf seinen aromatischen Charakter hin. Nahezu alle Polyphospholylyle zwischen dem [P₅]⁻-Anion und dem [C₅H₅]⁻-Ion wurden durch zahlreiche Untersuchungen in den Arbeitsgruppen von *Nixon*, *Baudler* und *Mathey* charakterisiert und teilweise röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen. Einen sehr guten Überblick über diesen Themenkomplex liefert das Buch „Phosphorus: The Carbon Copy“ von *Dillon*, *Mathey* und *Nixon* [15]. Eine Vielzahl von theoretischen Arbeiten, insbesondere zu dem noch wenig untersuchten 1,2,3-Triphospholylliganden, liegen ebenfalls vor [60-63]. Die aktuellste von *Dransfeld* [64] wird im folgenden für einige Vergleichsdaten herangezogen.

Der Mittelwert der P-P-Bindungslängen liegt im Phenyl-Derivat **14b** bei 2.11 Å und im Methyl-Derivat **15b** bei 2.12 Å. Sie sind damit etwas länger als im Cyclopentaphosphaferrocen [Cp^{'''}Fe(η⁵-P₅)] (**1a**) [6,13] mit 2.08 Å, aber geringfügig kürzer als der von *Dransfeld* berechnete Wert (2.14 Å). Dem von *Hilt* gefundenen Wert im Cp^{'''}-Derivat **14a** entsprechen sie sehr gut (2.12 Å) [6,13].

Bei der C-C-Bindungslänge der Alkin-Einheit ergeben sich weitere Übereinstimmungen zwischen dem Ph-Derivat **14b** mit 1.42 Å, dem Me-Derivat **15b** mit 1.41 Å, dem *Hilt*'schen 1,2,3-Triphosphaferrocen **14a** von *Hilt* (1.41 Å) und den C-C-Abständen im klassischen Aromaten Benzol mit 1.39 Å [65].

Die P-C-Bindungslängen sind für alle drei 1,2,3-Triphospholylyl-Komplexe mit 1.77 Å gleich groß und weichen nur um 0.01 Å von dem von *Dransfeld* berechneten Wert ab [64].

Die Winkel an den Kohlenstoff-Atomen betragen 120.6° bzw. 121.1° und weisen damit deutlich auf eine sp²-Hybridisierung der C-Atome entsprechend dem Benzol hin. An den Phosphoratomen treten wie erwartet Winkel um die 99.5° auf. Die zahlreichen Übereinstimmungen zwischen den eindeutig charakterisierten Komplexen vom Typ [Cp^RFe(η⁵-{P₃(CR)₂})] zeigen deutlich die gute Reproduzierbarkeit dieser Synthese in gleichbleibend hohen Ausbeuten unabhängig vom Ligandensystem. Daraus läßt sich ein einheitliches Reaktionsschema ableiten. Offenbar findet unter Abspaltung eines Phosphor-Atoms aus dem P₄-Butterflygerüst

eine Umorientierung der Atome unter gleichzeitigem Einbau einer Alkin-Einheit statt. Das Edukt wird dabei vollständig decarbonyliert.

Die ÜM-Komplexe vom Typ $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CR})_2\})]$ sollen anschließend auf ihre Reaktivität am aromatischen Heteroatom-Fünfring untersucht werden, insbesondere Reaktionen an den freien Elektronenpaaren der drei Phosphoratome sind von Interesse.

Tabelle 3.16 Ausgewählte Strukturdaten von $[\text{In}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CR})_2\})]$ (**14b,15b**) (R = Ph, Me)

- Ausgewählte Bindungslängen in Å

Ph-Derivat		Me-Derivat	
P(1) – P(2)	2.1142 (13)	P(1) – P(2)	2.1172 (13)
P(2) – P(3)	2.1110 (14)	P(2) – P(3)	2.1193 (11)
P(1) – C(2)	1.7690 (3)	P(1) – C(11)	1.774 (3)
P(3) – C(1)	1.7730 (3)	P(3) – C(12)	1.766 (3)
C(1) – C(2)	1.417 (4)	C(11) – C(12)	1.409 (4)
C(1) – C(11)	1.486 (4)	C(11) – C(10)	1.503 (4)
C(2) – C(21)	1.496 (4)	C(12) – C(13)	1.510 (4)
Fe(1) – P ₃ C _{2centr.}	1.634	Fe(1) – P ₃ C _{2centr.}	1.625
Fe(1) – C(1)-C(5) _{centr.}	1.732	Fe(1) – C(1)-C(5) _{centr.}	1.713

- Ausgewählte Bindungswinkel in Grad

Ph-Derivat		Me-Derivat	
In ^{centr.} – Fe(1) – P ₃ C _{2centr.}	175.4	In ^{centr.} – Fe(1) – P ₃ C _{2centr.}	179.8
P(1) – P(2) – P(3)	99.41 (5)	P(1) – P(2) – P(3)	99.71 (4)
C(1) – P(3) – P(2)	99.53 (10)	C(12) – P(3) – P(2)	98.95 (10)
P(3) – C(1) – C(2)	120.8 (2)	P(3) – C(12) – C(11)	121.4 (2)
C(1) – C(2) – P(1)	120.4 (2)	C(12) – C(11) – P(1)	120.8 (2)
C(2) – P(1) – P(2)	99.75 (10)	C(11) – P(1) – P(2)	99.06 (10)

- Ebenendefinition und maximale Abweichung aus diesen Ebenen in Å für das Ph-Derivat **14b**

Ebene	Atome	Maximale Abweichung
E1	C(31) – C(36) – C(37) – C(38) – C(39)	0.0083
E2	C(31) – C(32) – C(33) – C(34) – C(35) – C(36)	0.0039
E3	P(1) – P(2) – P(3) – C(1) – C(2)	0.0066
E4	C(21) – C(22) – C(23) – C(24) – C(25) – C(26)	0.0032
E5	C(11) – C(12) – C(13) – C(14) – C(15) – C(16)	0.0063

- Ebenendefinition und maximale Abweichung aus diesen Ebenen in Å für das Me-Derivat **15b**

Ebene	Atome	Maximale Abweichung
E1	(C1) – C(2) – C(3) – C(4) – C(9)	0.0077
E2	C(4) – C(5) – C(6) – C(7) – C(8) – C(9)	0.0051
E3	P(1) – P(2) – P(3) – C(11) – C(12)	0.0110

- Winkel zwischen den besten Ebenen in Grad

Ebenen	E1/E2	E1/E3	E4/E5
Winkel Ph-Derivat 14b	5.8	6.4	53.6
Winkel Me-Derivat 15b	2.7	1.0	-

3.7.2 Umsetzungen von $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2**) mit unsymmetrisch substituierten Alkinen

P₄-Butterflymoleküle **2** sind gegenüber symmetrisch substituierten Alkinen - unabhängig vom elektronischen Einfluß der Substituenten – sehr reaktiv. Die Frage nach der Umsetzung von **2** mit unsymmetrischen Alkinen bleibt noch zu klären. Das Produktbild soll den Ergebnissen von *Kapitel 3.4.1* vergleichend gegenüber gestellt werden. Die hier eingesetzten Alkine unterscheiden sich in ihrer Elektronendonator- bzw. Elektronenakzeptoreigenschaft der Substituenten am Alkin-Kohlenstoffatom. Das zweite C-Atom bleibt unsubstituiert.

3.7.2.1 Reaktivität von $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2**) gegenüber akzeptorsubstituierten Alkinen

Zu einer orangen Lösung von $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2**) ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{m}}, \text{In}^{\text{m}}$) in Toluol wird ein vierfacher Überschuß an $\text{R-C}\equiv\text{C-H}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{COMe}, \text{COOEt}$) gegeben und 16 Stunden unter Rückfluß des Lösungsmittels gerührt. Während dieser Zeit ändert sich die Farbe der Reaktionslösung deutlich sichtbar von orange nach rotbraun. Die charakteristischen Eduktcarbonylbanden von Verbindung **2** sind im IR-Spektrum der Rohlösung nicht mehr nachweisbar, worauf das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt wird.

Die ^{31}P -NMR-Rohlösungsspektren aller Umsetzungen weisen auf die Entstehung mehrerer phosphorhaltiger Verbindungen hin. Von besonderem Interesse ist das Singulett im Bereich von $\delta = -30$ ppm bis $\delta = -60$ ppm, das bei den Umsetzungen mit symmetrisch substituierten Alkinen nicht beobachtet werden konnte.

Die Aufarbeitung der Reaktionsansätze erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel bei -20 °C. Ein Unterschied zwischen den Phenyl- und den Keto- bzw. Carbonsäureester-Resten am Alkin-C-Atom wird bei der Auswahl der Laufmittelgemische deutlich. Petrolether/Toluol-Gemische werden bei der Aufarbeitung des Phenylacetylen-Ansatzes verwendet, während die carbonylhaltigen Alkin-Umsetzungen mit Petrolether/Diethylether-Gemischen aufgetrennt werden müssen.

3.7.2.1.1 Umsetzung von $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2**) mit Phenylacetylen

Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung erhält man mit einem Lösungsmittelgemisch von Petrolether und Toluol im Verhältnis 20:1 eine gelbbraune Fraktion, die im Phosphorresonanzspektrum ein interessantes Spinsystem aufweist. Die zweite Fraktion wird mit einem Petrolether/Toluol = 10:1-Gemisch als orangerote Lösung eluiert, in der ein bzw. zwei Singuletts ^{31}P -NMR-spektroskopisch detektiert werden können. Die dritte und letzte Fraktion liefert ein Petrolether/Toluol = 5:1-Gemisch. Aufgrund der NMR-Daten kann man hier von einem Substanzgemisch mit mindestens einer Phosphorverbindung ausgehen. Die fraktionierende Kristallisation liefert jedoch nur einen phosphorfreien Komplex, die restlichen Produkte konnten nicht weiter aufgetrennt und identifiziert werden.

Im Folgenden sollen die analytischen Daten der drei Produkte nacheinander diskutiert werden.

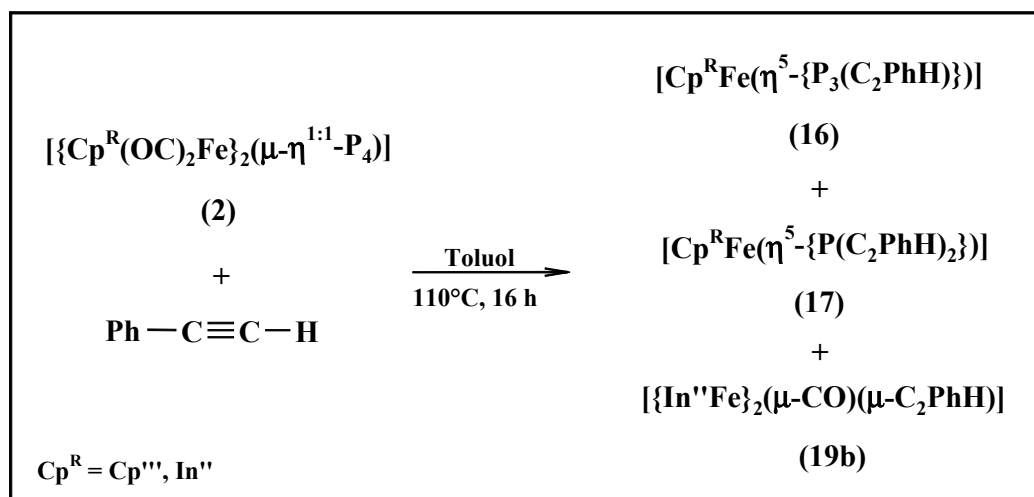


Abb. 3.15: Thermolyseprodukte der Reaktion von **2** mit Phenylacetylen

3.7.2.1.1.1 Erste Säulenfraktion: $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\{\text{CPhH}\})]$ (**16a,b**) ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{'''}} , \text{In}^{\text{''}}$)

3.7.2.1.1.1.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum fallen die Verbindungen **16a** und **16b** als orangegelbe, leicht ölige Substanzen an, die über Wochen ohne sichtbare Zeichen der Zersetzung unter Schutzgas gelagert werden können. Die Löslichkeit in unpolaren Solventien wie n-Hexan ist nur mäßig, in Toluol gut und in Dichlormethan oder Tetrahydrofuran sehr gut.

Das IR-Spektrum einer Toluollösung von **16a** und **16b** zeigt keine Banden im für Carbonylliganden charakteristischen Bereich.

3.7.2.1.1.1.2 NMR-Spektroskopie

Das Protonenresonanzspektrum weist in beiden Komplexen den Tri-*tert*-butyl-Cyclopentadienyl- bzw. den Di-*tert*-butyl-Indenylliganden in unsymmetrischer Umgebung anhand der charakteristischen Signalsätze mit einem Integralverhältnis der Singulets von 9:9:9:1:1 bzw. von 9:9:1 nach. Der Aromatenbereich ist neben den Signalen der Ringprotonen des entsprechenden Liganden von den Signalen der Protonen am Phenylrest gekennzeichnet. Bei $\delta = 6.36$ ppm bzw. $\delta = 6.01$ ppm wird ein dublettiertes Dublett mit einer $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 36.1 Hz bzw. 40.3 Hz und einer $^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von

10.78 Hz bzw. 10.98 Hz beobachtet. Sie sind auf das Proton des eingebauten Alkin-Bausteines zurückzuführen.

Die Phosphor-Wasserstoff-Kopplungen finden sich in den gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektren von **16a** und **16b** im dublettierte Dublett bei $\delta = 49.2$ ppm bzw. $\delta = 46.2$ ppm wieder. Es korreliert mit dem *pseudo*-Triplet (in Komplex **16b** mit dem dublettierten Dublett) bei $\delta = 15.1$ ppm bzw. $\delta = 6.6$ ppm und dem Dublett bei $\delta = 51.9$ ppm bzw. $\delta = 52.0$ ppm über eine $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante von -427.25 Hz bzw. -420.9 Hz und -388.9 Hz.

Tabelle 3.17 NMR-spektroskopische Daten von $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{PhH})\})]$ (**16a,b**) ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{m}}, \text{In}^{\text{n}}$), C_6D_6 , 293 K, 400.14 MHz

	$[\text{Cp}^{\text{m}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{PhH})\})]$ (16a)		$[\text{In}^{\text{n}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{PhH})\})]$ (16b)	
	δ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm]	Zuordnung
^1H	1.21 (s, 9 H)	C(CH $\underline{\text{H}}$) $_3$, Ligand	1.46 (s, 9 H)	C(CH $\underline{\text{H}}$) $_3$, Ligand
	1.24 (s, 9 H)	C(CH $\underline{\text{H}}$) $_3$, Ligand	1.51 (s, 9 H)	C(CH $\underline{\text{H}}$) $_3$, Ligand
	1.53 (s, 9 H)	C(CH $\underline{\text{H}}$) $_3$, Ligand	4.06 (s, 1 H)	arom. H, Ligand
	4.13 (s, 1 H)	arom. H, Ligand	6.01 (dd, 1 H)	arom. H, P $_3$ C $_2$ - Ligand
	4.30 (s, 1 H)	arom. H, Ligand	$^2J_{\text{P,H}} = 40.30$ Hz	
	6.36 (dd, 1 H)	arom. H, P $_3$ C $_2$ - Ligand	$^3J_{\text{P,H}} = 10.98$ Hz	
	$^2J_{\text{P,H}} = 40.10$ Hz		6.38 (pt, 1H)	arom. H, Ligand
	$^3J_{\text{P,H}} = 10.78$ Hz		$^3J_{\text{H,H}} = 7.53$ Hz	
7.19 (m, 3H)	arom. H, Phenyl- rest	6.53 (pt, 1H)	arom. H, Ligand	
$^3J_{\text{H,H}} = 7.71$ Hz		$^3J_{\text{H,H}} = 7.53$ Hz		
7.92 (d, 2H)	arom. H, Phenyl- rest	7.06 (m, 4H)	Phenylreste und Ligand	
$^3J_{\text{H,H}} = 7.71$ Hz		7.38 (m, 3H)		
^{31}P	15.07 (pt, 1P)	P $_X$ -Atom	6.6 (dd, 1P)	P $_X$ -Atom
	$^1J_{\text{P,P}} = -427.25$ Hz		$^1J_{\text{P,P}} = -420.9$ Hz	
	49.16 (dd, 1P)	P $_B$ -Atom	$^1J_{\text{P,P}} = -388.9$ Hz	
	$^1J_{\text{P,P}} = -427.25$ Hz		46.2 (dd, 1P)	P $_B$ -Atom
	$^2J_{\text{P,P}} = 40.17$ Hz		$^1J_{\text{P,P}} = -388.9$ Hz	
51.89 (d, 1P)	P $_A$ -Atom	$^2J_{\text{P,P}} = 40.30$ Hz		
$^1J_{\text{P,P}} = -427.25$ Hz		52.0 (d, 1P)	P $_A$ -Atom	
		$^1J_{\text{P,P}} = -420.9$ Hz		

3.7.2.1.1.1.3 Massenspektrometrie

Das Molekülion der Zusammensetzung $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{FeP}_3\text{C}_2\text{PhH}]^+$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{III}}, \text{In}^{\text{III}}$) tritt mit einer Intensität von 11.14 % bei $m/z = 438.6$ amu für Verbindung **16a** und beim In^{III} -Derivat **16b** mit 31.36 % bei $m/z = 477.4$ amu auf. Durch Abspaltung des Alkin-Bausteines C_2PhH erhält man das Fragmention $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{FeP}_3]^+$ mit einer Intensität von 16.02 % bzw. 12.53 %. Weitere charakteristische Fragmentationen sind in der folgenden *Tabelle 3.18* aufgelistet.

Tabelle 3.18 Ausgewählte Fragmente aus den EI-Massenspektren von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{PhH})\})]$ (**16a**) und $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{PhH})\})]$ (**16b**).

16a: 70eV, AT = 140°C, QT = 150°C

16b: 70eV, AT = 140°C, QT = 200°C

$[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPhH})\})]$ (16a)			$[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPhH})\})]$ (16b)		
Fragment	m/z [amu]	rel. Intensität [%]	Fragment	m/z [amu]	rel. Intensität [%]
$[\text{Cp}^{\text{III}}\text{FeP}_3\text{C}_2\text{PhH}]^+$	438.6	11.14	$[\text{In}^{\text{III}}\text{FeP}_3\text{C}_2\text{PhH}]^+$	477.4	31.36
$[\text{Cp}^{\text{III}}\text{FeP}_3\text{C}_2\text{PhH}]^+$	381.6	100.00	$[\text{In}^{\text{III}}\text{FeP}_3]^+$	375.8	12.53
$[\text{Cp}^{\text{III}}\text{FeP}_3]^+$	325.7	16.02	$[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}]^+$	282.0	9.87
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57.1	20.59	$[\text{In}^{\text{III}}]^+$	228.1	16.14
			$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57.1	100.00

3.7.2.1.1.1.4 Strukturvorschlag für Verbindung 16a und 16b

Die vorliegenden NMR-spektroskopischen Daten lassen Rückschlüsse auf einen P_3C_2 -Heteroatom-Grundkörper zu. Aufgrund der unterschiedlichen Substituenten an den Kohlenstoffatomen des Alkin-Fragmentes weisen Verbindung **16a** und **16b** keine Symmetrieelemente auf. Insbesondere die Signalsätze im Protonenresonanzspektrum unterstreichen diese Annahme. Weitere wichtige Hinweise liefert das Fragmentierungsmuster im EI-Massenspektrum der beiden Komplexe. Sowohl der P_3 -, als auch der Ph-C-C-H -Baustein werden neben den carbocyclischen Liganden eindeutig charakterisiert.

Für die Komplexe **16a** und **16b** wird daher eine ferrocenanalogue Sandwichstruktur angenommen mit je einem η^5 -koordinierten 1,2,3-Triphospholyl-Heterocyclus und einem fünfgliedrigen Carbocyclus als Liganden oberhalb und unterhalb des zentralen Eisenatoms.

Die Entstehung dieser Verbindungsklasse wird schon bei der Umsetzung mit den symmetrisch substituierten Alkinen Tolan und 2-Butin festgestellt. Ein Vergleich der ^{31}P -NMR-Daten zeigt, daß die Signale bei ähnlichen chemischen Verschiebungen auftreten, lediglich der Verlust der Molekülsymmetrie macht sich in den unterschiedlichen Kopplungsmustern bemerkbar. Aus dem AX_2 -Spinsystem ist nun ein ABX-System geworden. Daraus ergibt sich für Verbindung **16a** und **16b** folgende Struktur:

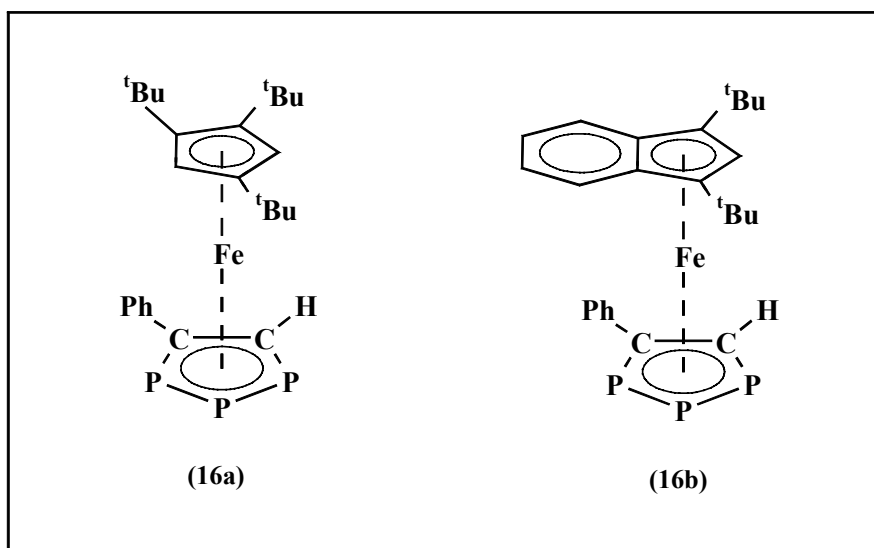


Abb. 3.16: Strukturvorschlag für Verbindung **16a** und **16b**

3.7.2.1.1.2 Zweite Säulenfraktion: $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}\{\text{C}_2\text{PhH}\}_2)]$ (**17a,b**) ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}'''$, In'')

3.7.2.1.1.2.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Der rotorange, leicht ölige Rückstand, der nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum als Verbindung **17a** und **17b** zurückbleibt, ist in polaren Solventien sehr gut löslich und in Toluol und n-Hexan gut. Gegenüber Luftsauerstoff und Wasser ist eine verminderte Reaktivität festzustellen, so daß **17a** und **17b** kurzzeitig außerhalb der Schutzgasatmosphäre gehandhabt werden können.

Das IR-Spektrum von Verbindung **17a** und **17b** in Toluol weist erwartungsgemäß keine Banden im charakteristischen Bereich für Carbonylliganden auf.

3.7.2.1.3.2 NMR-Spektroskopie

Das ^1H -entkoppelte Phosphorresonanzspektrum zeigt für **17a** ein Singulett bei $\delta = -63.2$ ppm, das im gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum zu einem Dublett mit einer $^2J_{(\text{P,H})}$ -Kopplungskonstante von 36.1 Hz aufspaltet. Beim In^{III}-Derivat **17b** verhält es sich ähnlich, es treten zwei Singulett bei $\delta = -61.5$ ppm und $\delta = -69.3$ ppm auf, von denen aber nur eines zum Dublett aufspaltet. Die $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante beträgt hier 34.2 Hz.

Ein Vergleich mit den Literaturwerten bereits bekannter Phosphor-Kohlenstoff-Heterocyclen, insbesondere mit den Veröffentlichungen von *Mathey* [66,67], läßt den Schluß zu, daß es sich hierbei um ein bzw. zwei Strukturisomere eines Monophosphaferrocens der Zusammensetzung $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}(\text{C}_2\text{PhH})_2)]$ handelt, wie *Tabelle 3.19* zeigt.

Tabelle 3.19 ^{31}P -NMR-Vergleichsdaten von $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}(\text{C}_2\text{PhH})_2)]$ (**17a,b**)

Verbindung	δ [ppm]	Literatur
$[\text{CpFe}(\eta^5\text{-P}\{\text{CH}\}_4)]$	- 67.5 ($^2J_{\text{P,H}} = 36.0$ Hz)	[66,67]
$[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}\{\text{C}_2\text{MeH}\}_2)]$	- 68.9 ($^2J_{\text{P,H}} = 36.4$ Hz)	[66,67]
$[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}\{\text{C}_2\text{PhH}\}_2)]$	- 63.2 ($^2J_{\text{P,H}} = 36.1$ Hz)	[8]
$[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}\{\text{C}_2\text{PhH}\}_2)]$	- 61.6 ($^2J_{\text{P,H}} = 34.2$ Hz) - 69.3	

Da eine weitere Auftrennung der beiden Isomere nicht möglich ist, liegen im Protonenresonanzspektrum von **17b** die Signalsätze für beide Komplexe nebeneinander vor. Im Aromatenbereich treten daher mehrere sich überlappende Multipletts zwischen $\delta = 7.0$ ppm und $\delta = 7.6$ ppm auf. Sie werden auf die Protonen der vier Phenylgruppen und die aromatischen Wasserstoffe am Sechsring des In^{III}-Systems zurückgeführt. Charakteristisch sind auch die drei Singulett bei $\delta = 1.61$ ppm, $\delta = 1.50$ ppm und $\delta = 1.31$ ppm, die in einem Integralverhältnis von 9:18:9 zueinander stehen. Sie weisen die *tert*-Butylgruppen des In^{III}-Liganden einmal in symmetrischer und einmal in unsymmetrischer Umgebung aus.

Tabelle 3.20 NMR-Daten der beiden Strukturisomere von Verbindung **17b**, C₆D₆, 293 K, 200.16 MHz

[In^{III}Fe(η⁵-P{C₂PhH}₂)] (17b)				
	sym. Strukturisomer		unsym. Strukturisomer	
	<i>δ [ppm]</i>	<i>Zuordnung</i>	<i>δ [ppm]</i>	<i>Zuordnung</i>
¹ H	1.50 (s, 18 H)	C(CH ₃) ₃ , Ligand	1.31 (s, 9 H)	C(CH ₃) ₃ , Ligand
	3.40 (s, 1 H)	arom. H, Ligand	1.61 (s, 9 H)	C(CH ₃) ₃ , Ligand
	5.45 (d, 2 H)	arom. H, PC ₄ -Ligand	3.61 (s, 1 H)	arom. H, Ligand
	³ J _{P,H} = 4.9 Hz		4.21 (d, 1 H)	arom. H, PC ₄ -Ligand
	6.3-6.5 (m, 2 H)	arom. H, Ligand	² J _{P,H} = 34.2 Hz	Ligand
	7.0-7.6 (m, 12 H)	arom. H, Phenylreste und Ligand	6.41 (d, 1H)	arom. H, PC ₄ -Ligand
			³ J _{P,H} = 5.3 Hz	Ligand
			6.3-6.5 (m, 2H)	arom. H, Ligand
			7.0-7.6 (m, 12H)	arom. H, Phenylreste und Ligand
³¹ P	- 69.3 (s, 1P)		- 61.5 (d, 1P)	
			² J _{P,H} = 34.2 Hz	

Das ¹H-NMR-Spektrum von **17a** zeigt das Aufspaltungsmuster des Cp^{III}-Liganden für unsymmetrisch substituierte Komplexe mit fünf charakteristischen Singulets in einem Integralverhältnis von 9:9:9:1:1. Die Dubletts, die im Bereich $\delta = 4.21$ ppm und $\delta = 6.41$ ppm in Resonanz treten, weisen entweder eine ²J_{P,H} – oder eine ³J_{P,H} –Kopplungskonstanten zwischen 36.1 Hz und 4.5 Hz auf.

Tabelle 3.21 NMR-Daten von Verbindung $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (**17a**), C_6D_6 , 293 K, 200.16 MHz

	δ [ppm]	Zuordnung
^1H	1.12 (s, 9 H)	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, Cp^{R} -Ligand
	1.32 (s, 9 H)	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, Cp^{R} -Ligand
	1.56 (s, 9 H)	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, Cp^{R} -Ligand
	3.62 (s, 1 H)	arom. H, Cp^{R} -Ligand
	3.77 (s, 1 H)	arom. H, Cp^{R} -Ligand
	4.65 (d, 1 H)	arom. H, PC_4 -Ligand
		$^2\text{J}_{\text{P,H}} = 36.1$ Hz
	6.15 (d, 1 H)	arom. H, PC_4 -Ligand
		$^3\text{J}_{\text{P,H}} = 4.5$ Hz
	7.12-7.39 (m, 6 H)	arom. H, Phenylreste
	7.77 (m, 4 H)	arom. H, Phenylreste
^{31}P	- 63.2 (d, 1 P)	
		$^2\text{J}_{\text{P,H}} = 36.1$ Hz

3.7.2.1.1.2.3 Massenspektrometrie

Im EI-Massenspektrum von Verbindung **17a** und **17b** stellt der Molekül-Ionenpeak der Zusammensetzung $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{FePC}_4\text{Ph}_2\text{H}_2]^+$ bei $m/z = 523.6$ amu bzw. 517.9 amu gleichzeitig den Basispeak des Spektrums dar. Durch Abspaltung einer *tert*-Butylgruppe erhält man das Fragmentation $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$ bei $m/z = 57.1$ amu mit einer relativen Intensität von 38.97 % bzw. im In-Derivat von 21.81 %. Das weitere Fragmentierungsmuster beider Verbindungen findet sich in *Tabelle 3.22*.

Tabelle 3.22 Ausgewählte Fragmente aus den EI-Massenspektren von $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (**17a**) und $[\text{In}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (**17b**).

17a: 70eV, AT = 140°C, QT = 220°C

17b: 70eV, AT = 140°C, QT = 200°C

$[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (17a)			$[\text{In}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (17b)		
Fragment	m/z [amu]	rel. Intensität [%]	Fragment	m/z [amu]	rel. Intensität [%]
$[\text{Cp}^{\text{R}}\text{FePC}_4\text{Ph}_2\text{H}_2]^+$	523.6	100.00	$[\text{In}^{\text{R}}\text{FePC}_4\text{Ph}_2\text{H}_2]^+$	517.9	100.00
$[\text{M}-2\text{CH}_3]^+$	492.7	75.02	$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$	502.3	46.73
$[\text{C}_4\text{Ph}_2\text{H}_2]^+$	204.9	10.98	$[\text{In}^{\text{R}}]^+$	228.0	4.32
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57.0	38.97	$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57.1	21.81

3.7.2.1.1.2.4 Strukturvorschlag für Verbindung **17a** und **17b**

Anhand der ^{31}P -NMR-Daten wurde schon in *Abschnitt 3.7.2.1.3.2* die Entstehung eines Monophosphoferrocens als angenommene Struktur für Komplex **17a** und **17b** diskutiert. Das Fragmentierungsmuster im EI-Massenspektrum von **17a** und **17b** unterstreicht diese Annahme noch, insbesondere das Auftreten des Molekül-Ionenpeaks $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{FePC}_4\text{Ph}_2\text{H}_2]^+$ als Basispeak des Spektrums. Zu berücksichtigen ist hier die formale Bildung von drei möglichen Strukturisomeren, die voraussichtlich unterschiedliche Resonanzen und Aufspaltungsmuster in den NMR-Spektren ergeben. Eindeutige Hinweise auf die Struktur der beiden gefundenen Komplexe für **17b** liefern die Kopplungskonstanten zwischen den Protonen des Alkin-Fragmentes und dem Phosphorkern. Ein weiteres Kriterium sind die Signalaufspaltungen des Di-*tert*-butyl-Indenyl- bzw. Cyclopentadienylliganden im Protonenresonanzspektrum. Sie geben Aufschluss über die Symmetrieeigenschaften des jeweiligen Komplexes. Die Strukturisomere vom Typ A, B oder C sind theoretisch möglich (siehe *Abbildung 3.17*).

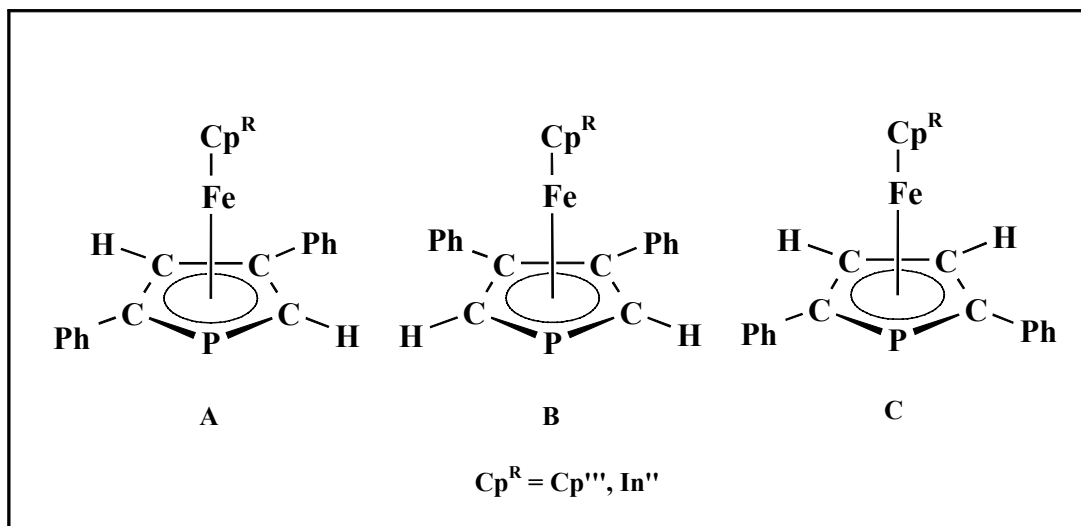


Abb. 3.17: Mögliche Strukturisomere von Verbindung $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (**17a** und **17b**)

Im Fall des In^{''}-Monophosphaferrocens werden nur die Strukturisomere A und C in einem Produktverhältnis von 2:1 gebildet. Die sterische Hinderung der beiden benachbarten Phenylreste scheint die Bildung von B zu verhindern, während eine alternierende Substitution der vier C-Atome deutlich bevorzugt wird. Für Verbindung **17a** ist sogar nur die Entstehung eines der drei Isomeren wahrscheinlich, wobei die analytischen Daten aus *Tabelle 3.21* deutlich für das chirale Monophosphaferrocen vom Typ A sprechen.

Den endgültigen Strukturbeweis liefert jedoch die Röntgenstrukturanalyse, die vom Cp^{'''}-Komplex **17a** angefertigt werden konnte.

3.7.2.1.1.2.5 Röntgenstrukturanalyse von Verbindung $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CR})_2\})]$ (**17a**)^[8]

Die zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle von **17a** konnten aus dem öligen Rückstand erhalten werden, der nach dem Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibt. In einem Zeitraum von 24 Stunden haben sich hieraus bei Raumtemperatur zahlreiche Kristalle gebildet.

Die nachfolgende *Abbildung 3.18* zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **17a** im Kristall mit der Nummerierung der zentralen Baueinheit. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sowie beste Ebenen und Winkel zwischen den Ebenen sind in der anschließenden *Tabelle 3.23* zusammengefasst.

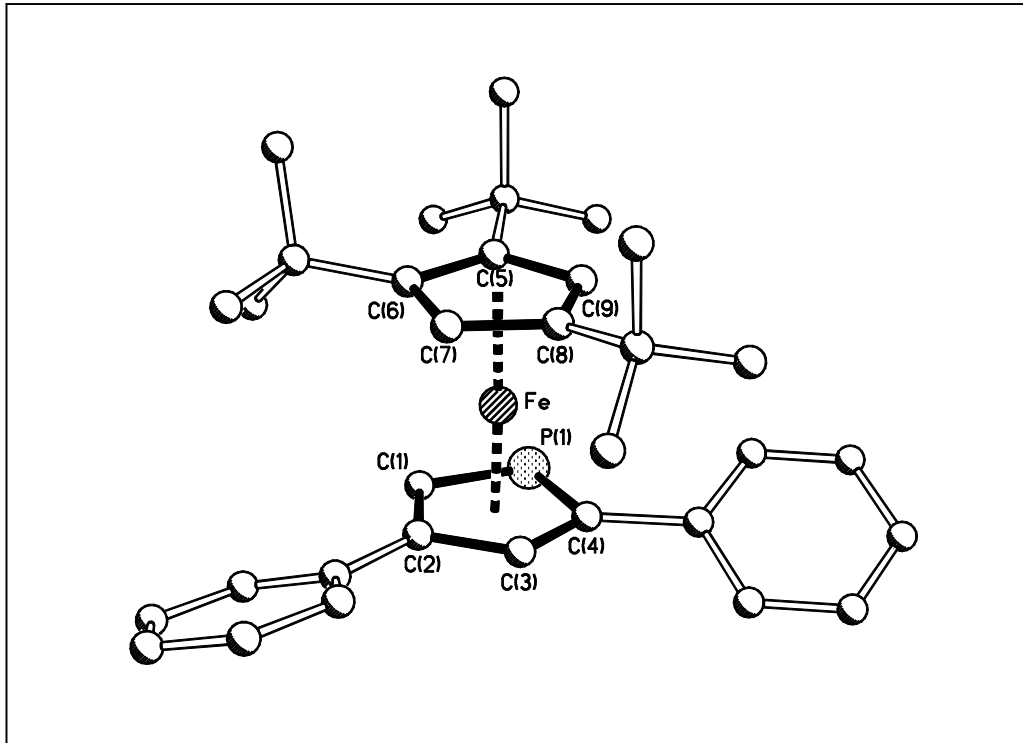


Abb. 3.18: Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (**17a**) im Kristall

Die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (**17a**) zeigt einen unsymmetrischen Sandwichkomplex mit zentralem Eisenatom, das von je einem η^5 -koordinierten Cp^* - und einem Monophospholyl-Liganden umgeben ist. Das Phosphoratom kann in einer zweiten möglichen Anordnung den Platz mit dem C1-Atom tauschen und so ein weiteres Molekül ausbilden (Fehlorderungsproblematik). Die Wahrscheinlichkeit mit der beide Anordnungen eingenommen werden, weicht nur wenig voneinander ab (57% : 43%). Für die durchgeführte Berechnung der Kristallstrukturdaten von **17a** wurden für beide Strukturen gleiche Bindungslängen im Monophospholyl-Liganden festgesetzt.

Die Atome der beiden Fünfringcentroiden nehmen eine gestaffelte Anordnung ein, wodurch die Phenylreste an den Kohlenstoffatomen C(2) und C(4) des Heterocycluses in den Lücken der *tert*-Butylgruppen des Cp^* -Liganden auftreten, wie *Abbildung 3.19* zeigt. Die sterische Hinderung ist so am geringsten. Die Phenylreste haben die gleiche räumliche Ausrichtung wie bei einem Schaufelrad.

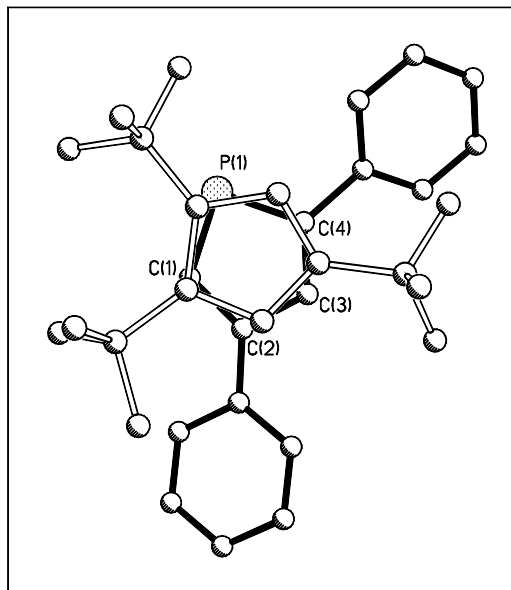


Abb. 3.19: Newman-Projektion der beiden Fünfringcentroide entlang der Eisen-Bindungsachse

Der Phospholylligand ist nicht genau planar, da das Phosphoratom 4.4° aus der Ebene, die von vier Kohlenstoffatomen definiert wird, vom zentralen Fe-Atom zurückweicht. Ein Vergleich mit den Literaturdaten von *Mathey* ^[66,67] für das $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\{\text{P}(\text{C}_2\text{MeH})_2\})]$ (**18**) zeigt, daß in diesem Molekül das Phosphoratom um 0.041 \AA aus der C_4 -Ebene vom Eisenatom entfernt liegt. Die Bindungsabstände innerhalb des Phospholylliganden weichen kaum von den Literaturdaten von *Mathey* ^[66,67] für das $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\{\text{P}(\text{C}_2\text{MeH})_2\})]$ (**18**) ab (vgl. *Tabelle 3.23*). Die C-C-Bindungsängen des Heterocyclus in **17a** liegen durchschnittlich bei 1.42 \AA und können mit den Bindungsabständen in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol mit 1.39 \AA verglichen werden ^[65]. Auch die P-C-Bindungsabstände stimmen mit 1.77 \AA und 1.79 \AA gegenüber den P-C-Bindungsängen von 1.76 \AA und 1.77 \AA ^[66,67] in Molekül **18** gut überein.

Die beiden P-C(1/4)-C(2/3)-Bindungswinkel im Monophospholylligand von Komplex **17a** weichen mit 117.2° nur wenig und mit 112.8° deutlich vom Idealwinkel für sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome ab. Diese Tatsachen sprechen für den aromatischen Charakter des Heteroatom-Fünfringes, der wie beim vorangegangenen 1,2,3-Triphosphol formal auf die Isobal analogie von P_n - und $(\text{CR})_n$ -Fragmenten zurückzuführen ist ^[16].

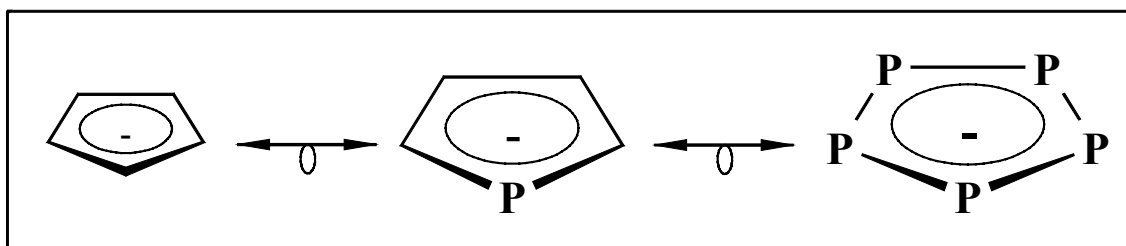


Abb. 3.20: Monophospholylligand als Bindeglied in der Reihe der isolobalen Cyclopentadienyl- und Cyclopentaphosphanliganden

In Komplex **17a** beträgt der Winkel zwischen den besten Ebenen der Carbonyl-Viererkette im Heteroaromat und dem Tri-*tert*-butyl-Cyclopentadienyl-Liganden 3.6° , weicht also nur wenig von einer parallelen Anordnung der Fünfringcentroide ab und stimmt mit dem von *Mathey* [66,67] für Verbindung **18** mit 3.18° ermittelten Wert gut überein. Die beiden Fünfringe umschließen das zentrale Eisenatom in einem Winkel von 176.9° , wodurch Verbindung **17a** eine leicht gewinkelte Anordnung einnimmt.

Der Abstand des Monophospholyll-Liganden zum Eisen-Zentrum ist um 0.062 \AA kürzer als der $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}^{\text{III}}_{\text{centr.}}$ -Bindungsabstand mit 1.68 \AA und deutlich länger als der $\text{Fe}^{\text{III}}\text{P}_{5\text{centr.}}$ -Abstand im Pentaphosphaferrocen **1a** mit 1.58 \AA [6,7]. Das Zentrum des unsubstituierten Cp-Liganden in Verbindung **18** liegt um 0.03 \AA näher am Fe-Atom als es beim Cp^{III} -Liganden der Fall ist.

Die Eingangs beschriebene Umsetzung liefert Verbindung **17a** in einer Ausbeute von ungefähr 25 % als eines der beiden Hauptprodukte, das analysenrein isoliert werden kann. Die bislang beschriebene Kurzzeitthermolyse des P-Phenyl-Monophosphols mit dem Eisen-Dimer $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ zur gezielten Synthese des ÜM-Komplexes **17** liefert das gewünschte Produkt in einer nur wenig höheren Ausbeute von etwa 30 % [66,67]

Tabelle 3.23 Ausgewählte Strukturdaten von Komplex $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (**17a**)

- Ausgewählte Bindungslängen in Å

$[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (17a)		$[\text{Cp}^{\text{I}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{MeH})_2\})]$ (18)	
C(1) – C(2)	1.42 (3)	C(1) – C(2)	1.408 (7)
C(2) – C(3)	1.43 (3)	C(2) – C(3)	1.416 (6)
C(3) – C(4)	1.40 (3)	C(3) – C(4)	1.403 (7)
P – C(1)	1.770 (16)	P – C(1)	1.758 (5)
P – C(4)	1.79 (2)	P – C(4)	1.768 (5)
Fe...C ₄ (P) _{centr.}	1.620	Fe...C ₄ (P) _{centr.}	1.625 (1)
Fe...Cp _{centr.}	1.682	Fe...Cp _{centr.}	1.655 (1)

- Ausgewählte Bindungswinkel in Grad

C(4) – P(1) – C(1)	87.1 (9)
C(2) – C(1) – P	117.2 (14)
C(3) – C(4) – P	112.8 (15)
(C) ₄ P _{centr.} – Fe – Cp _{centr.}	176.9

- Ebenendefinition und maximale Abweichung aus diesen Ebenen in Å

Ebene	Atome	maximale Abweichung
E1	C(2) – C(3) – C(4) – C(5) – C(6)	0.0069
E2	P – C(1) – C(2) – C(3) – C(4)	0.0226
E3	P – C(1) – C(4)	-
E4	C(1) – C(2) – C(3) – C(4)	0.0023

- Winkel zwischen den besten Ebenen

Ebenen	E1/E2	E1/E3	E3/E4	E1/E4
Winkel	5.4°	7.9°	4.4°	3.6°

3.7.2.1.1.3 Dritte Säulenfraktion: $[\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-C}_2\text{PhH})]$ (**19b**)

Der schwarzbraune, ölige Rückstand, der nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum zurückbleibt, ist in allen gängigen Solventien sehr gut löslich. Durch fraktionierte Kristallisation aus Hexan erhält man gelbe Kristalle, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Die verbleibende Kristallisationslösung weist immer noch zahlreiche Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum auf, während der Rückstand **19b** phosphorfrei ist. Da bisher davon ausgegangen werden mußte, daß es sich bei der phosphorhaltigen Fraktion um ein Produktgemisch handelt und bislang keine weitere aussagekräftige Analytik möglich war, muß an dieser Stelle auf einen Strukturvorschlag verzichtet werden.

3.7.2.1.1.3.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Der gelbe Rückstand ist in unpolaren Lösungsmitteln wie n-Pentan gut und in Dichlormethan und Tetrahydrofuran sehr gut löslich. Schon nach wenigen Tagen unter Schutzgasatmosphäre werden erste Zeichen der Zersetzung anhand dunkler Stellen sichtbar.

Das IR-Spektrum einer Toluollösung von **19b** zeigt ein scharfes Signal bei $\bar{\nu} = 1743.2 \text{ cm}^{-1}$ im Bereich terminal verbrückender Carbonylliganden.

3.7.2.1.1.3.2 NMR-Spektroskopie

Das Protonenresonanzspektrum zeigt neben den beiden Singulets bei $\delta = 1.50 \text{ ppm}$ und $\delta = 3.72 \text{ ppm}$ für den In^{II} -Liganden ein weiteres Singulett bei $\delta = 1.59 \text{ ppm}$ auf, dem nur ein Wasserstoffatom zugeordnet werden kann. Auch im Aromatenbereich tritt zusätzlich zu den beiden Multipletts für die vier Protonen am Sechsring des In^{II} -Systems ein drittes Multiplett bei $\delta = 7.12 \text{ ppm}$ in Resonanz. Diese beiden zusätzlichen Signale könnten auf den Einbau eines C_2PhH -Fragmentes zurückgeführt werden.

3.7.2.1.1.3.4 Strukturvorschlag für Verbindung **19b**

Ausgehend von den oben genannten NMR- und IR-spektroskopischen Daten kann für Verbindung **19b** an dieser Stelle kein aussagekräftiger Strukturvorschlag erarbeitet werden. Es scheint sich um einen mehrkernigen Komplex zu handeln, da mindestens eine verbrückende CO-Gruppe nachgewiesen werden kann. Der intakte Di-*tert*-butyl-Indenylligand wird im

Protonenresonanzspektrum eindeutig identifiziert und läßt den Rückschluss auf eine symmetrische Anordnung der Atome in Komplex **19b** zu. Auf ein Massenspektrum muß wegen der geringen Stabilität von $[\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-C}_2\text{PhH})]$ (**19b**) verzichtet werden.

Den endgültigen Strukturbeweis liefert die Röntgenstrukturanalyse von **19b**.

3.7.2.1.1.3.5 Röntgenstrukturanalyse von $[\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}_2\text{PhH})]$ (**19b**)

An einem geeigneten Einkristall von Verbindung **19b**, der durch Abdiffusion des Lösungsmittels aus einer gesättigten Hexanlösung entstanden ist, konnte eine röntgenographische Strukturbestimmung durchgeführt werden. *Abbildung 3.18* zeigt das Ergebnis dieser Kristallstrukturanalyse mit der Nummerierung der zentralen Baueinheit. Ausgewählte Strukturparameter sind in *Tabelle 3.21* zusammengestellt. Alle übrigen Strukturdaten, Atomkoordinaten und Meßparameter können dem Anhang entnommen werden.

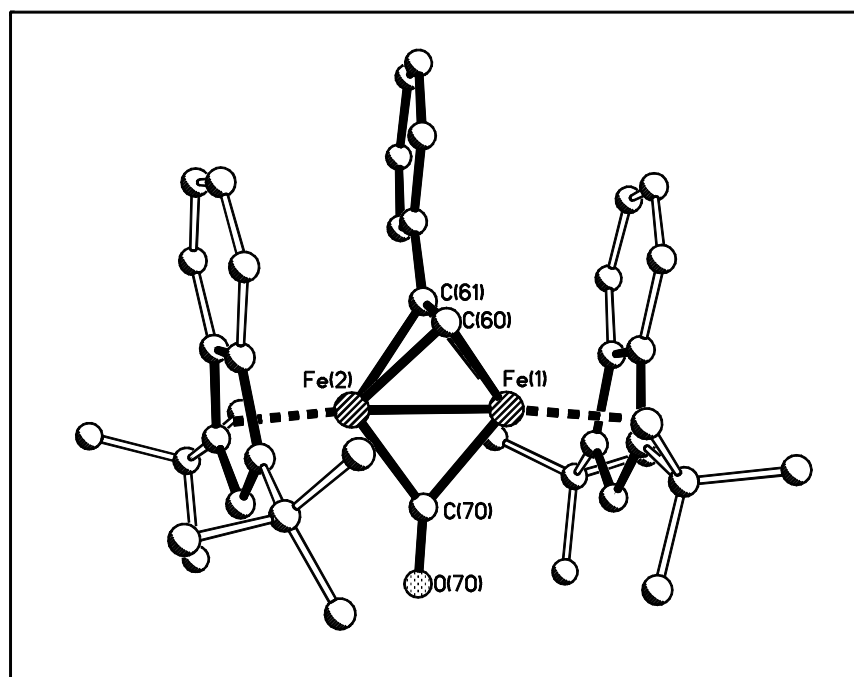


Abb. 3.21: Molekülstruktur von $[\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-C}_2\text{PhH})]$ (**19b**) im Kristall

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt für Verbindung **19b** eine tetraedranähnliche Struktur in der eine einfach Phenylsubstituierte Acetyleneinheit senkrecht zur Fe-Fe-Bindungsachse (side-on) angeordnet ist. Die beiden Metallatome werden nahezu symmetrisch (Fe(1)-C(1) 1.881 Å, Fe(2)-C(1) 1.880 Å) von einem CO-Liganden verbrückt. Normalerweise bilden Tetrahedrane vom M_2E_2 -Typ (E = P, PH, CH, CR) nach *Wade*^[45] und *Mingos*^[46] 40 VE-Cluster mit sechs

$(n + 2)$ Gerüstelektronenpaaren (GEP) und 15 VE-Übergangsmetallfragmenten an zwei der vier Tetraederecken. Erste Komplexe dieser Art wurden 1969 aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und AsCl_3 synthetisiert^[68]. Neben Cobalt wurden außerdem noch Chrom, Wolfram und Molybdän als Übergangsmetalle verwendet. Als P_n -Quelle dienen P_4 oder PX_3 ^[69-72]. Verbindung **19b** besitzt im Gegensatz dazu nur 5 GEP und entspricht damit sowohl in struktureller als auch in elektronischer Hinsicht dem erst kürzlich bekannt gewordenen Komplex $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**9a**)^[8,9,10]. Die Erklärung liefert das von *Hoffmann*^[16] 1982 vorgestellte Prinzip der Isolobal-Analogie zwischen P_n - und $(\text{CR})_n$ -Einheiten.

Der durch das fehlende GEP hervorgerufenen Elektronenmangel wird durch die formale Bildung einer Fe-Fe-Doppelbindung kompensiert, wie die Bindungslänge von 2.32 Å beweist. Sie ist etwas kürzer als in Verbindung **9a** und entspricht genau dem Metall-Metall-Abstand in dem von *Cotton*^[11] 1975 synthetisierten $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-C}_2^t\text{Bu}_2)]$ (**20**). Auch er postuliert eine formale Fe-Fe-Doppelbindung, um die 18 VE-Regel am Metall zu erfüllen. *Saillard et al.*^[73] diskutieren diesen Sachverhalt ausführlich in ihrer Veröffentlichung von 1986 am Beispiel von Komplex **20**, dem die Strukturdaten des Cobalt-Derivates $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-C}_2^t\text{Bu}_2)]$ (**21**) vergleichend gegenüber gestellt werden. Komplex **21** wird als eines der besten Beispiele für organometallische Analoga zum eigentlichen Tetraedran C_4H_4 angeführt und besitzt die geforderten sechs GEP.

Der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand in der Acetyleneinheit weicht in Verbindung **19b** nur um 0.02 Å von dem im *Cotton*-Komplex **20** ab, jedoch werden die drei CO-Liganden an jedem Eisenatom durch je einen Di(*tert*-butyl)indenyl-Liganden ersetzt. Das fehlende Elektron am Fe zum Erreichen der 18 VE-Konfiguration liefert der verbrückende CO-Ligand. Sowohl der Abstand zwischen den Fe-Atomen und dem Kohlenstoff der CO-Brücke als auch der Winkel zwischen diesen drei Atomen sind in Verbindung **19b** (1.88 Å, 76.03°) und **9a** (1.92 Å, 1.91 Å, 77.02°) sehr ähnlich.

Ein wesentlicher Unterschied tritt bei den Winkeln innerhalb des tetraedrischen Grundgerüsts auf. Während im Fe_2P_2 -Grundkörper alle Winkel im Bereich zwischen 53.5° und 63.4° liegen und damit annähernd ideale Tetraedranwinkel von 60° einnehmen, sind die Abweichungen im Acetylen-Komplex **19b** sehr groß. Sie variieren zwischen 39.70° und 73.37°, woraus eine verzerrte Tetraedran-Struktur resultiert. Dieser strukturelle Effekt ist auf die großen Unterschiede in den Bindungslängen von Metall-Metall, Metall-Kohlenstoff und Kohlenstoff-Kohlenstoff zurückzuführen, die bis zu ein Angström betragen. Die Fe-P-, Fe-Fe- und P-P-Bindungslängen in Komplex **9a** dagegen differieren nur wenig. Dies scheint den Acetylen-verbrückten Tetraedranen gemeinsam zu sein.

Die besten Ebenen der beiden planaren Fünfringe des In^{II}-Liganden stehen in einem Abstand von 1.74 Å bzw. 1.73 Å nahezu senkrecht auf der Fe-Fe-Molekülachse. Sie weichen um 15.6° von einer parallelen Anordnung ab und die Winkel Fe1-Fe2- In^{II}_{centr.} sowie Fe2-Fe1- In^{II}_{centr.} um 5.2° bzw. 6.0° von der Linearität. Die kondensierten Sechsringe im In^{II}-Liganden haben entlang der C-C-Achse einen Faltungswinkel von 1.3° und 0.5° und sind nicht nur zueinander sondern auch zum Phenylring der Acetylen-Einheit nahezu parallel angeordnet. Die Abweichung beträgt zwischen 4.7° und 17.2°. Eine Newman-Projektion des Moleküls entlang der Fe-Fe-Achse bringt die C-Atome der beiden Carbocyclen des Liganden annähernd zur Deckung.

Für Komplex **19b** wird ebenso wie für Verbindung **9a** zumindest eine C₂-Symmetrie angenommen, wenn nicht sogar C_{2v}. Weitere Berechnungen für eine exakte Symmetriestimmung stehen noch aus.

Tabelle 3.24 Ausgewählte Strukturdaten von [$\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-C}_2\text{PhH})$] (**19b**)

- Ausgewählte Bindungslängen in Å

Fe(1) – Fe(2)	2.3161 (5)
Fe(1) – C(70)	1.881 (3)
Fe(2) – C(70)	1.880 (3)
Fe(1) – C(60)	1.943 (2)
Fe(1) – C(61)	1.988 (2)
Fe(2) – C(60)	1.934 (2)
Fe(2) – C(61)	1.986 (3)
C(60) – C(61)	1.332 (4)
C(70) – O(70)	1.182 (3)
Fe(1) – In ^{II} _{centr.}	1.739
Fe(2) – In ^{II} _{centr.}	1.734

- Ausgewählte Bindungswinkel in Grad

Fe(1) – C(60) – Fe(2)	73.37
Fe(1) – C(61) – Fe(2)	71.31
C(60) – Fe(1) – C(61)	39.59
C(60) – Fe(2) – C(61)	39.70
Fe(1) – C(70) – Fe(2)	76.03
Fe(1) – Fe(2) – In ^{''} _{centr.}	174.8
Fe(2) – Fe(1) – In ^{''} _{centr.}	174.0

- Ebenendefinition und maximale Abweichung aus diesen Ebenen in Å

Ebene	Atome	Maximale Abweichung
E1	C(1) – C(2) – C(3) – C(4) – C(5)	0.0084
E2	C(1) – C(5) – C(6) – C(7) – C(8) – C(9)	0.0105
E3	C(11) – C(12) – C(13) – C(14) – C(15)	0.0108
E4	C(11) – C(15) – C(16) – C(17) – C(18) – C(19)	0.0036
E5	C(60) – C(61) – C(70)	-
E6	C(62) – C(63) – C(64) – C(65) – C(66) – C(67)	0.0085

- Winkel zwischen den besten Ebenen in Grad

Ebenen	E1/E2	E3/E4	E1/E3	E2/E4	E4/E6	E2/E6
Winkel	1.3	0.5	15.6	17.2	14.6	4.7

3.7.2.1.2 Umsetzung von $[\{\text{In}''(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ **2b** mit **1-Butin-3-on** und **Propiolsäureethylester**

Im Gegensatz zum Phenylacetylen weisen diese beiden Alkine neben einem –M-Effekt noch zusätzlich einen –I-Effekt der Keto- bzw. Carbonsäureester-Gruppierung an einem der beiden Acetylen-Kohlenstoffatome auf. Dadurch erhöht sich die elektronenziehende Wirkung dieser Substituenten gegenüber dem Phenylrest und damit auch der Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Rohlösung zeigt eine deutliche Zunahme der Signalintensität des Singulett bei ungefähr $\delta = -30$ ppm gegenüber dem Rohlösungsspektrum der Umsetzung mit Phenylacetylen.

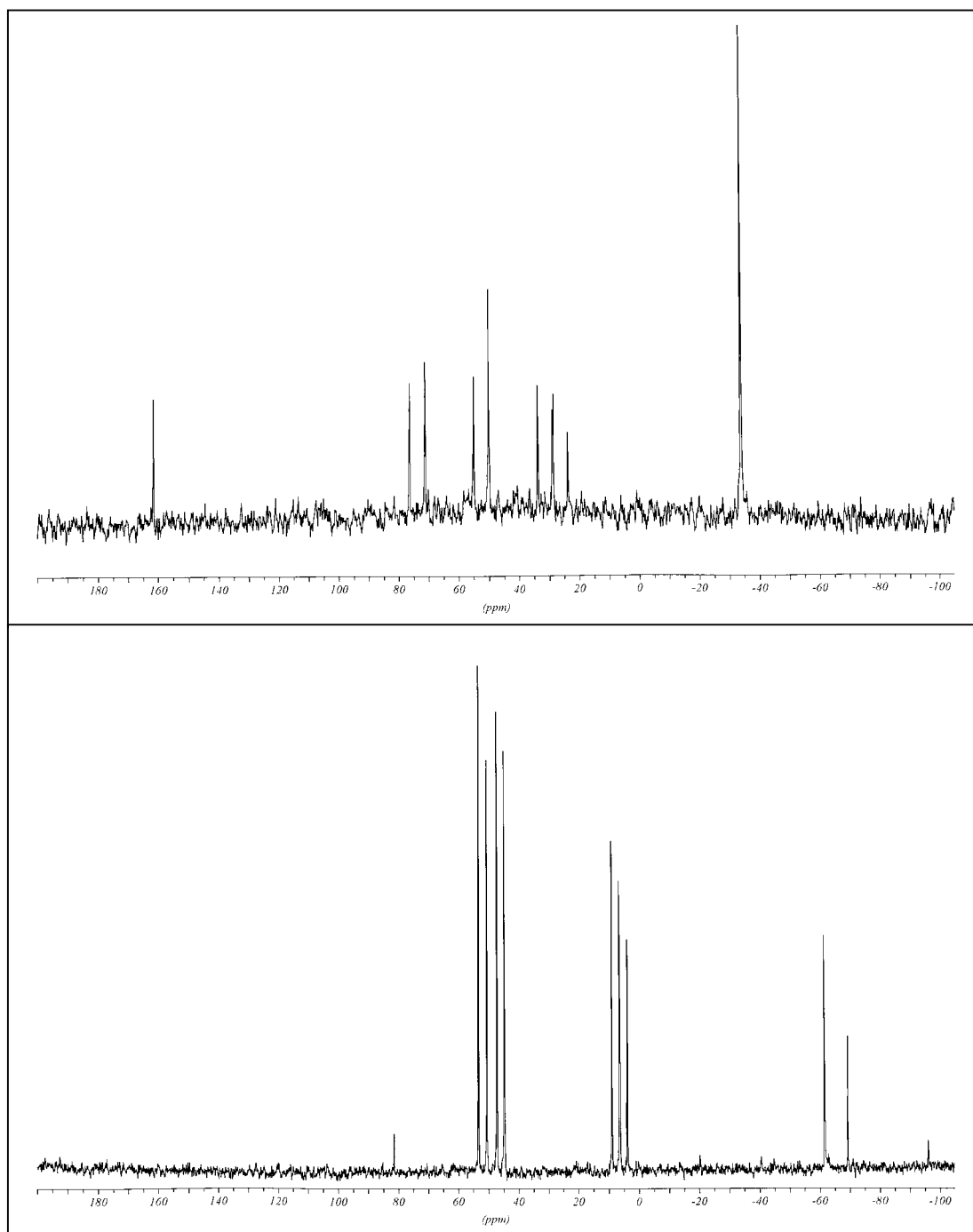


Abb. 3.22: Vergleich der ^{31}P -NMR-Rohlösungsspektren der Umsetzungen von **2b** mit Phenylacetylen (unten) und 1-Butin-3-on (oben)

Mit einem Petrolether/Diethylether-Gemisch der Polarität 20:1 wird in beiden Fällen ein hellgelber Vorlauf abgetrennt, der den freien In"-Liganden enthält. Bei einigen Umsetzungen konnte mit einem Lösungsmittelgemisch von Petrolether und Diethylether (10:1) eine orangefarbene Fraktion eluiert werden, die ^{31}P -NMR-spektroskopisch eindeutig als das Decarbonylie-

rungsprodukt [$\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (**10b**) des Eduktes **2b** identifiziert werden kann. Als dritte und letzte Fraktion erhält man mit einem Petrolether/Diethylether –Gemisch im Verhältnis 1:1 die Verbindungen **22** und **23** nach dem Entfernen des Lösungsmittels als gelbbraunen, leicht öligen Feststoff.

3.7.2.1.2.1 Dritte Säulenfraktion: [$\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}\{\text{C}_2\text{RH}\}_2)$] (**22,23**) (**R** = $-\text{COCH}_3$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$)

3.7.2.1.2.1.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Die Löslichkeit der beiden öligen Rückstände ist in unpolaren Solventien wie n-Hexan und n-Pentan nur mäßig gut, in Toluol, Dichlormethan und Tetrahydrofuran dagegen sehr gut. Im Vergleich zu Verbindung **17a** und **17b** sind sie hydrolyse- und luftempfindlicher und zersetzen sich nach mehreren Wochen unter Schutzgas langsam zu einem grünen Feststoff.

Im IR-Spektrum wird laut Literatur ^[74] ein Signal für die C=O-Valenzschwingung der Keto-Gruppe im Bereich $\bar{\nu} = 1650\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ erwartet und für die Carbonsäureester-Gruppierung bei $\bar{\nu} = 1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$. In der Toluollösung von **22** findet man eine scharfe Bande bei $\bar{\nu} = 1693.13\text{ cm}^{-1}$ und von Verbindung **23** bei $\bar{\nu} = 1727.81\text{ cm}^{-1}$.

3.7.2.1.2.1.2 NMR-Spektroskopie

In beiden Komplexen kann der Di(*tert*-butyl)indenyl-Ligand im ¹H-NMR-Spektrum anhand des charakteristischen Aufspaltungsmusters für unsymmetrisch substituierte Komplexe eindeutig nachgewiesen werden. Für Verbindung **23** werden daneben ein Singulett und ein Dublett bei $\delta = 1.81\text{ ppm}$ und $\delta = 1.96\text{ ppm}$ beobachtet, die ein Integralverhältnis von 1:1 aufweisen. Das zweite Signal zeigt außerdem eine ⁴J_{P,H}-Kopplungskonstante von 2.44 Hz. Die ²J_{P,H}-Kopplungskonstante von 35.3 Hz des Dubletts bei $\delta = 4.39\text{ ppm}$ findet sich im gekoppelten Phosphoresonanzspektrum wieder.

Auffällig am ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **22** sind die beiden Triplets und Quartetts bei $\delta = 0.99\text{ ppm}$ und $\delta = 1.07\text{ ppm}$ bzw. bei $\delta = 4.07\text{ ppm}$ und $\delta = 4.21\text{ ppm}$, die für drei bzw. zwei Protonen stehen und über eine ³J_{H,H}-Kopplungskonstante von 7.31 Hz miteinander wechselwirken. Diese Signalgruppe ist charakteristisch für zwei ungleiche Ethylreste, wie im Carbonsäureethylester vorhanden. Die beiden Dubletts bei $\delta = 4.54\text{ ppm}$ und $\delta = 6.80\text{ ppm}$ weisen eine ²J_{P,H}-Kopplungskonstante von 35.3 Hz bzw. eine ³J_{P,H}-Kopplungskonstante von 4.87 Hz auf. Erstere wird auch im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum detektiert.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist sowohl für die Umsetzung mit 1-Butin-3-on als auch bei der Reaktion mit Propiolsäureethylester jeweils nur ein Singulett bei $\delta = -33.8$ ppm bzw. $\delta = -36.9$ ppm auf. Im ^1H -gekoppelten Phosphorresonanzspektrum spalten sie jeweils zu einem Dublett mit einer $^2\text{J}_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten von 35.3 Hz bzw. 34.2 Hz auf.

Tabelle: 3.25 NMR-Daten von Verbindung $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{RH})_2\})]$ (**22,23**)

(R = $-\text{COCH}_3$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$), C_6D_6 , 293 K, 400.14 MHz

$[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{RH})_2\})]$				
	R = $-\text{COCH}_3$ (22)		R = $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ (23)	
	δ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm]	Zuordnung
^1H	1.42 (s, 9 H)	C($\underline{\text{CH}}_3$) ₃ , Ligand	0.99 (t, 3 H)	COOCH ₂ $\underline{\text{CH}}_3$
	1.57 (s, 9 H)	C($\underline{\text{CH}}_3$) ₃ , Ligand	$^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.31$ Hz	
	1.81 (s, 3 H)	CO $\underline{\text{CH}}_3$	1.07 (t, 3 H)	COOCH ₂ $\underline{\text{CH}}_3$
	1.96 (d, 3 H)	CO $\underline{\text{CH}}_3$	$^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.31$ Hz	
	$^4\text{J}_{\text{P,H}} = 2.44$ Hz		1.54 (s, 9 H)	C($\underline{\text{CH}}_3$) ₃ , Ligand
	3.77 (s, 1 H)	arom. H, Ligand	1.67 (s, 9 H)	C($\underline{\text{CH}}_3$) ₃ , Ligand
	4.39 (d, 1 H)	arom. H am PC ₄ - Ligand	3.83 (s, 1 H)	arom. H, Ligand
	$^2\text{J}_{\text{P,H}} = 35.3$ Hz		4.07 (q, 2 H)	COO $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_3$
	6.76 (m, 3 H)	arom. H am PC ₄ - und In ^{II} - Ligand	$^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.31$ Hz	
	7.27 (m, 1 H)	In ^{II} - Ligand	4.21 (q, 2 H)	COO $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_3$
	7.52 (m, 1 H)	In ^{II} - Ligand	$^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.31$ Hz	
			4.54 (d, 1 H)	arom. H am PC ₄ - Ligand
			$^2\text{J}_{\text{P,H}} = 35.3$ Hz	
			6.80 (d, 1 H)	arom. H am PC ₄ - Ligand
		$^3\text{J}_{\text{P,H}} = 4.87$ Hz		
		7.03 (m, 2 H)	arom. H, Ligand	
		7.45 (dd, 1 H)	arom. H, Ligand	
		$^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8.53$ Hz		
		7.73 (dd, 1 H)	arom. H, Ligand	
		$^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8.53$ Hz		
^{31}P	-33.8 (d, 1P)		- 36.9 (d, 1P)	
	$^2\text{J}_{\text{P,H}} = 35.3$ Hz		$^2\text{J}_{\text{P,H}} = 34.2$ Hz	

3.7.2.1.2.1.3 Strukturvorschlag für Verbindung 22 und 23

Die charakteristischen Signale der Keto- und der Carbonsäureester-Gruppe im IR-Spektrum aber auch im Protonenresonanzspektrum lassen auf den Einbau von zwei Acetylen-Einheiten in das P₄-Butterfly-Gerüst schließen. Im ³¹P-NMR-Spektrum konnte nur ein Signal beobachtet werden. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen mit den Daten bereits bekannter Verbindungen vom Typ [Cp^RFe(η⁵-{P(C₂RH)₂})] in *Tabelle 3.19* legt die Vermutung nahe, daß bei der Umsetzung von **2b** mit 1-Butin-3-on und mit Propiolsäureethylester jeweils ein Sandwichkomplex mit je einem η⁵-koordinierten Monophospholyl- und einem In"-Liganden entstanden ist. Die Aufspaltung der Signale im gekoppelten Phosphorresonanzspektrum zu einem Dublett unterstreicht diese Annahme. Die Hochfeldverschiebung der Signale um annähernd 30 ppm im Vergleich zu den Phenyl-Derivaten **17a** und **17b** könnte auf den Anisotropie-Effekt der benachbarten C=O-Gruppe auf das P-Atom zurückzuführen sein. Es ist davon auszugehen, daß nur eines der drei möglichen Strukturisomeren gebildet wurde. Die Substituenten müssen aufgrund der ¹H-NMR-Daten unsymmetrisch, das heißt alternierend angeordnet sein.

Daraus ergibt sich folgender Strukturvorschlag für Verbindung **22** und **23**:

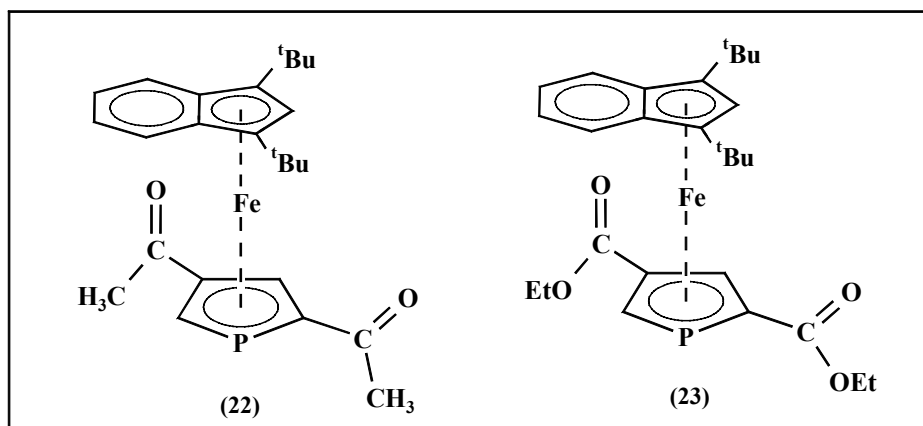


Abb. 3.23: Strukturvorschlag für Verbindung **22** und **23**

3.7.2.2 Reaktivität von [$\{\text{In}''(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] **2b** gegenüber donor-substituierten Alkinen

Die zu Beginn dieses Kapitels beschriebene Umsetzung von [$\{\text{In}''(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (**2b**) mit einem vierfachen Überschuß an akzeptorsubstituierten, unsymmetrischen Alkinen kann

auch auf das 3,3-Dimethyl-1-Butin und das Trimethylsilylethin problemlos übertragen werden. Die Substituenten der eingesetzten Alkine weisen beide einen +I-Effekt auf, die Reaktionsbedingungen für die Thermolyse bleiben unverändert.

Die ^{31}P -NMR-Rohlösungsspektren zeigen jedoch einen deutlichen Unterschied zu den Phosphorsignalen in den Spektren aus *Abschnitt 3.4.2.1.2.2* und *3.4.2.1.6.3*. Das für die Monophosphaferrocene charakteristische Singulett im Bereich zwischen $\delta = -30$ ppm und $\delta = -60$ ppm wird nicht mehr detektiert.

3.7.2.2.1 Umsetzung von $[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ **2b** mit 3,3-Dimethyl-1-butin und Trimethylsilylethin

Die säulenchromatographische Aufarbeitung beider Reaktionsansätze erfolgt an Kieselgel bei tiefen Temperaturen (-20 °C). Mit einem Petrolether/Toluol-Gemisch (20:1) wird jeweils eine gelbbraune Fraktion eluiert, die im ^{31}P -NMR-Spektrum den typischen Signalsatz für 1,2,3-Triphosphaferrocene mit unterschiedlich substituierten C-Atomen im Heteroatom-Fünfring aufweist (vergleiche *Tabelle 3.17*). Die zweite Fraktion erhält man mit einem Petrolether/Toluol-Gemisch im Verhältnis 5:1 als rote Lösung. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende Feststoff kann anhand des charakteristischen Singuletts bei $\delta = 106$ ppm ^{31}P -NMR-spektroskopisch eindeutig als der bereits bekannte *pseudo*-Tripeldeckerkomplex $[\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (**10b**) identifiziert werden. Er entsteht bei der vollständigen Decarbonylierung des Eduktes **2b**.

Das Singulett bei $\delta = 161.5$ ppm, das nur im ^{31}P -NMR-Rohlösungsspektrum beobachtet, aber nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung nicht mehr detektiert werden konnte, wird einem weiteren Decarbonylierungsprodukt von **2b**, dem ferrocenanalogen Pentaphosphaferrocen $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**1b**) zugeordnet. Möglicherweise tritt hier, analog zum ^5Cp -Derivat, auf der Chromatographie-Säule die Zersetzung der Verbindung ein.

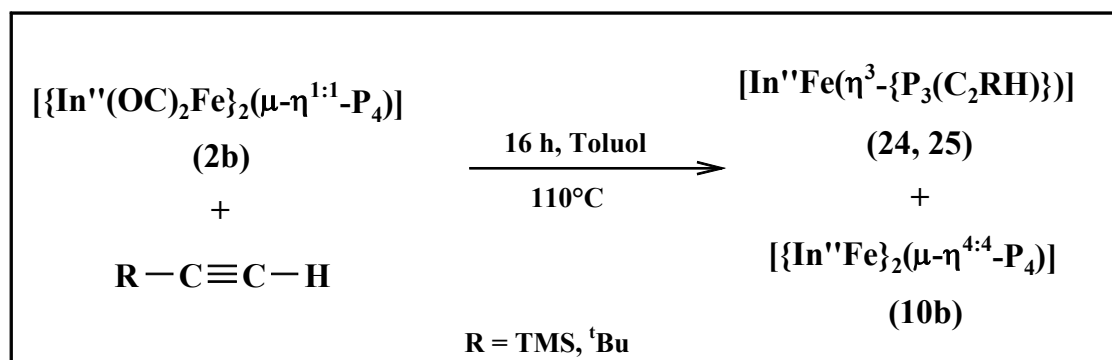


Abb. 3.24: Langzeitthermolyse von **2b** mit unsymmetrischen, donorsubstituierten Alkinen

3.7.2.2.1.1 Erste Säulenfraktion: [In^{III}Fe(η⁵-{P₃(C₂RH))}] (24,25)

3.7.2.2.1.1.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Verbindung **24** und **25** fallen nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum als braungelbe Feststoffe an, die in polaren Solventien sehr gut löslich sind. Unter Schutzgas können sie mehrere Wochen ohne sichtbare Zeichen der Zersetzung gelagert werden.

Im IR-Spektrum einer Toluollösung von **24** und **25** werden, wie erwartet, keine Banden im Bereich koordinierter Carbonylliganden beobachtet.

3.7.2.2.1.1.2 NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Daten der Komplexe **24** und **25** sind in *Tabelle 3.26* zusammengefaßt.

Tabelle 3.26 NMR-Daten von Verbindung [In^{III}Fe(η⁵-{P₃(C₂RH))}] (**24,25**) (R = -C(CH₃)₃, -Si(CH₃)₃) und [{In^{III}Fe} ₂(μ-η^{4,4}-P₄)] (**10b**), C₆D₆, 293 K, 400.14 MHz

	[In ^{III} Fe(η ⁵ -{P ₃ (C ₂ ^t BuH))}] (24)		[In ^{III} Fe(η ⁵ -{P ₃ (C ₂ TMSH))}] (25)	
	δ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm]	Zuordnung
¹ H	1.37 (s, 9 H)	C(CH ₃) ₃	0.16 (s, 9 H)	Si(CH ₃) ₃
	1.55 (s, 9 H)	C(CH ₃) ₃ , Ligand	1.47 (s, 9 H)	C(CH ₃) ₃ , Ligand
	1.57 (s, 9 H)	C(CH ₃) ₃ , Ligand	1.56 (s, 9 H)	C(CH ₃) ₃ , Ligand
	4.14 (s, 1 H)	arom. H am Fünfring	4.00 (s, 1 H)	arom. H am Fünfring
	5.95 (dd, 1 H) ² J _{P,H} = 44.87 Hz ³ J _{P,H} = 14.39 Hz	arom. H am P ₃ C ₂ - Ligand	6.12 (dd, 1 H) ² J _{P,H} = 45.67 Hz ³ J _{P,H} = 17.06 Hz	arom. H am P ₃ C ₂ - Ligand
	6.61 (m, 2 H)	arom. H am Sechs- ring	6.78 (m, 2 H)	arom. H am Sechs- ring
			7.39 (m, 1 H)	
7.73 (m, 1 H)				
³¹ P	53.2 (d, 1 P) ¹ J _{P,P} = -401.67 Hz	P _A	80.0 (d, 1 P) ¹ J _{P,P} = -405.39 Hz	P _A
	41.1 (dd, 1 P) ¹ J _{P,P} = -401.67 Hz ² J _{P,H} = 44.87 Hz	P _B	79.0 (dd, 1 P) ¹ J _{P,P} = -405.39 Hz ² J _{P,H} = 45.67 Hz	P _B
	-4.2 (pt, 1 P) ¹ J _{P,P} = -401.67 Hz	P _X	10.5 (pt, 1 P) ¹ J _{P,P} = -405.39 Hz	P _X

Die Signalsätze in den ^{31}P -NMR-Spektren lassen durch zahlreiche Vergleiche mit literaturbekannten Phosphorverbindungen eindeutige Rückschlüsse auf die Struktur der entstandenen Komplexe **24** und **25** zu. Aus diesem Grund wurde auf eine weitere analytische Untersuchung verzichtet.

3.7.2.2.1.1.3 Strukturvorschlag für Verbindung 24 und 25

Basierend auf den schon oben beschriebenen Parallelen der analytischen Daten, insbesondere der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Datensätze, können für Verbindung **24** und **25** folgende Strukturvorschläge hergeleitet werden:

Beide Moleküle sollten die bereits von *Hilt* ^[6,13] kristallstrukturanalytisch untersuchte Struktur eines Sandwichkomplexes mit einem 1,2,3-Triphospholyl-Heteroatomfünfring vom Typ $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{RH})\})]$ besitzen. Sie entstehen sowohl bei der Umsetzung von **2b** mit symmetrisch als auch mit unsymmetrisch substituierten Alkinen unabhängig von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten. Das Dublett-Triplett-Aufspaltungsmuster des AX_2 -Spinsystems und die drei Signale des ABX-Spinsystems (Dublett, dublettiertes Dublett und *pseudo*-Triplett) im ^{31}P -NMR-Spektrum bei chemischen Verschiebungen zwischen $\delta = -25$ ppm und $\delta = -80$ ppm und einer $^1\text{J}_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten um die -400 Hz sind eindeutige Beweise hierfür. Nachfolgende *Tabelle 3.27* zeigt die bisher in unserem Arbeitskreis synthetisierten 1,2,3-Triphosphaferrocene seit der röntgenstrukturanalytischen Charakterisierung dieser Spezies von *Hilt* 1999.

Tabelle 3.27 ^{31}P -NMR-Daten literaturbekannter Verbindungen vom Typ $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{R}_1\text{R}_2)\})]$, C_6D_6 , 293 K, δ [ppm]

Verbindung	Signale	Literatur
$[\text{Cp}^{\text{m}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{Ph}_2)\})]$	-18.5 (t, 1 P); $^1\text{J}_{\text{P,P}} = -412.0$ Hz 78.1 (d, 2 P)	[6,13]
$[\text{Cp}^{\text{s}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{Ph}_2)\})]$	-22.4 (t, 1 P); $^1\text{J}_{\text{P,P}} = -412.0$ Hz 80.3 (d, 2 P)	[6,13]
$[\text{Cp}^{\text{t}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{Me}_2)\})]$	-9.6 (t, 1 P); $^1\text{J}_{\text{P,P}} = -412.0$ Hz 66.2 (d, 2 P)	[6,13]
$[\text{Cp}^{\text{m}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{PhH})\})]$	15.07 (pt, 1 P); $^1\text{J}_{\text{P,P}} = -427.3$ Hz 49.16 (dd, 1 P); $^2\text{J}_{\text{P,H}} = 40.2$ Hz 51.89 (d, 1 P)	[8]

Fortsetzung von Tabelle 3.27:

$[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{Ph}_2)\})]$	-27.5 (t, 1 P); $^1J_{\text{P,P}} = -400.3$ Hz 80.5 (d, 2 P)	
$[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{Me}_2)\})]$	-27.5 (t, 1 P); $^1J_{\text{P,P}} = -400.3$ Hz 64.4 (d, 2 P)	
$[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{PhH})\})]$	6.6 (dd, 1 P); $^1J_{\text{P,P}} = -420.9$ Hz 46.2 (d, 2 P); $^2J_{\text{P,H}} = 40.3$ Hz 52.0 (d, 1 P)	
$[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{COCH}_3\text{H})\})]$	28.9 (pt, 1 P); $^1J_{\text{P,P}} = -420.9$ Hz 52.6 (dd, 1 P); $^2J_{\text{P,H}} = 35.3$ Hz 78.8 (d, 1 P)	
$[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{COOC}_2\text{H}_5\text{H})\})]$	27.3 (pt, 1 P); $^1J_{\text{P,P}} = -420.9$ Hz 54.1 (dd, 1 P); $^2J_{\text{P,H}} = 35.3$ Hz 69.5 (d, 1 P)	
$[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2^t\text{BuH})\})]$	-4.2 (pt, 1 P); $^1J_{\text{P,P}} = -401.7$ Hz 41.1 (dd, 1 P); $^2J_{\text{P,H}} = 44.9$ Hz 53.2 (d, 1 P)	
$[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{TMSH})\})]$	10.5 (pt, 1 P); $^1J_{\text{P,P}} = -405.4$ Hz 79.0 (dd, 1 P); $^2J_{\text{P,H}} = 45.7$ Hz 80.0 (d, 1 P)	

Daraus ergibt sich folgende Struktur für das $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2^t\text{BuH})\})]$ (**24**) und das $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{TMSH})\})]$ (**25**)

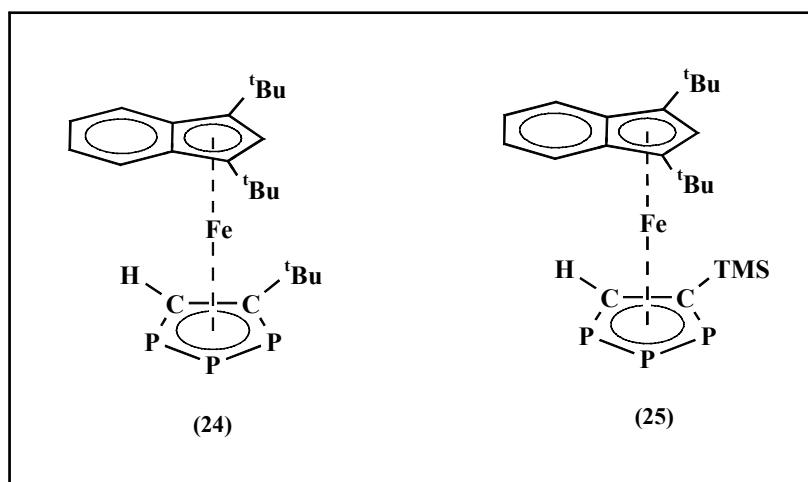


Abb. 3.25: Molekülstruktur von Verbindung **24** und **25**

3.7.3 Umsetzung des $[\{\text{In}''(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu-\eta^{1:1}-\text{P}_4)]$ (**2b**) mit dem Phosphaalkin $\text{P}\equiv\text{C}-\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_{10})$ (**26**)

$[\{\text{In}''(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu-\eta^{1:1}-\text{P}_4)]$ (**2b**) wird in Toluol gelöst, mit einem vierfachen Überschuß an Phosphaalkin **26** versetzt und so lange im Druckschlenkrohr erhitzt, bis keine Eduktcarbonylbanden mehr im IR-Spektrum der Reaktionslösung detektiert werden. Nach 16 Stunden ist das Reaktionsende erreicht, die Reaktionslösung wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen und das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt. Das Phosphorresonanzspektrum zeigt deutlich die Bildung mehrerer phosphorhaltiger Verbindungen, so daß sich eine säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel bei tiefen Temperaturen ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) anschließt.

Mit reinem Petrolether erhält man eine grüngelbe Lösung, die im ^{31}P -NMR-Spektrum kein Signal aufweist. Die zweite, gelbbraune Fraktion wird mit einem Petrolether/Toluol = 20:1-Gemisch eluiert, gefolgt von einer dritten, ebenfalls gelblichbraunen Fraktion. Als letztes trennt sich eine orangegelbe Lösung mit einem Petrolether/Toluol = 1:1-Gemisch ab.

Im Anschluß werden die analytischen Daten dieser vier Fraktionen aufgelistet und diskutiert, um – soweit möglich – plausible Strukturvorschläge für die erhaltenen Verbindungen erarbeiten zu können.

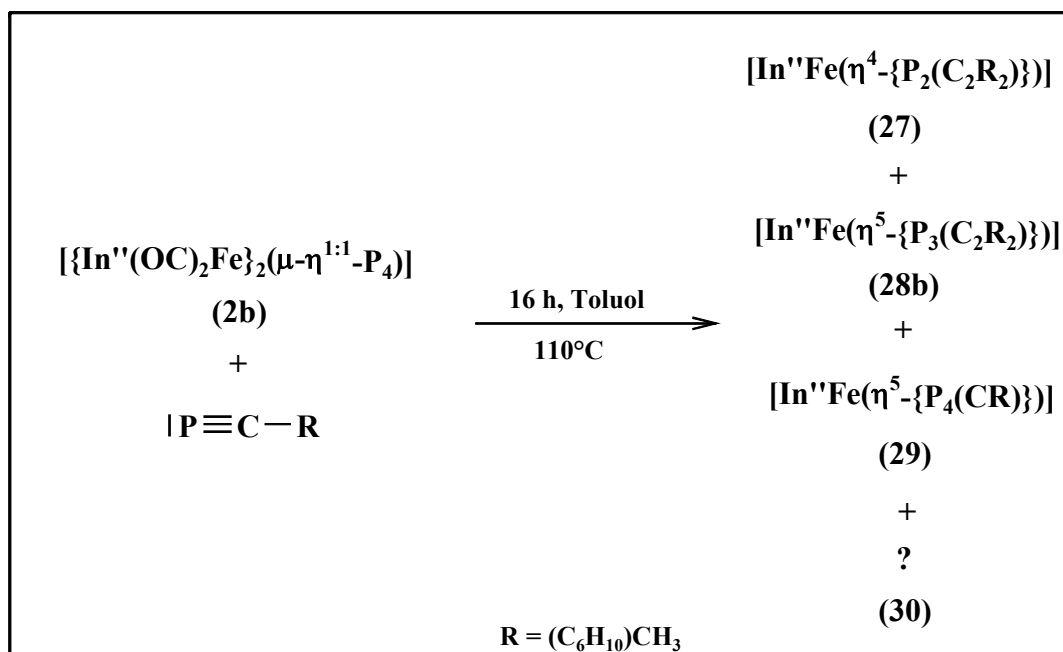


Abb. 3.26: Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von **2b** mit einem Phosphaalkin

3.7.3.1 Erste Säulenfraktion: $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^4\text{-}\{\text{P}_2(\text{C}_2\text{R}_2)\})] (\mathbf{27})$

3.7.3.1.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum bleibt ein dunkelgrüner, gummiartiger Feststoff zurück. Er ist in unpolaren Solventien gut und in polaren Lösungsmitteln wie Toluol und Dichlormethan sehr gut löslich. Verbindung **27** kann mehrere Monate ohne sichtbare Zeichen der Zersetzung unter Schutzgas aufbewahrt werden.

Das IR-Spektrum einer Toluollösung von **27** weist keine Signale im für Carbonylliganden charakteristischen Bereich auf.

3.7.3.1.2 NMR-Spektroskopie

Das Protonenresonanzspektrum von **27** zeigt nur ein scharfes Signal bei $\delta = 1.44$ ppm. Ansonsten werden mehrere sehr breite und flache Signale bei $\delta = -2.63$ ppm, $\delta = -1.13$ ppm und $\delta = 0.64$ ppm detektiert. Eine Feinstruktur kann nicht beobachtet werden. Die Ursache für diese ausgefallenen Resonanzsignale könnte das Vorliegen einer paramagnetischen Verbindung sein.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von Komplex **27** werden im Bereich von $\delta = -550$ ppm bis $\delta = 1500$ ppm keine Signale detektiert.

3.7.3.1.3 Massenspektrometrie

Den Basispeak des EI-Massenspektrums von **27** bildet die Fragmentation der Zusammensetzung $[\text{In}^{\text{III}}\text{FeP}_2]^+$ bei $m/z = 344.7$ amu. Das Molekülion bei $m/z = 607.6$ amu wird nicht gefunden, dafür die Fragmentation bei $m/z = 562.5$ amu, die daraus durch Abspaltung eines Phosphor-Atoms und einer CH_3 -Gruppe entsteht. Die weitere Fragmentierung von $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^4\text{-}\{\text{P}_2(\text{C}_2\text{R}_2)\})] (\mathbf{27})$ ist in *Tabelle 3.28* aufgelistet.

Tabelle 3.28 Ausgewählte Fragmente aus dem EI-Massenspektrum von $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^4\text{-}\{\text{P}_2(\text{C}_2\text{R}_2)\})] (\mathbf{27})$, 25eV, AT = 140°C, QT = 220°C

$[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^4\text{-}\{\text{P}_2(\text{C}_2\text{R}_2)\})] (\mathbf{27})$		
Fragment	m/z [amu]	rel. Intensität [%]
$[\text{M-P, -CH}_3]^+$	562.5	7.81
$[\text{In}^{\text{III}}\text{FeP}_2]^+$	344.7	100.00
$[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}]^+$	253.8	16.47
$[\text{In}^{\text{III}}]^+$	228.0	12.08
$[\text{In}^{\text{III}}\text{-}^t\text{Bu}]^+$	172.0	14.18
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57.1	42.57

3.7.3.1.4 Strukturvorschlag für Verbindung $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^4\text{-}\{\text{P}_2(\text{C}_2\text{R}_2)\})] (\mathbf{27})$

Die NMR-spektroskopischen Daten von Komplex **27** lassen nur wenig Rückschlüsse auf die Struktur zu, da noch nicht einmal der intakte Di-*tert*-butyl-Indenylligand eindeutig nachgewiesen werden kann. Der Hinweis auf eine paramagnetische Substanz zusammen mit einer Literaturrecherche bezüglich der Umsetzung von Phosphaalkinen mit Eisen-Verbindungen, die an carbocyclische π -Elektronensysteme koordiniert sind ^[15,27a], legt die Vermutung nahe, es könnte sich bei **27** um den Komplex $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^4\text{-}\{\text{P}_2(\text{C}_2\text{R}_2)\})] (\mathbf{27})$ (R = CH₃{C₆H₁₀}) handeln. Er enthält neben einem η^5 -koordinierten Di-*tert*-butyl-Indenylrest einen Vierring mit je zwei unsubstituierten Phosphoratomen der Koordinationszahl zwei und zwei alkylierten Kohlenstoffatomen, die zusammen ein Vier- π -Elektronensystem bilden. Solche Komplexe mit einem heterocyclischen 1,3-Diphosphet als η^4 -Ligand sind schon seit 1986 aus den Arbeiten von *Regitz* ^[75] und *Nixon* ^[76] bekannt. Auch sie konnten für diese paramagnetische Spezies keine ³¹P-NMR-Daten finden und mußten für die Charakterisierung auf die Massenspektrometrie zurückgreifen. Diese Analysenmethode weist das Fragmention $[\text{In}^{\text{III}}\text{FeP}_2]^+$ bei m/z = 344.7 amu als Basispeak von Verbindung **27** eindeutig nach. Das Massenspektrum bestätigt damit den Einbau von zwei Phosphoratomen, während die korrekte Elementaranalyse den Beweis für die vermutete Zusammensetzung an Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen liefert. Daraus ergibt sich folgender Strukturvorschlag für Komplex **27**.

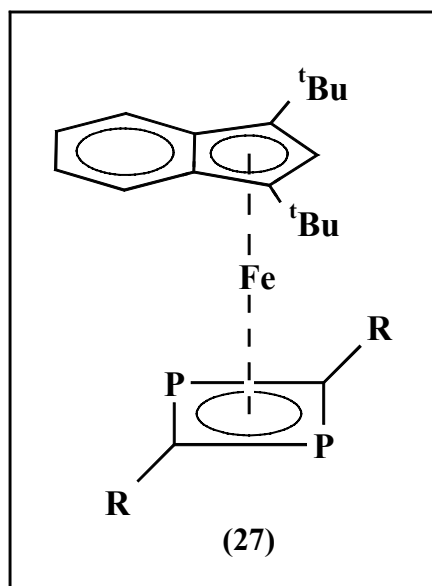


Abb. 3.27: Strukturvorschlag für $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^4\text{-}\{\text{P}_2(\text{C}_2\text{R}_2)\})]$ (27)

Bisher konnten keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle von **27** erhalten werden.

3.7.3.2 Zweite Säulenfraktion: $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{R}_2)\})]$ (28)

3.7.3.2.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Der gelbe, ölige Rückstand, der nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum zurückbleibt, zeigt auch nach monatelanger Lagerung unter Schutzgas keine Anzeichen von Zersetzung und kann problemlos kurzzeitig an Luft gehandhabt werden. Verbindung **28** ist in allen gängigen Solventien sehr gut löslich.

Im IR-Spektrum einer Toluollösung von **28** werden keine Signale im charakteristischen Bereich koordinierter Carbonylliganden beobachtet.

3.7.3.2.2 NMR-Spektroskopie

Im Protonenresonanzspektrum von Komplex **28** treten zwei Singulets in einem Integralverhältnis von 18:1 bei $\delta = 1.74$ ppm und $\delta = 3.87$ ppm auf. Diese Signalaufspaltung ist charakteristisch für den In^{II} -Liganden in symmetrischer Umgebung. Die Ringprotonen am Sechsring des Indenylsystems werden anhand von zwei Multipletts für das AA'- bzw. BB'-Spinsystem

der vier Protonen nachgewiesen. Zahlreiche kleine Signale im Bereich von $\delta = 0.5$ ppm bis $\delta = 1.5$ ppm weisen auf den Einbau mehrerer Protonen an sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen hin.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **28** zeigt zwei Signale in einem Integralverhältnis von 2:1. Das Dublett bei $\delta = 39.5$ ppm wechselwirkt mit dem Triplet bei $\delta = 48.3$ ppm über eine $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante von 44.88 Hz.

Tabelle 3.29 NMR-Daten von Verbindung $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{R}_2)\})]$ (**28**) ($\text{R} = \{\text{C}_6\text{H}_{10}\}\text{CH}_3$), C_6D_6 , 293 K, 200.16 MHz

	δ [ppm]	Zuordnung
^1H -NMR	1.14 (s, 6 H)	CH_3
	1.38 (m, 10 H)	C_6H_{10}
	1.74 (s, 18 H)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
	3.87 (s, 1 H)	arom. H
	6.81 (m, 2 H)	arom. H
	7.67 (m, 2 H)	arom. H
^{31}P -NMR	39.5 (d, 2 P) $^2J_{(\text{P,P})} = 44.88$ Hz	
	48.3 (t, 1 P) $^2J_{(\text{P,P})} = 44.88$ Hz	

Das Dublett-Triplett-Aufspaltungsmuster weist auf ein AB_2 -Spinsystem für die drei Phosphor-Atome hin, die jedoch nur über eine $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplung miteinander wechselwirken, also nicht direkt benachbart sind. Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum lassen auf den symmetrischen Einbau von zwei Phosphaalkin-Fragmenten mit Methylcyclohexyl-Substituenten am C-Atom schließen. Ein Vergleich der ^{31}P -NMR-Daten mit den Werten literaturbekannter Verbindungen vom Typ $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{R}_2)\})]$ (**28**) in *Tabelle 3.30* zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, so daß es sich bei der Struktur von Verbindung **28** um einen Eisen-Sandwichkomplex mit einem Di-*tert*-butyl-Indenyl- und einem 1,2,4-Triphospholylliganden handeln muß.

Tabelle 3.30 ^{31}P -NMR-Daten literaturbekannter Verbindungen vom Typ $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{R}_2)\})]$, C_6D_6 , 293 K, δ [ppm], 200.16 MHz

Verbindung	Signale	Literatur
$[\text{P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2]^-$	252.5 (t, 1 P); $^2J_{\text{P,P}} = 47.0$ Hz 245.5 (d, 2 P)	[14]
$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}^t\text{Bu})_2\})]$	18.1 (t, 1 P); $^2J_{\text{P,P}} = 44.0$ Hz 38.7 (d, 2 P)	[17]
$[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{R}_2)\})]$	39.5 (t, 2 P); $^2J_{\text{P,P}} = 44.9$ Hz 48.3 (d, 1 P)	

3.7.3.2.3 Massenspektrometrie

Im EI-Massenspektrum von Verbindung **28** wird das Molekülion der Zusammensetzung $[\text{In}^{\text{II}}\text{FeP}_3\text{C}_2\{\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_{10})\}_2]^+$ bei $m/z = 594.5$ amu mit einer relativen Intensität von 69.3 % beobachtet. Durch Abspaltung der beiden alkylierten Kohlenstoffatome erhält man das Fragmentation $[\text{In}^{\text{II}}\text{FeP}_3]^+$ bei $m/z = 397.3$ amu mit einer relativen Intensität von 74.96 %. Den Basispeak bildet das $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$ -Fragmentation bei $m/z = 57.1$ amu.

Tabelle 3.31 Ausgewählte Fragmente aus dem EI-Massenspektrum $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{R}_2)\})]$ (**28**) ($\text{R} = \text{CH}_3\{\text{C}_6\text{H}_{10}\}$), 70eV, AT = 120°C, QT = 200°C

$[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{R}_2)\})]$ (28)		
Fragment	m/z [amu]	rel. Intensität [%]
$[\text{In}^{\text{II}}\text{FeP}_3\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_3\}_2]^+$	594.5	69.30
$[\text{In}^{\text{II}}\text{FeP}_3]^+$	397.3	74.96
$[\text{In}^{\text{II}}]^+$	227.2	8.47
$[\text{C}_6\text{H}_{10}]^+$	82.0	37.27
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57.1	100.00

Den endgültigen Strukturbeweis für Komplex **28** liefert die Röntgenstrukturanalyse, die von einem geeigneten Einkristall angefertigt werden konnte.

3.7.3.2.4 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{R}_2)\})] (\mathbf{28})$

Die für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle von **28** konnten durch Abdiffusion des Lösungsmittels aus einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden. Zuvor wurden störende Schwebepartikel über eine D3-Fritte abfiltriert.

Nachfolgende *Abbildung 3.28* zeigt die Molekülstruktur von **28** im Kristall mit der Nummerierung der zentralen Baueinheit des Komplexes. Ausgewählte Strukturdaten können der *Tabelle 3.32* entnommen werden. Die übrigen Kristalldaten und Meßparameter, sowie Temperaturfaktoren und Lageparameter sind im *Anhang* aufgelistet.

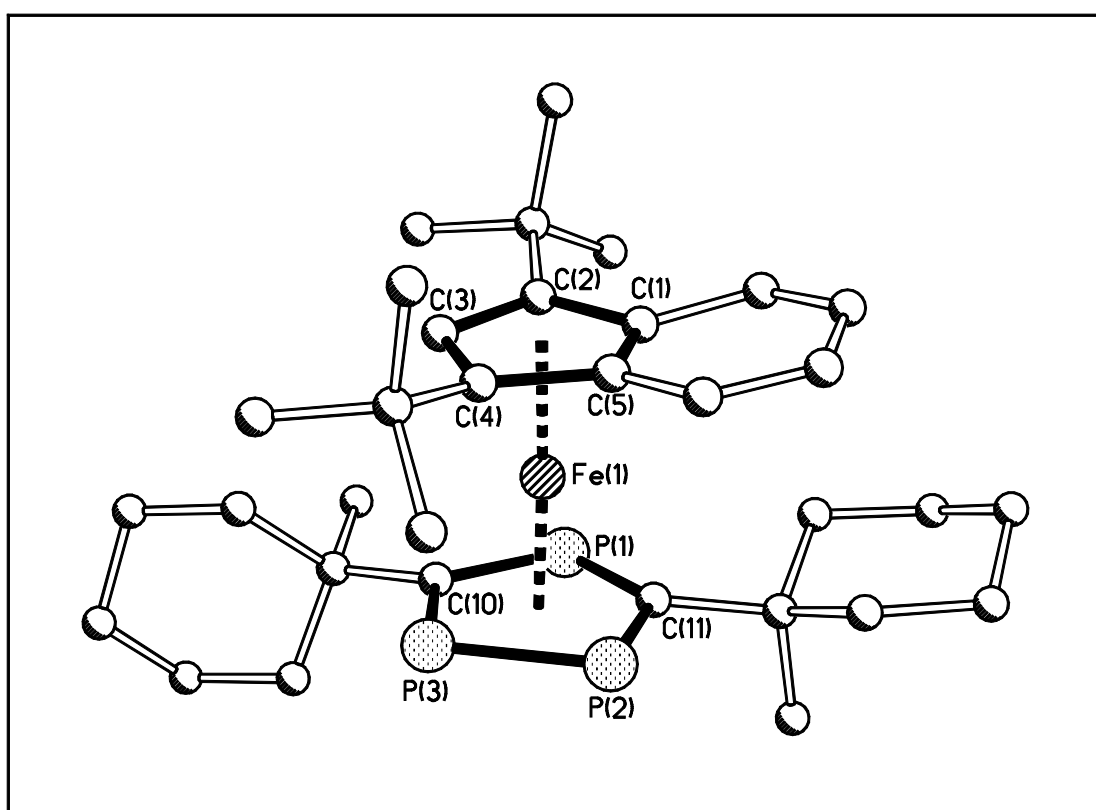


Abb. 3.28: Molekülstruktur von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{R}_2)\})] (\mathbf{28})$ ($\text{R} = \text{CH}_3\{\text{C}_6\text{H}_{10}\}$) im Kristall

Die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{R}_2)\})] (\mathbf{28})$ ($\text{R} = \text{CH}_3\{\text{C}_6\text{H}_{10}\}$) zeigt einen leicht gewinkelten Sandwichkomplex. Ober- und Unterdeck werden von einem η^5 -koordinierten Di-*tert*-butyl-Indenyl- und einem 1,2,4-Triphospholylliganden gebildet, die das zentrale Fe-Atom in einem Winkel von 175.1° umschließen. Sowohl der carbocyclische als auch der heteroaromatische Fünfringcentroid liegen annähernd planar vor und weichen lediglich um 5.3° von einer parallelen Anordnung ab. Die Bindungswinkel und -längen innerhalb der Fünfringe stehen mit der Planarität des Heterocyclus sehr gut im Einklang. Die C-P- und

P-P-Bindungsabstände (1.72-1.79 Å, 2.109 Å) im 1,2,4-Triphospholylliganden sind jeweils kürzer als in den entsprechenden Einfachbindungen (1.80-1.83 Å und 2.20-2.24 Å)^[77], aber länger als in typischen P-C- und P-P-Doppelbindungen (1.64-1.69 Å und 2.00-2.05 Å)^[77]. Damit wird der Mehrfachbindungsanteil, wie man ihn in aromatischen, cyclischen Systemen erwartet, deutlich unterstrichen. Vergleiche mit den durchschnittlichen P-P-Bindungslängen im [Cp^{III}Fe(η⁵-P₅)] (**1a**)^[6,7] (2.08 Å) oder dem 1,2,3-Triphosphaferrocen [Cp^{III}Fe(η⁵-{P₃(C₂Ph₂)})] (**14a**)^[6,13] (2.12 Å), und mit den P-C-Bindungslängen im [Cp^{III}Fe(η⁵-{P₃(C₂Ph₂)})] (**14a**) (1.77 Å) oder dem Monophosphol [Cp^{III}Fe(η⁵-{P(C₂PhH)₂})] (**17a**) (1.76 Å) zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den in Verbindung **28** gefundenen Werten (siehe *Tabelle 3.32*).

In der Reihe bisher bekannter Polyphosphaferrocene gehören die 1,2,4-Triphospholyll-Komplexe zu der am besten untersuchten Spezies. Die Arbeitsgruppe von *Nixon* hat auf diesem Gebiet mit zahlreichen Veröffentlichungen aus den Jahren 1987, 1988 und 1993^[78,79,80] auf sich aufmerksam gemacht. Mehrere Röntgenstrukturanalysen mit Eisen^[78], aber auch mit anderen Metallatomen wie Chrom^[81] und Ruthenium^[77], zeigen strukturelle Übereinstimmungen bezüglich der Bindungslängen und -winkel. *Nixon* beschreibt in einer seiner Veröffentlichungen^[77] den Einfluß des Metalls auf den η⁵-koordinierten P₃C₂R₂-Ring als sehr gering.

Die Bindungswinkel im Heteroatom-Fünfring betragen an den C-Atomen 120.9° und 124.6°, wie für sp²-hybridisierte Kohlenstoffatome zu erwarten ist. Die Winkel an den Phosphoratomen sind mit 96.9° und 100.4° deutlich kleiner. Die gewellten Sechsringe der beiden Cyclohexyl-Reste an C(10) und C(11) nehmen eine unterschiedliche Orientierung zum 1,2,4-Triphospholyllring ein. Die „Sitzfläche“ der Sesselkonformation steht einmal fast senkrecht und einmal annähernd parallel zum Heterocyclus. Dadurch kann eine sterisch günstige Position gegenüber dem sperrigen Di-*tert*-butyl-Indenylliganden erreicht werden. Der senkrecht angeordnete Cyclohexylring steht somit in der Lücke zwischen den beiden *tert*-Butylgruppen, während der zweite Carbocyclus sich parallel unterhalb des Sechsringes des Indenyl-Systems anordnet. Dadurch beträgt der Faltungswinkel im In^{II}-Liganden entlang der C(1)-C(5)-Bindungsachse 8.0°.

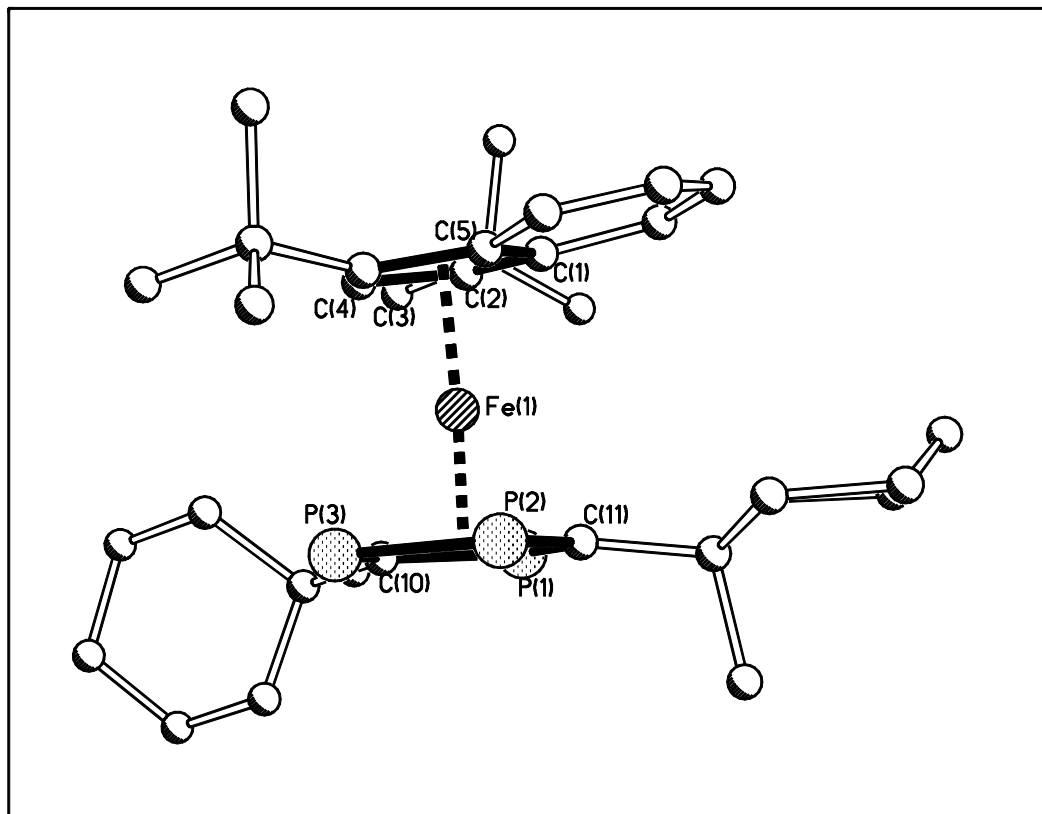


Abb. 3.29: Seitenansicht von Verbindung 28

Eine Newman-Projektion entlang der Eisen-Fünfringcentroid-Bindungsachse zeigt die weitgehend ekliptische Anordnung der Atome. Aufgrund der Größenunterschiede beider Ringe ist eine Deckungsgleichheit der Atome nicht möglich. Der Metall-Triphospholylcentroid-Abstand ist etwas kürzer (1.66 Å) als vom Metall zum Indenylzentrum (1.72 Å). Die Abweichung von 0.5-1.0 Å ist in allen Polyphosphaferrocenen dieses Strukturtyps zu beobachten, unabhängig vom Substitutionsgrad des carbocyclischen Ligandensystems.

Tabelle 3.32 Ausgewählte Strukturdaten von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{R}_2)\})]$ (**28**) ($\text{R} = \text{CH}_3\{\text{C}_6\text{H}_{10}\}$)

- Ausgewählte Bindungslängen in Å

P(1) – C(11)	1.719 (11)
P(2) – C(11)	1.765 (12)
P(2) – P(3)	2.109 (6)
P(3) – C(10)	1.737 (10)
C(10) – P(1)	1.791 (11)
C(1) – C(2)	1.458 (15)
C(2) – C(3)	1.445 (16)
C(3) – C(4)	1.409 (15)
C(4) – C(5)	1.453 (16)
C(5) – C(1)	1.347 (16)
Fe(1) – In ^{II} _{centr.}	1.719
Fe(1) – P ₃ C _{2centr.}	1.663

- Ausgewählte Bindungswinkel in Grad

C(10) – P(1) – C(11)	97.3 (5)
P(1) – C(11) – P(2)	124.6 (8)
C(11) – P(2) – P(3)	96.9 (4)
P(2) – P(3) – C(10)	100.4 (4)
P(3) – C(10) – P(1)	120.9 (7)
P ₃ C _{2centr.} – Fe(1) – In ^{II} _{centr.}	175.1

- Ebenendefinition und maximale Abweichung aus diesen Ebenen in Å

Ebene	Atome	Maximale Abweichung
E1	C(1) – C(2) – C(3) – C(4) – C(5)	0.0072
E2	C(1) – C(5) – C(6) – C(7) – C(8) – C(9)	0.0167
E3	P(1) – P(2) – P(3) – C(10) – C(11)	0.0750

- Winkel zwischen den besten Ebenen in Grad

Ebenen	E1/E2	E2/E3	E1/E3
Winkel	8.0	11.6	5.9

3.7.3.3 Dritte Säulenfraktion: $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_4(\text{CR})\})]$ (**29**)

3.7.3.3.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Das Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum liefert einen gelbbraunen, öligen Feststoff, der in unpolaren Solventien wie Hexan gut und in Toluol und Dichlormethan sehr gut löslich ist. Verbindung **29** läßt sich unter Schutzgas mehrere Wochen ohne sichtbare Zeichen der Zersetzung aufbewahren und kann für kurze Zeit dem Luftsauerstoff problemlos ausgesetzt werden.

Im IR-Spektrum einer Toluollösung von **29** werden keine Signale im typischen Absorptionsbereich koordinierter Carbonylliganden detektiert.

3.7.3.3.2 NMR-Spektroskopie

Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist neben einer geringen Verunreinigung an Verbindung **28**, die bisher nie ganz sauber abgetrennt werden konnte, zwei Signalgruppen in einem Integralverhältnis von 1:1 bei $\delta = 120.1$ ppm und bei $\delta = 76.2$ ppm auf. Jede dieser Signalgruppen besteht aus zehn Linien, die sowohl zum Zentrum des Spektrums als auch bezüglich ihrer jeweiligen chemischen Verschiebung (Signalmittelpunkt) symmetrisch angeordnet sind (siehe *Abbildung 3.30*).

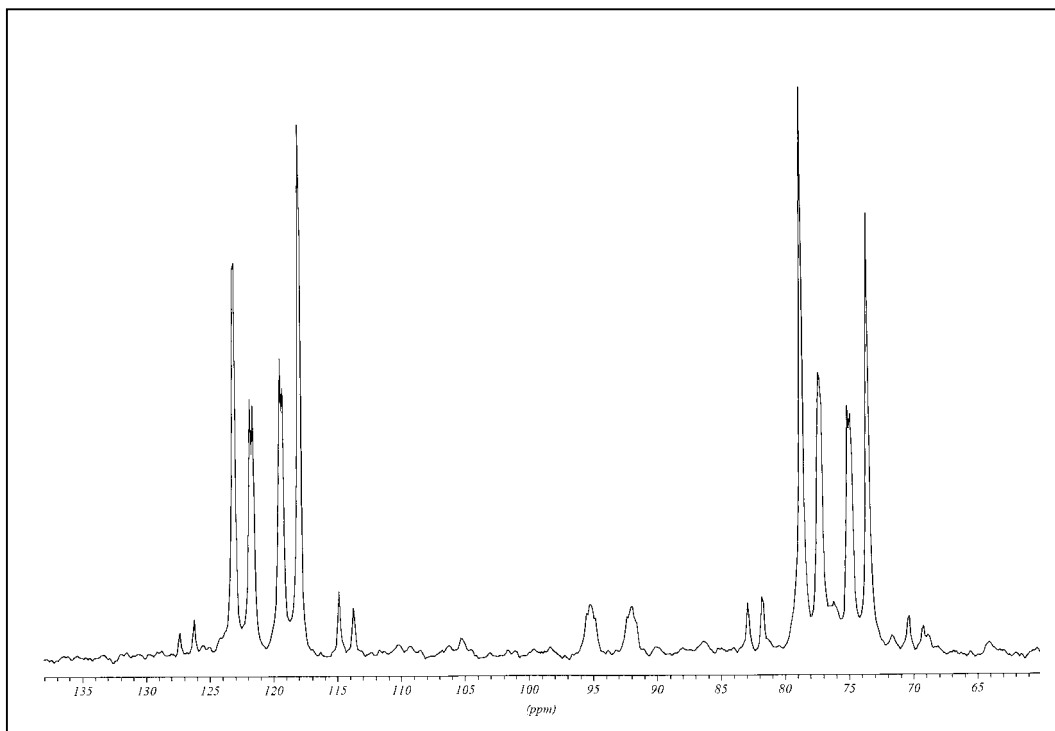


Abb. 3.30: NMR-Spektrum von $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_4(\text{CR})\})]$ (**29**) ($\text{R} = \text{CH}_3\{\text{C}_6\text{H}_{10}\}$)
 * = Verunreinigung

Ein solches Aufspaltungsmuster, das auf den ersten Blick wie ein dublettiertes Dublett erscheint, ist charakteristisch für ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem mit jeweils zwei chemisch aber nicht magnetisch äquivalenten A- bzw. X-Kernen, da $J_{\text{AX}} \neq J_{\text{AX}'}$ ist. Die Kopplungskonstanten, die sich für dieses System ergeben mit $J_{\text{AA}'} = -72.07$ Hz, $J_{\text{XX}'} = -431.1$ Hz, $J_{\text{AX}} = -395.73$ Hz und $J_{\text{AX}'} = -23.32$ Hz, sind in *Abbildung 3.26* dargestellt.

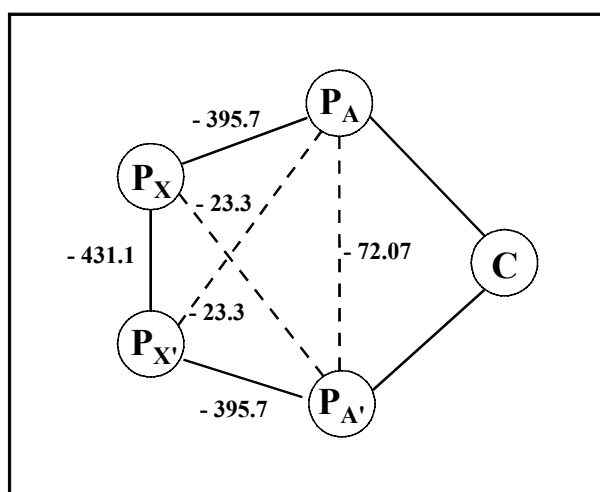


Abb. 3.31: Darstellung der im P_4C -Ligand auftretenden Kopplungskonstanten

Die beiden großen J_{AX} - und J_{XX} -Kopplungen sind auf $^1J_{P,P}$ -Kopplungen zurückzuführen, die in dieser Größenordnung auf P-P-Doppelbindungen hinweisen. Diese Befunde legen den Schluß nahe, daß Verbindung **29** einen ungesättigten P_4C -Heterocyclus mit einem Alkylrest am C-Atom enthält. Die relativ große $^3J_{P,P}$ -Kopplungskonstante von -72.07 Hz unterstreicht die Annahme eines Fünfringes mit P-C-P-Gruppierung noch, man spricht hier auch von einer indirekten $^2J_{PCP}$ -Kopplungskonstante.

3.7.3.3.3 Massenspektrometrie

Das EI-Massenspektrum von Komplex **29** weist den Molekül-Ionenpeak der Zusammensetzung $[In^{115}FeP_4C(C_6H_{10})CH_3]^+$ bei $m/z = 519.9$ amu mit einer relativen Intensität von 42.17 % nach, ein weiterer eindeutiger Beweis für das Auftreten eines 1,2,3,4-Tetraphosphaferrocens. Daneben tritt noch das Fragmentation $[In^{115}FeP_4-2CH_3]^+$ bei $m/z = 375.9$ amu mit einer relativen Intensität von 66.35 % und der Peak für die *tert*-Butylgruppe bei $m/z = 57.1$ amu mit 89.39 % auf. Die restlichen Signale zeigen nur sehr geringe Intensitäten oder konnten nicht zugeordnet werden. Das simulierte Spektrum von Verbindung **29** stimmt mit dem gemessenen überein.

3.7.3.3.4 Strukturvorschlag für Verbindung $[In^{115}Fe(\eta^5-\{P_4(CR)\})]$ (**29**)

Ausgehend von den zuvor diskutierten analytischen Daten kann für Komplex **29** folgender Strukturvorschlag erarbeitet werden:

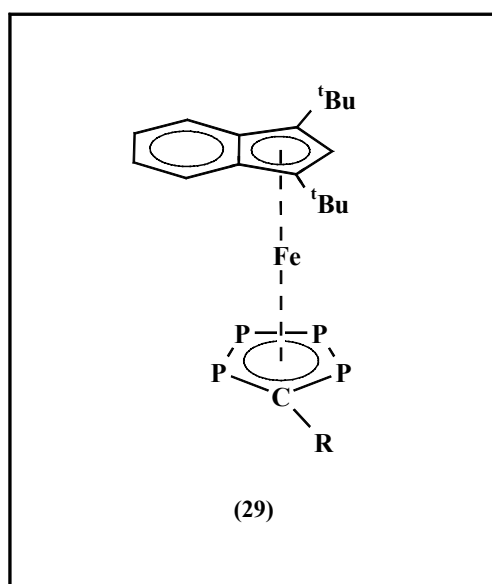
Das charakteristische Aufspaltungsmuster für ein $AA'XX'$ -Spinsystem im Phosphorresonanzspektrum liefert eindeutige Beweise für den heterocyclischen, aromatischen 1,2,3,4-Tetraphospholylliganden, der zusammen mit dem Di-*tert*-butyl-Indenylliganden ein zentrales Eisenatom jeweils η^5 -koordiniert. Sandwichkomplexe mit einem solchen Polyphospholylligand sind nach dem bisherigen Kenntnisstand so gut wie nicht bekannt^[15], nur das $[P_4CH]^-$ -Anion, das bei der Umsetzung von P_4 mit Natrium entsteht, konnte von *Baudler*^[14] 1987 ^{31}P -NMR-spektroskopisch erstmals nachgewiesen werden. Andere Synthesemöglichkeiten wurden seither nicht publiziert. Ein Vergleich der ^{31}P -NMR-Daten von **29**, insbesondere der Kopplungskonstanten, zeigt sehr gute Übereinstimmungen mit den Werten des $[P_4CH]^-$ -Anions.

Tabelle 3.33 ^{31}P -NMR-Vergleichsdaten für Verbindung **29**

$[\text{P}_4\text{CH}]^-$	$[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_4(\text{CR})\})]$
$\delta_{\text{B}} = 355.1 \text{ ppm (dd, 2 P)}$	$\delta_{\text{X}} = 76.2 \text{ ppm (dd, 2 P)}$
$\delta_{\text{A}} = 362.1 \text{ ppm (dd, 2 P)}$	$\delta_{\text{A}} = 120.1 \text{ ppm (dd, 2 P)}$
$^1J_{\text{AB}} = -483.8 \text{ Hz}$	$^1J_{\text{AX}} = -395.7 \text{ Hz}$
$^3J_{\text{AA}'} = -53.3 \text{ Hz}$	$^3J_{\text{AA}'} = -72.03 \text{ Hz}$
$^1J_{\text{BB}'} = -505.4 \text{ Hz}$	$^1J_{\text{XX}'} = -431.1 \text{ Hz}$
$^2J_{\text{AB}'} = -3.6 \text{ Hz}$	$^2J_{\text{AX}'} = -23.32 \text{ Hz}$

Die Hochfeldverschiebung der Signale um ungefähr 250 ppm erklärt sich größtenteils aus der Umwandlung eines Anions in einen neutralen Komplex, während die größere Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der beiden Signalschwerpunkte in Verbindung **29** (ungefähr 44 ppm) wohl dem Alkylsubstituenten am C-Atom mit seinem +I-Effekt zuzuschreiben ist. Alle vier Kopplungskonstanten entsprechen bezüglich der Größenordnung in etwa den von *Baudler* ermittelten Werten für das Anion ^[14].

Der Molekül-Ionenpeak im EI-Massenspektrum von **29** bei $m/z = 519.9 \text{ amu}$ ist ein weiterer Beweis für die Existenz des 1,2,3,4-Tetraphosphaferrocens. Daraus ergibt sich folgende Struktur für Komplex **29**:

**Abb. 3.32:** Strukturvorschlag für Verbindung $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_4\{\text{CR}\})]$ (**29**)

Bisher konnten keine geeigneten Einkristalle für die röntgenographische Strukturaufklärung erhalten werden, da Verbindung **29** nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung nie analysenrein vorlag. Auch mittels der HPLC konnte keine Verbesserung der Trennung erreicht werden.

3.7.3.4 Vierte Fraktion: bisher unbekannte Verbindung **30**

3.7.3.4.1 Eigenschaften und Analytik

Aus der vierten und letzten Fraktion bleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum ein braunschwarzes Öl zurück, das sich in unpolaren Solventien gut und in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Tetrahydrofuran sehr gut löst.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt Signale einer Vielzahl von Substanzen, die säulenchromatographisch nicht weiter aufgetrennt werden können. Auch durch fraktionierende Kristallisation aus n-Pentan oder n-Hexan kann keine Verbesserung der Ergebnisse erzielt werden. Sowohl im kristallinen Rückstand als auch in der Lösung werden noch zahlreiche Signale detektiert, die auf mehr als eine phosphorhaltige Verbindung schließen lassen. Geeignetes Material für ein aussagekräftiges Massenspektrum oder eine Elementaranalyse konnte trotz intensiver Bemühungen nicht erhalten werden.

Das IR-Spektrum zeigt keine terminalen oder verbrückenden Carbonylbanden für Verbindung **30** an, so daß an dieser Stelle auf einen Strukturvorschlag verzichtet werden muß.

3.7.4 Fazit

Die Umsetzungen der P_4 -Butterflykomplexe $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**) mit einem vierfachen Überschuß an Alkin oder Phosphaalkin führt zu einer Vielzahl von Sandwichkomplexen mit jeweils einem η^4 - oder η^5 -koordinierten Heteroatomcyclus und einem carbocyclischen Liganden.

Allen Reaktionen gemeinsam ist der Einbau eines oder mehrerer intakter Alkin- oder Phosphaalkin-Bausteine in das P_4 -Butterflygrundgerüst. Eine Spaltung der $\text{C}\equiv\text{C}$ - bzw. $\text{P}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung wurde bei keiner dieser Reaktionen beobachtet. Die Tetraphosphabicyclobutan-Komplexe **2** fungieren hier als alternative P_n -Quellen. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten so annähernd alle Polyphosphaferrocene erhalten werden. Von großer Bedeutung für das Produktbild ist die Substitution der C-Atome in den Alkinen. Zum einen spielt die

Symmetrie, zum anderen die Donor- oder Akzeptoreigenschaft der Substituenten eine entscheidende Rolle.

Ein weiterer wesentlicher Faktor ist die Stöchiometrie der Edukte. Obwohl es sich bei Alkinen und Phosphaalkinen um reaktive Ausgangsverbindungen handelt, ist die Energiezufuhr in Form von Wärme für diese Reaktionen notwendig. Dadurch tritt jedoch zwangsläufig die thermische Decarbonylierung von **2** zu den kinetisch stabilen Komplexen [$\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{4:4}\text{-P}_4)$] (**10**) und [$\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)$] (**1**) als Konkurrenzreaktion auf. Mit einem großen Überschuß an Alkin oder Phosphaalkin läßt sich diese Reaktion unterdrücken, so daß die Polyphosphaferrocene als Hauptprodukte in teilweise guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden können.

3.8 Umsetzungen mit 1,2,3-Triphosphaferrocenen

3.8.1 Reaktivität von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})]$ (**14b**) gegenüber $[\text{M}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Cr}$)

Die freien Elektronenpaare an den drei benachbarten Phosphoratomen sollten in der Lage sein, weitere Metallfragmente zu komplexieren, so daß der Triphospholy-Ligand sowohl η^5 - als auch η^1 -Koordination aufweist.

Dazu wird $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Cr}$) in ausreichend THF gelöst und etwa 45 min bei Raumtemperatur in einer wassergekühlten Tauchlampenapparatur bestrahlt. Die anfangs farblose Lösung zeigt schon nach wenigen Minuten eine intensive Gelbfärbung, die auf den entstandenen $[\text{M}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$ -Komplex zurückzuführen ist.

Diese frisch bereitete Lösung wird in einem 3-4 fachen molaren Überschuß direkt zum 1,2,3-Triphosphaferrocen $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})]$ (**14b**) gegeben und bei Raumtemperatur 16 Stunden gerührt. Eine langsame Farbänderung von gelbgrün nach gelbbraun kann in dieser Zeit beobachtet werden. Das Lösungsmittel wird anschließend am Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen. Das Phosphorresonanzspektrum zeigt drei neue Signalgruppen bei etwas höherem Feld als die Eduktpeaks. Der Rückstand wird deshalb säulenchromatographisch an Kieselgel bei tiefen Temperaturen aufgearbeitet.

Mit dem Eluens Petrolether/Toluol in einem 20:1-Gemisch erhält man zunächst einen gelben Vorlauf an nicht umgesetztem $[\text{M}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$, aus dem beim Entfernen des Lösungsmittels weiße Kristalle von $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ausfallen. Eine Erhöhung der Polarität auf PE/Toluol = 5:1 bzw. auf 1:1 bei der Umsetzung mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$ liefert die erste Fraktion als orangerote Lösung. Reines Toluol führt zu einer rotbraunen Fraktion, die aus einem Gemisch phosphorfreier Verbindungen und einer Verunreinigung aus der ersten Fraktion besteht.

3.8.1.1 Zweite Säulenfraktion: $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})\{\text{M}(\text{CO})_5\}_2]$ (**31,32**) ($\text{M} = \text{W}, \text{Cr}$)

3.8.1.1.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Sowohl Verbindung **31** als auch das Chrom-Derivat **32** fallen nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum als orangeroter, lackartiger Feststoff an. Sie sind in pola-

ren Lösungsmitteln wie n-Hexan und n-Pentan nur mäßig löslich. Mit steigender Polarität der Solventien nimmt ihre Löslichkeit deutlich zu. Gegenüber Luftsauerstoff und Wasser ist die Empfindlichkeit von **31** und **32** herabgesetzt, so dass sie problemlos über Monate unter Schutzgas gelagert und ohne sichtbare Zeichen der Zersetzung kurzzeitig an Luft gehandhabt werden können.

Die IR-Spektren der Toluollösungen von **31** und **32** weisen die charakteristischen Banden für die CO-Gruppen der komplexierten Metallcarbonyl-Fragmente auf. Sie liegen erwartungsgemäß im Bereich terminal koordinierter CO-Liganden zwischen 1935 und 2080 cm^{-1} . Beide Komplexe liefern je zwei etwas breitere Signale bei der kleineren Wellenzahl und zwei scharfe kleinere Banden im Bereich um die 2070 cm^{-1} .

Tabelle 3.34 Vergleich der Absorptionsbanden im IR-Spektrum für die Carbonylliganden substituierter Eisenkomplexe vom Typ $[\text{In}^n\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{Ph}_2)\})\{\text{M}(\text{CO})_5\}_2]$

M = W (31)	M = Cr (32)
1937.63 (s)	1938.81 (s)
1957.75 (s)	1959.91 (s)
2069.97 (m)	2062.41 (m)
2078.46 (m)	2071.82 (m)

3.8.1.1.2 NMR-Spektroskopie

Das Protonenresonanzspektrum zeigt deutlich die beiden charakteristischen Singulettts der zwei *tert*-Butylgruppen des In^n -Liganden, die auf eine unsymmetrische Umgebung schließen lassen. Im Bereich der aromatischen Ringprotonen beobachtet man zahlreiche Multipletts für die beiden Phenylgruppen am Heterocyclus.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **31** treten drei Signale – zwei Dubletts und ein *pseudo*-Triplet – bei $\delta = 42.2$ ppm, $\delta = 1.9$ ppm und $\delta = -59.2$ ppm auf. Sie wechselwirken miteinander über eine $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante von -430.84 Hz und -412.89 Hz. Dieses Aufspaltungsmuster weist auf das Vorliegen einer P_3 -Kette in Komplex **31** hin. Die großen Kopplungskonstanten setzen außerdem Mehrfachbindungen zwischen den P-Atomen voraus.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von Komplex **32** dagegen findet man ein dublettirtes Dublett bei $\delta = 99.3$ ppm und zwei ineinander geschobenen Dubletts bei $\delta = 5.6$ ppm und $\delta = 4.9$ ppm, die ein Integrationsverhältnis von 1:2 aufweisen. Die Kopplungskonstanten der Signale liegen bei

-225.07 Hz bzw. -218.63 Hz. Bei Verbindung **31** treten nur an zwei der drei Signale Wolframsatelliten auf, die auf eine P- $\{W(CO)_5\}$ -Fragment-Bindung hinweisen und eine $^1J_{P,W}$ -Kopplungskonstante von 173.59 Hz besitzen.

Tabelle 3.35 NMR-spektroskopische Daten von $[In''Fe(\eta^5-\{P_3(C_2Ph_2)\})\{M(CO)_5\}_2]$ (**31,32**) (M = W, Cr), C_6D_6 , 293 K, 400.14 MHz, δ [ppm]

$[In''Fe(\eta^5-\{P_3(C_2Ph_2)\})\{W(CO)_5\}_2]$ (31)		$[In''Fe(\eta^5-\{P_3(C_2Ph_2)\})\{Cr(CO)_5\}_2]$ (32)	
$\delta_A = 42.2$ (d, 1P)	$^1J_{P,P} = -430.84$ Hz	$\delta_A = 99.3$ (dd, 1P)	$^1J_{P,P} = -255.07$ Hz
$\delta_M = 1.9$ (d, 1P)	$^1J_{P,P} = -412.89$ Hz		-218.63 Hz
	$^1J_{P,W} = 173.59$ Hz	$\delta_M = 5.6$ (d, 1P)	$^1J_{P,P} = -255.07$ Hz
$\delta_X = -59.2$ (pt, 1P)	$^1J_{P,P} = -430.84$ Hz	$\delta_N = 4.9$ (d, 1P)	$^1J_{P,P} = -218.63$ Hz
	- 412.89 Hz		
	$^1J_{P,W} = 173.59$ Hz		
1.33 (s, 9H)	C(<u>CH</u> ₃)	1.32 (s, 9H)	C(<u>CH</u> ₃)
1.84 (s, 9H)	C(<u>CH</u> ₃)	1.81 (s, 9H)	C(<u>CH</u> ₃)
4.55 (s, 1H)	arom. H am Fünfring	4.69 (s, 1H)	arom. H am Fünfring
6.19 (m, 1H)	arom. H am Sechsring	6.18 (m, 1H)	arom. H am Sechsring
6.43 (m, 1H)	arom. H am Sechsring	6.45 (m, 1H)	arom. H am Sechsring
6.85 (m, 10H)	Ph-Rest	6.84 (m, 11H)	arom. H am Sechsring, Ph-Rest
7.55 (d, 1H)	arom. H am Sechsring	7.81 (d, 1H)	arom. H am Sechsring
7.82 (d, 1H)	arom. H am Sechsring		

Im Vergleich zum Edukt hat sich die Symmetrie des Komplexes verändert, da durch die Komplexierung nicht mehr alle drei Phosphorkerne chemisch und magnetisch äquivalent sind. Die Anzahl der Signale erhöht sich daher um eins. Dies läßt den Schluß zu, daß nicht alle drei Phosphoratome komplexiert wurden. Eine symmetrische Anlagerung der $[M(CO)_5]$ -Fragmente an den beiden äußeren Phosphoratomen der P_3 -Kette scheidet aufgrund der Ergebnisse der Protonenresonanzspektroskopie ebenfalls aus, da diese auf eine unsymmetrische Umgebung hinweist. Selbst mit dem kleineren Metallzentrum Chrom ist es nicht möglich, alle drei Phosphoratome zu komplexieren. Die spektroskopischen Daten lassen sich so interpretieren, daß vermutlich zwei nebeneinander angeordnete Phosphorkerne komplexiert werden.

3.8.1.1.3 Massenspektrometrie

Nur Verbindung **32** liefert ein aufschlußreiches EI-Massenspektrum. Der erwartete Molekül-Ionenpeak bei $m/z = 940.8$ amu wurde zwar nicht beobachtet, dafür aber zwei Fragment-Ionen der Zusammensetzung $[M-2Cr(CO)_5]^+$ und $[In''FeP_3]^+$. Weitere aussagekräftige Fragment-Ionen sind in der folgenden *Tabelle 3.36* zusammengefaßt.

Tabelle 3.36 Ausgewählte Fragmente aus dem EI-Massenspektrum von $[In''Fe(\eta^5-P_3(CPh)_2)\{Cr(CO)_5\}_2]$ (**32**), 70eV, AT = 140°C, QT = 150°C

Fragment	m/z [amu]	rel. Intensität [%]
$[M-Cr(CO)_5, -5CO]^+$	605.7	4.69
$[M-2Cr(CO)_5]^+$	553.8	22.38
$[M-2Cr(CO)_5, -CH_3]^+$	538.7	4.35
$[In''FeP_3]^+$	375.8	4.40
$[In''Fe]^+$	280.0	5.03
$[In'']^+$	228.1	18.49
$[In']^+$	172.1	21.30
$[C_4H_9]^+$	57.1	100

3.8.1.1.4 Röntgenstrukturanalyse von $[In''Fe(\eta^5-P_3(CPh)_2)\{M(CO)_5\}_2]$ (**31**, **32**)

Für beide Komplexe konnten die zur röntgenographischen Strukturbestimmung geeigneten Einkristalle durch Abdiffusion des Lösungsmittels aus einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden. Zuvor mußten störende Schwebepartikel mittels Filtration über einer D3-Fritte abgetrennt werden. Nachfolgende Abbildungen zeigen die Molekülstruktur von **31** und **32** im Kristall. Die zentrale Baueinheit wurde zur besseren Übersicht nummeriert, so daß ausgewählte Strukturparameter in der folgenden *Tabelle 3.37* einander gegenübergestellt werden konnten. Alle übrigen Daten befinden sich im *Anhang*.

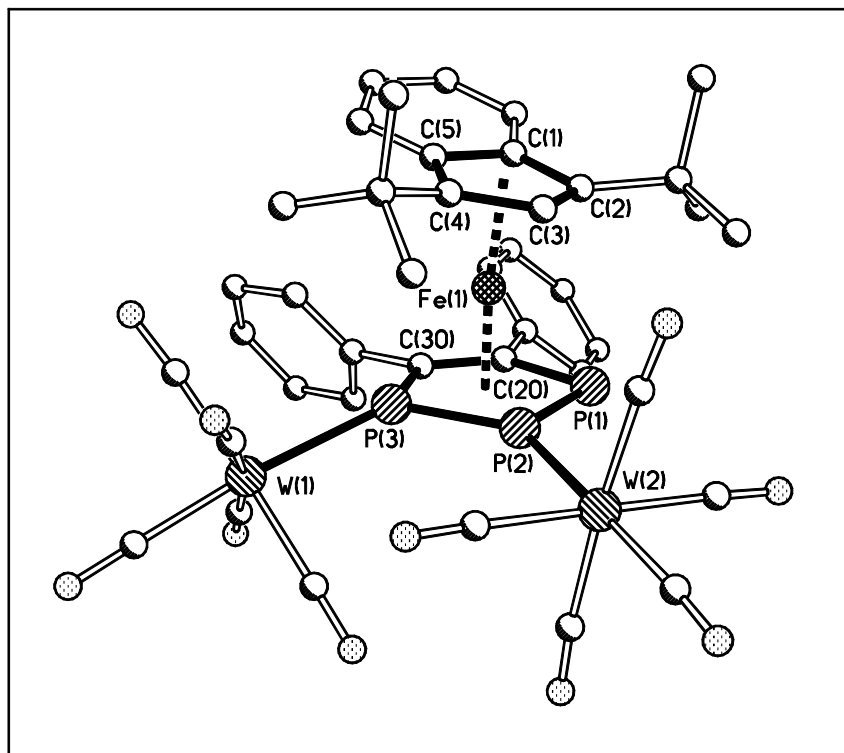


Abb. 3.33: Molekülstruktur von Verbindung **31** im Kristall

Die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **31** und **32** zeigt jeweils ein leicht gewinkeltes Sandwichmolekül, deren η^5 -koordinierte In^{II} - und 1,2,3-Triphospholylliganden nahezu parallel zueinander angeordnet sind (8.7° bzw. 8.3°) und mit dem zentralen Eisenatom einen Winkel von 174.4° bzw. 174.0° einschließen. Die beiden Fünfringe richten sich im Fall des Wolframhexacarbonyl-Derivates **31** so aus, daß aufgrund der unterschiedlichen Ringgrößen ein Teil der Atome zur Deckung kommen oder zumindest fast ekliptisch zueinander stehen. Im Chrom-Derivat **32** dagegen haben die Atome der beiden Pentacyclen eine nahezu exakt gestaffelte Anordnung. In beiden Komplexen wird auf diese Art versucht, die sperrigen ÜM -Fragmente $\{\text{M}(\text{CO})_5\}$ und die *tert*-Butylgruppen am carbocyclischen Liganden auf Lücke anzuordnen. Dadurch werden die beiden Phenylreste am Alkin-Baustein unterhalb des Sechsrings des In^{II} -Systems positioniert. Der Sechsring weicht aus, indem er um 8.2° bzw. 8.1° nach oben weg klappt und die Phenylringe eine Art Schaufelradkonformation schräg zur Ringebene einnehmen. Dies scheint die sterisch günstigste Anordnung der räumlich aufwändigen Liganden zu sein.

Im Gegensatz zum 1,2,4-Triphosphaferrocen, das nur an einem der drei möglichen Phosphor-Atome komplexiert wird ^[15], gehen im 1,2,3-Triphosphaferrocen zwei der drei P-Atome eine η^1 -Koordination zum $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragment ein. Im Wolfram-Derivat **31** beträgt die Bindungs-

länge erwartungsgemäß 2.53 Å bzw. 2.51 Å und entspricht damit dem P-W-Bindungsabstand im komplexierten 1,2,4-Triphospholyl-Komplex ^[77,80]. Die Abstände zwischen Chrom und Phosphor sind etwas kürzer und liegen bei 2.40 Å und 2.38 Å.

Der Einfluß der beiden ÜM-Fragmente auf die Bindungslängen und -winkel innerhalb des Heterocyclus im Vergleich zum unkoordinierten System ist kaum feststellbar. Auch die Deckabstände liegen im erwarteten Bereich bei 1.76 Å /1.66 Å und 1.76 Å /1.68 Å im Vergleich zum unkoordinierten System mit 1.73 Å /1.63 Å. Die M(CO)₅-Fragmente schieben die Decks nur wenig auseinander (~ 0.03 Å).

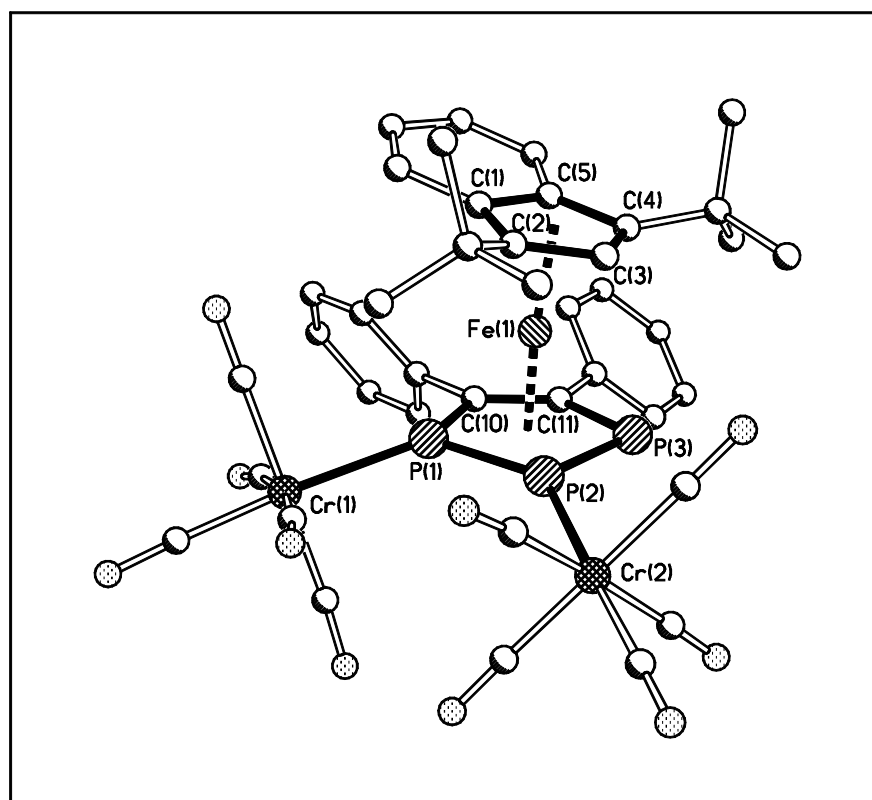


Abb. 3.34: Molekülstruktur von Verbindung **32** im Kristall

Auch die Unterschiede zwischen dem W(CO)₅- und dem Cr(CO)₅-komplexierten 1,2,3-Triphospholylliganden sind nur minimal, wie *Tabelle 3.37* zeigt. Die 1,2,3-Triphospholylliganden weichen 0.0061 Å bzw. 0.0180 Å von der Planarität ab. P-P-, P-C- und C-C-Bindungslängen weisen jeweils auf Mehrfachbindungsanteile in den Ringsystemen hin.

Eine vollständige Komplexierung an allen drei P-Atomen war bis jetzt nicht möglich und ist voraussichtlich auf die sterische Hinderung zwischen den ÜM-Fragmenten, den Alkylresten an C(1) und C(2) und dem *tert*-Butyl-substituierten Indenylliganden zurückzuführen.

Tabelle 3.37 Ausgewählte Strukturdaten von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3(\text{C}_2\text{Ph}_2))\{\text{M}(\text{CO})_5\}_2]$ (**31,32**)
(M = W, Cr)

- Ausgewählte Bindungslängen in Å

$[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3(\text{C}_2\text{Ph}_2))\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (31)		$[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3(\text{C}_2\text{Ph}_2))\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ (32)	
P(1) – P(2)	2.110 (4)	P(1) – P(2)	2.1028 (15)
P(2) – P(3)	2.116 (4)	P(2) – P(3)	2.1080 (15)
P(1) – C(20)	1.772 (10)	P(1) – C(10)	1.763 (4)
P(3) – C(30)	1.770 (9)	P(3) – C(11)	1.771 (4)
P(3) – W(1)	2.525 (3)	P(1) – Cr(1)	2.3987 (13)
P(2) – W(2)	2.508 (2)	P(2) – Cr(2)	2.3780 (4)
C(20) – C(30)	1.406 (14)	C(10) – C(11)	1.410 (5)
Fe(1) – P ₃ C ₂ centr.	1.657	Fe(1) – P ₃ C ₂ centr.	1.678
Fe(1) – C(1)-C(5) _{centr.}	1.755	Fe(1) – C(1)-C(5) _{centr.}	1.763

- Ausgewählte Bindungswinkel in Grad

$[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3(\text{C}_2\text{Ph}_2))\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (31)		$[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3(\text{C}_2\text{Ph}_2))\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ (32)	
In ^{centr.} – Fe(1) – P ₃ C ₂ centr.	174.4	In ^{centr.} – Fe(1) – P ₃ C ₂ centr.	174.0
P(1) – P(2) – P(3)	100.92 (14)	P(1) – P(2) – P(3)	99.71 (4)
C(20) – P(1) – P(2)	97.80 (3)	C(12) – P(3) – P(2)	98.95 (10)
P(3) – C(30) – C(20)	121.12 (7)	P(3) – C(12) – C(11)	121.4 (2)
C(30) – C(20) – P(1)	122.06 (7)	C(12) – C(11) – P(1)	120.8 (2)
C(30) – P(3) – P(2)	98.24 (4)	C(11) – P(1) – P(2)	99.06 (10)
P(1) – P(2) – W(2)	120.67 (15)	P(1) – P(2) – Cr(2)	137.96 (6)
P(3) – P(2) – W(2)	137.78 (14)	P(3) – P(2) – Cr(2)	119.50 (6)
P(2) – P(3) – W(1)	130.07 (12)	P(2) – P(1) – Cr(1)	129.12 (6)
C(30) – P(3) – W(1)	126.00 (3)	C(10) – P(1) – Cr(1)	127.70 (14)

- Ebenendefinition und maximale Abweichung aus diesen Ebenen in Å für das Wolfram-Derivat **31**

Ebene	Atome	Maximale Abweichung
E1	C(1) – C(2) – C(3) – C(4) – C(5)	0.0131
E2	C(1) – C(5) – C(6) – C(7) – C(8) – C(9)	0.0073
E3	P(1) – P(2) – P(3) – C(20) – C(30)	0.0078
E4	C(31) – C(32) – C(33) – C(34) – C(35) – C(36)	0.0069
E5	C(21) – C(22) – C(23) – C(24) – C(25) – C(26)	0.0063

- Ebenendefinition und maximale Abweichung aus diesen Ebenen in Å für das Chrom-Derivat **32**

Ebene	Atome	Maximale Abweichung
E1	(C1) – C(2) – C(3) – C(4) – C(5)	0.0049
E2	C(1) – C(5) – C(6) – C(7) – C(8) – C(9)	0.0099
E3	P(1) – P(2) – P(3) – C(10) – C(11)	0.0180
E4	C(41) – C(42) – C(43) – C(44) – C(45) – C(46)	0.0045
E5	C(51) – C(52) – C(53) – C(54) – C(55) – C(56)	0.0030

- Winkel zwischen den besten Ebenen in Grad

Ebenen	E1/E2	E1/E3	E2/E3	E4/E5
Winkel W-Derivat 31	8.2	8.7	15.8	52.0
Winkel Cr-Derivat 32	8.1	8.3	15.7	53.2

3.8.2 Orientierende Versuche zur Reaktivität von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})]$ (**14b**) gegenüber Kalium und Schwefel

Der Sandwichkomplex **14b** sollte mit Kalium reduktiv zum metallierten Triphosphacyclopentadienid-Anion $[\text{P}_3\text{C}_2\text{Ph}_2]^-$ gespalten werden, um weitere Aufstockungsexperimente und Verwendungsmöglichkeiten als Ligandsystem untersuchen zu können.

Dazu wird ein sechs- bis achtfacher Überschuß an Kalium fein geschnitten und zu der Lösung von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})]$ (**14b**) in Toluol gegeben. Die orangerote Reaktionslösung wird zum Reflux des Lösungsmittels erhitzt, wo sich schon nach 30 Minuten eine deutliche Farbänderung nach dunkelrot zeigt. Nach weiteren 60 Minuten wird die Reaktion beendet, das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt und der graue Rückstand ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Zuvor muß jedoch nicht umgesetztes Kalium abgetrennt werden, indem der Feststoff in Tetrahydrofuran gelöst und über eine kleine D3-Fritte gegeben wird. In unpolaren Lösungsmitteln wie n-Pentan und n-Hexan ist der graue Rückstand vollkommen unlöslich, ebenso in Diethylether und Toluol.

Das ^{31}P -NMR-Rohlösungsspektrum zeigt nur ein sehr breites Signal bei $\delta = 12.4$ ppm, während im Protonenresonanzspektrum der Ligand nicht mehr nachgewiesen werden kann. Auch im Bereich aromatischer Protonen werden keine Signale für die beiden Phenylgruppen am Alkin-Baustein detektiert. Zahlreiche Kristallisationsansätze mit unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen lieferten keine Ergebnisse, so dass aufgrund der fehlenden Analytik von der Zerstörung von Verbindung **14b** ausgegangen werden muß. Es ist möglich, daß phosphorhaltige Abbauprodukte entstanden sind, für die jedoch keine Strukturen ermittelt werden konnten.

Zahlreiche interessante Übergangsmetallkomplexe mit $\text{P}=\text{X}$ -Liganden ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) sind bei der Oxidation von Cobaltkomplexen mit Elementen der 16. Gruppe vor wenigen Jahren in unserem Arbeitskreis synthetisiert worden ^[82].

Es wurde versucht, eines der drei benachbarten Phosphoratome des 1,2,3-Triphosphaferrocens **14b** mit einem der oben genannten Chalkogene zu oxidieren. Zunächst wurde dazu bei Raumtemperatur ein drei- bis vierfacher Überschuß an Schwefel zu der gelbgrünen Lösung von **14b** in Toluol gegeben und 16 Stunden gerührt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt bis dahin jedoch nur die beiden Signale des nicht umgesetzten Eduktes.

Danach wird der Reaktionsansatz bis zum Reflux des Lösungsmittels erhitzt und weitere 20 Stunden bei 110°C gerührt. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle liefert mehrere Signalsätze, die auf neu entstandene Phosphor-ÜM-Komplexe hinweisen. Durch säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel erhält man nur eine einzige gelbe Fraktion, die im Phosphorresonanzspektrum völlig andere, unübersichtliche Signalsätze aufweist. Dieses Produktgemisch konnte auch mittels fraktionierender Kristallisation nicht weiter aufgetrennt werden. Eine Charakterisierung scheint daher unmöglich, zumal die Ergebnisse bei der Wiederholung des Experimentes nicht immer reproduzierbar waren. Es ist davon auszugehen,

daß sich Verbindung **14b** der Oxidation mit Schwefel durch unspezifische Zersetzung entzieht.

3.8.3 Orientierende Versuche zur Reaktivität von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})]$ (**14b**) gegenüber (Phospha)-Alkinen und Methyljodid

Nixon und *Mathey* beschreiben in ihrem Buch „Phosphorus: The Carbon Copy“^[15] zahlreiche weitere Reaktionsmöglichkeiten an den beiden benachbarten Phosphoratomen im Heteroatomcyclus des 1,2,4-Triphospholyrings. Basierend auf diesen Ergebnissen stellt sich die Frage, in wie weit 1,2,3-Triphosphaferrocene in der Lage sind, solche Reaktionen einzugehen.

Leider hat sich Verbindung **14b** als vollkommen inert gegenüber den reaktiven Dreifachbindungssystemen Tolan und dem Phosphaalkin **26** sowie dem bewährten Alkylierungsreagenz Methyljodid erwiesen. Alle Reaktionen wurden in Toluol unter Reflux mit Reaktionszeiten zwischen 18 und 54 Stunden durchgeführt. Auch die stöchiometrischen Verhältnisse wurden variiert, wobei die Reaktionspartner von **14b** immer im Überschuß (2- bis 6-fach) vorlagen. Das Methyljodid wurde bei 5 °C zugegeben und für weitere zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel zum Rückfluss erhitzt wurde. Den Reaktionen gemeinsam ist die ³¹P-NMR-spektroskopische Kontrollmessung, die in allen Fällen nur das charakteristisch Dublett-Triplett-Aufspaltungsmuster des $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})]$ (**14b**) wiedergibt. Damit konnte bisher nur die Thermolysebeständigkeit von Verbindung **14b** in Toluol nachgewiesen werden.

3.9 Umsetzungen mit Monophosphaferrocenen

Der erste Sandwichkomplex mit einem Monophospholylliganden wurde bereits 1976 von *Mathey* gefunden^[16]. Neben einer η^5 -Koordination des Heterocyclus an zahlreiche Übergangsmetallatome ist eine η^1 -Koordination am Phosphoratom möglich. Insbesondere Übergangsmetallcarbonyl-Fragmente sind dazu in der Lage^[21,83]. Theoretische Untersuchungen haben ergeben, dass das P-Atom keinen nucleophilen Charakter besitzt, da das lone-pair kein Grenzorbital besetzt. Dadurch ist die Reaktivität an dieser Stelle herabgesetzt.

Die im Folgenden beschriebenen Experimente bestätigen im wesentlichen diese Vorhersage.

3.9.1 Reaktivität von $[\text{In}''\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (**17b**) gegenüber $[\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$

Frisch vorbereitetes $[\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$ wird bei Raumtemperatur zu Verbindung **17b** gegeben und 16 Stunden gerührt. Die Farbe der Reaktionslösung wechselt in dieser Zeit von gelborange nach braungelb. Das ^{31}P -NMR-Rohlösungsspektrum weist zwei Signale auf, die gegenüber dem Edukt tieffeldverschoben sind. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum wird der braune Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufgearbeitet. Mit einem Petrolether/Toluol = 5:1-Gemisch erhält man eine orangegelbe Lösung, die beide Signale aus der Rohlösung enthält. Eine zweite Fraktion kann mit einem Petrolether/Toluol-Gemisch im Verhältnis 1:1 als orangefarbene Lösung eluiert werden. Sie weist zahlreiche Signale im Phosphorresonanzspektrum auf, die auf ein Produktgemisch schließen lassen, das nicht mehr weiter aufgetrennt werden konnte.

3.9.1.1 Erste Säulenfraktion: $[\text{In}''\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ (**33**)

3.9.1.1.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum bleibt Verbindung **33** als orangefarbener, lackartiger Feststoff zurück. Die Löslichkeit in unpolaren Solventien wie n-Pentan und n-Hexan ist gut und nimmt mit steigender Polarität des Lösungsmittels deutlich zu. Gegenüber Luftsauerstoff ist **33** relativ stabil und kann problemlos für einige Minuten an Luft gehandhabt werden, ohne dass Zersetzung eintritt. Unter Schutzgas ist dieser Übergangsmetall-Komplex nahezu unbegrenzt lagerbar.

Das IR-Spektrum einer Toluollösung von **33** zeigt die erwarteten Signale für die terminalen CO-Gruppen im Übergangsmetallfragment $\text{W}(\text{CO})_5$. Dazu gehört eine scharfe Bande bei $\bar{\nu} = 2074\text{ cm}^{-1}$ und ein breites Signal bei $\bar{\nu} = 1946\text{ cm}^{-1}$.

3.9.1.1.2 NMR-Spektroskopie

Das Protonenresonanzspektrum von **33** zeigt drei Singulets bei $\delta = 1.49\text{ ppm}$, $\delta = 1.27\text{ ppm}$ und $\delta = 1.25\text{ ppm}$, die in einem Integralverhältnis von 18:9:9 zueinander stehen. Da das Edukt schon als Isomeren-Gemisch eingesetzt wurde, erhält man auch im ^1H -NMR-Spektrum die

Signalsätze für zwei neue strukturisomere Produkte, die einmal symmetrisch und einmal unsymmetrisch angeordnete Substituenten besitzen. Die drei Peaks für die *tert*-Butylgruppen am Inden rechtfertigen diese Schlußfolgerung. Zwei weitere Singulets bei $\delta = 3.44$ ppm und $\delta = 3.59$ ppm weisen jeweils nur ein Proton nach. Das Dublett bei $\delta = 4.29$ ppm ist auf eine Phosphor-Wasserstoff-Wechselwirkung zurückzuführen, die ${}^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante beträgt 31.67 Hz und findet sich im gekoppelten Phosphorresonanzspektrum wieder. Ein weiteres Dublett bei $\delta = 5.39$ ppm ist auf eine ${}^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 13.4 Hz zurückzuführen. Der Aromatenbereich ist durch zahlreiche Multipletts gekennzeichnet, die den vier Phenylresten und den aromatischen Protonen der beiden In"-Ligandsysteme zugeordnet werden. Im ${}^{31}\text{P}\{-{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden zwei Singulets bei $\delta = -34.9$ ppm und $\delta = -40.2$ ppm detektiert, die jeweils von Wolframsatelliten mit einer ${}^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante von 127.54 Hz umgeben sind. Im gekoppelten Phosphorresonanzspektrum spaltet das Singulett bei tieferem Feld zu einem Dublett mit einer ${}^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 31.67 Hz auf. Die beiden Signale stehen in einem Integralverhältnis von nahezu 2:1 zueinander. Ein Vergleich mit den Edukt-Peaks zeigt lediglich einen Tieffeldshift der beiden Signale von 30 ppm.

3.9.1.1.3 Massenspektrometrie

Mit einer Intensität von 9.13 % tritt bei $m/z = 841.5$ amu ein Molekülion der Zusammensetzung $[\text{In}^{\text{II}}\text{FePC}_4\text{Ph}_2\text{H}_2\text{W}(\text{CO})_5]^+$ auf. Durch Abspaltung der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe erhält man das Fragmentation bei $m/z = 517.9$ amu, das zugleich den Basispeak des EI-Massenspektrums darstellt. Weitere interessante Fragmentationen sind in der nachstehenden *Tabelle 3.38* zusammengefasst.

Tabelle 3.38 Ausgewählte Fragmente aus dem EI-Massenspektrum von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{C}_2\text{PhH}\}_2)\{\text{W}(\text{CO})_5\})]$ (**33**), 70eV, AT = 140°C, QT = 220°C

Fragment	m/z [amu]	rel. Intensität [%]
$[\text{In}^{\text{II}}\text{FePC}_4\text{Ph}_2\text{H}_2\text{W}(\text{CO})_5]^+$	841.5	9.13
$[\text{In}^{\text{II}}\text{FePC}_4\text{Ph}_2\text{H}_2\text{W}]^+$	701.7	11.13
$[\text{In}^{\text{II}}\text{FePC}_4\text{Ph}_2\text{H}_2]^+$	517.9	100.00
$[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5, -\text{CH}_3]^+$	502.9	72.68
$[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5, -\text{CH}_3, -\text{C}_4\text{H}_9]^+$	445.8	25.73
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57.0	5.89

3.9.1.1.4 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}(\text{C}_2\text{PhH})_2)\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ (**33**)

Einen geeigneten Einkristall für die röntgenographische Strukturbestimmung von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}(\text{C}_2\text{PhH})_2)\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ (**33**) liefert die Abdiffusion des Lösungsmittels aus einer gesättigten Hexanlösung. Zuvor wurden aus dieser Schwebepartikel durch Filtration über eine D3-Fritte entfernt.

In *Abbildung 3.35* ist die Struktur von Verbindung **33** im Kristall dargestellt. Die zentrale Baueinheit wurde zum besseren Verständnis der anschließenden Diskussion nummeriert. Interessante Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 3.39* aufgelistet, die übrigen Strukturparameter und technischen Daten können im Anhang nachgelesen werden.

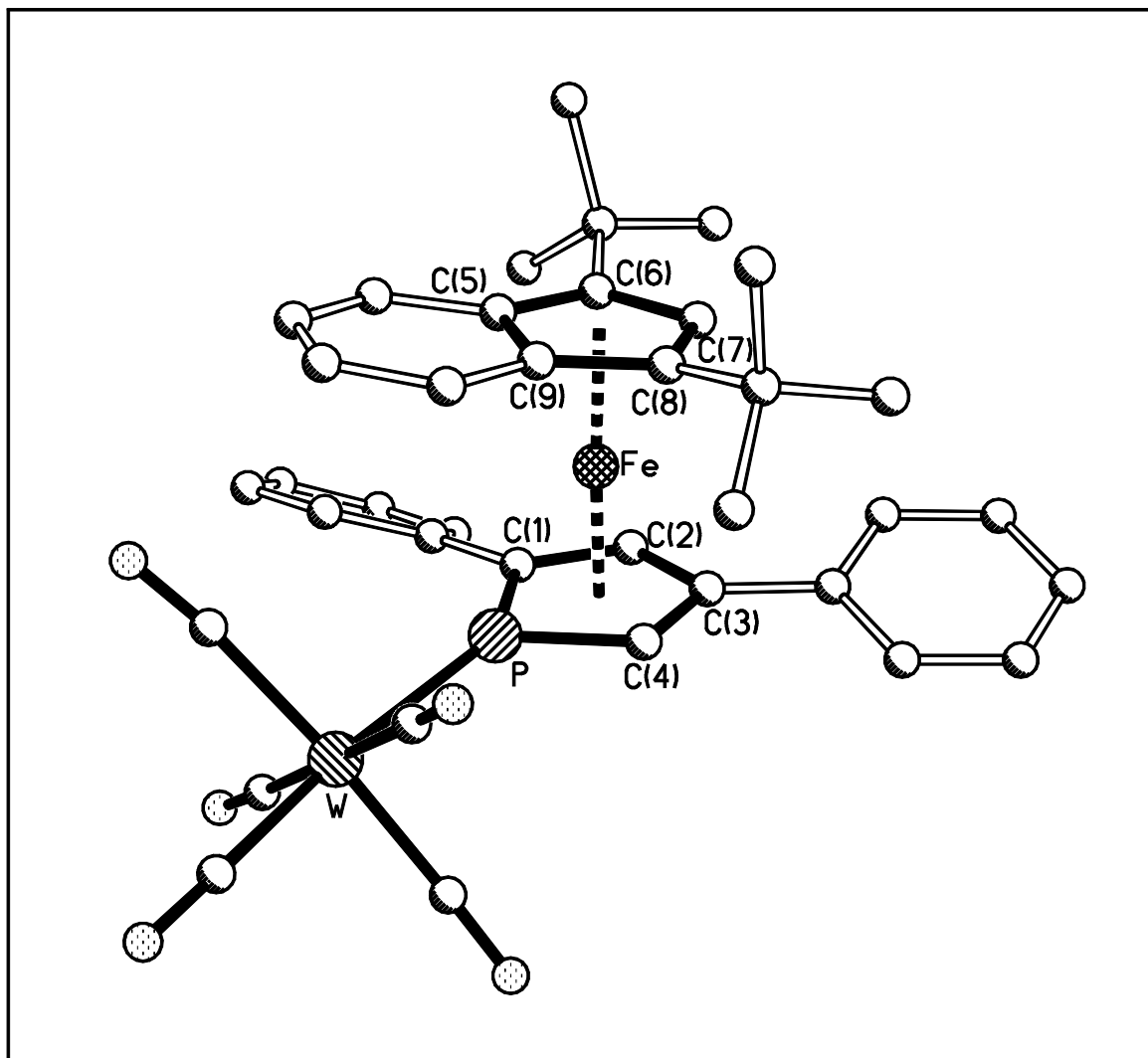


Abb.: 3.32 Molekülstruktur von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}(\text{C}_2\text{PhH})_2)\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ (**33**) im Kristall

Die Röntgenstrukturanalyse von **33** zeigt einen leicht gewinkelten Sandwichkomplex mit je einem Di-*tert*-butyl-Indenyl- und einem Monophospholyldeck, die nur 5.5° von einer parallelen Anordnung abweichen. Das Phosphoratom im Heteroatomcyclus wird von einem $W(CO)_5$ -Fragment η^1 -koordiniert. Diese zusätzliche Koordination nimmt Einfluß auf die Lage des Phosphoratoms im Monophospholylliganden. Im nicht koordinierten Edukt ist der Fünfring nicht genau planar, da das P-Atom aus der Ebene, die von den vier Kohlenstoffatomen aufgespannt wird, um bis zu 0.041 \AA herausragt ^[66,67]. Daraus ergibt sich im $[Cp^mFe(\eta^5\{P(C_2PhH)_2\})]$ (**17a**) ein Diederwinkel entlang der C(1)-C(4)-Achse von 4.4° ^[8]. In Verbindung **33** liegt der heteroaromatische Fünfring nach der Komplexierung nahezu planar vor und der Faltungswinkel an C(1)–C(4) beträgt nur noch 0.5° .

Die Aromatizität des Heterocyclus nach der Komplexierung wird durch die C-C- und P-C-Bindungslängen bestätigt, die mit 1.42 \AA und 1.74 \AA im erwarteten Bereich zwischen einer typischen Einfach- und Doppelbindung liegen und mit den Werten des nicht komplexierten Systems (1.42 \AA , 1.78 \AA) sehr gut übereinstimmen. Die Bindungswinkel an C(1)–C(4) nehmen Werte zwischen 109.7° und 115.3° ein und sprechen damit nur teilweise für eine sp^2 -Hybridisierung dieser Atome. Die kleineren Werte liegen näher am Tetraederwinkel mit sp^3 -Hybridisierung.

Mathey beschreibt in seinen Beispielen eine Verlängerung des Eisen-Monophospholyl-Abstandes durch die Komplexierung ^[16]. In dem hier gezeigten System ist jedoch nur eine Erhöhung dieses Abstandes um 0.02 \AA festzustellen.

Die *tert*-Butylgruppen am Indenylliganden ordnen sich so an, daß sie gestaffelt zu den alternierend gebundenen Phenylresten am Monophospholylring stehen. Aus sterischen Gründen nehmen diese aromatischen Sechsringe wiederum eine Art Schaufelradkonformation mit gleicher Neigungsrichtung der beiden Ringebenen an. Dadurch kommt das $W(CO)_5$ -Übergangsmetall-Fragment direkt unterhalb des kondensierten Inden-Sechsrings zu liegen. Die geringe Abstoßung dieser beiden Substituenten führt zu einem Bindungswinkel von 177.3° zwischen dem zentralen Eisenatom und den beiden η^5 -koordinierten Fünfringcentroiden. Dadurch erklärt sich die leicht gewinkelte Struktur von **33** und der Faltungswinkel entlang der C(5)-C(9)-Bindungsachse im In"-Liganden von 3.7° .

Im Vergleich zu den alkyl- oder unsubstituierten Cyclopentadienylringen (Cp^m : 1.68 \AA , Cp: 1.65 \AA) ^[8,66,67] liegt der Di-*tert*-butyl-Indenylligand durchschnittlich 0.02 \AA weiter entfernt vom Zentralatom. Ansonsten ist sein Einfluß auf das Monophospholyl-System gering.

Tabelle 3.38 Ausgewählte Strukturdaten für Komplex $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\}\{\text{W}(\text{CO})_5\})]$
(33)

- Ausgewählte Bindungslängen in Å

C(1) – C(2)	1.394 (10)
C(2) – C(3)	1.429 (10)
C(3) – C(4)	1.438 (9)
P – C(1)	1.726 (7)
P – C(4)	1.760 (7)
P-W	2.487 (2)
Fe...C ₄ (P) _{centr.}	1.666
Fe...Cp ^{III} _{centr.}	1.702

- Ausgewählte Bindungswinkel in Grad

C(4) – P – C(1)	92.2 (4)
C(1) – C(2) – C(3)	115.3 (8)
C(2) – C(3) – C(4)	109.7 (7)
C(2) – C(1) – P	110.1 (6)
C(3) – C(4) – P	112.6 (5)
(C) ₄ P _{centr.} – Fe – Cp ^{III} _{centr.}	177.3

- Ebenendefinition und maximale Abweichung aus diesen Ebenen in Å

Ebene	Atome	maximale Abweichung
E1	C(5) – C(6) – C(7) – C(8) – C(9)	0.0069
E2	P – C(1) – C(2) – C(3) – C(4)	0.0035
E3	C(1) – C(2) – C(3) – C(4)	0.0035
E4	P – C(1) – C(4)	-
E5	C(5) – C(9) – C(10) – C(11) – C(12) – C(13)	0.0129

- Winkel zwischen den besten Ebenen

Ebenen	E1/E2	E1/E5	E3/E4
Winkel	5.5°	3.7°	0.5°

3.9.2 Reaktivität von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (**17b**) gegenüber $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{PF}_6]$ (**34**)

Tripeldeckerkomplexe mit einem η^5 -Monophospholytring und Übergangsmetallen wie Cobalt, Ruthenium und Eisen sind schon seit 1991 bekannt ^[84,85]. Die Aufstockungsreaktion nach *Rybinskaya* ^[86] aus dem Jahre 1987 führte schon beim Ferrocen zu neuen kationischen Tripeldeckern und konnte zwei Jahre später von *Brück* ^[3] auch auf das Pentaphosphaferrocen übertragen werden. Hier stellt sich die Frage, ob diese Methode auch bei heteroaromatischen Polyphospholen anwendbar ist. Mit dem 1,2,3-Triphosphol-Komplex (**14a**) gelang *Hilt* 1999 diese Umsetzung ^[6]. Der Monophospholyl-Eisenkomplex wird dazu in Dichlormethan gelöst, mit $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{PF}_6]$ (**34**) versetzt und bei 10 °C 18 Stunden bestrahlt. Die rotorange Lösung färbt sich währenddessen gelbbraun. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum treten im ³¹P-NMR-Rohlösungsspektrum zahlreiche Signale auf. Neben den beiden charakteristischen Singulets des Eduktes **17b**, wird ein Septett bei $\delta = -143,6$ ppm mit einer ¹J_(P,F)-Kopplungskonstante von 710,5 Hz detektiert, das auf das PF₆-Anion zurückgeführt werden kann, und zwei weitere Singulets bei $\delta = 67,2$ und $\delta = 80,4$ ppm.

Nicht umgesetztes Edukt wird durch mehrmaliges Waschen des Rückstandes mit wenig Petrolether abgetrennt. Erst wenn die Waschlösung nicht mehr gelb gefärbt ist, zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum des hellbraunen Rückstandes ausschließlich die Peaks der neu entstandenen Verbindung **35** an.

Ein Vergleich mit den ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten bereits bekannter Tripeldeckerkomplexe dieser Art zeigt eine deutliche Übereinstimmung. Die Differenz der chemischen Verschiebung vom Edukt zum Produkt-Signal erreicht bei *Hilt* ^[6] einen Wert von 160 ppm. Bei dieser Umsetzung beträgt $\Delta\delta = 143$ ppm und eine Tieffeld-Verschiebung der Signale ist nach der Reaktion ebenfalls zu beobachten (siehe *Tabelle 3.39*).

Tabelle 3.39: Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten einiger Tripeldeckerkomplexe des Eisens mit $[\text{PF}_6]^-$

Verbindung	$\delta[\text{ppm}]$	Literatur
$[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}(\mu\text{-}\eta^{5:5}\text{-P}_5)\{\text{FeCp}\}]^+(\text{PF}_6)^-$	0.8 (s, 5P) -141.6 (sept, 1P) $^1J_{\text{P,F}} = 710 \text{ Hz}$	[6]
$[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}(\mu\text{-}\eta^{5:5}\text{-P}_3\{\text{C}_2\text{Ph}_2\})\{\text{FeCp}\}]^+(\text{PF}_6)^-$	210.4 (d, 2P) $^1J_{\text{P,P}} = 421 \text{ Hz}$ 131.7 (t, 1P) $^1J_{\text{P,P}} = 421 \text{ Hz}$ -140.4 (sept, 1P) $^1J_{\text{P,F}} = 710 \text{ Hz}$	[6]
$[\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}(\mu\text{-}\eta^{5:5}\text{-P}\{\text{C}_4\text{Ph}_2\text{H}_2\})\{\text{FeCp}^*\}]^+(\text{PF}_6)^-$	80.4 (s, 1P) 67.2 (s, 1P) -143.6 (sept, 1P) $^1J_{\text{P,F}} = 710 \text{ Hz}$	

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt noch deutliche Eduktsignale. Eine Erhöhung der Reaktionszeit auf 32 Stunden bewirkt keine Steigerung der Ausbeute.

Anhand der analytischen Daten kann von der Bildung eines kationischen Tripeldeckerkomplexes ausgegangen werden, der eine Monophospholyl-Einheit als heteroaromatisches Mitteldeck aufweist.

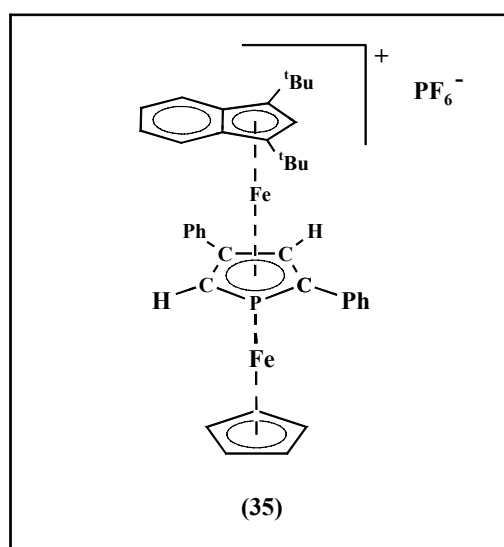


Abb. 3.36: Strukturvorschlag für Verbindung 35

3.9.3 Reaktivität von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (**17b**) gegenüber Methyljodid, Tolan und Schwefel

Wie schon zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, sind die nucleophilen Eigenschaften des P-Atoms im Monophospholylligand nicht sehr ausgeprägt. Sämtliche Versuche, dieses Phosphoratom mit MeI zu alkylieren, eine P-C-Einheit in einer 2+2-Cycloaddition mit Tolan zu verknüpfen oder den Phosphor mit Schwefel zu oxidieren, ließen entweder das Edukt unverändert oder führten zur vollständigen unspezifischen Zerstörung von **17b**.

4 Experimenteller Teil

4.1 Analysemethoden und -geräte

Die Elementaranalysen wurden von Frau Biehl und Frau Menendez-Perez mit Hilfe der C,H,N-Analyser 240 bzw. 400 des Herstellers Perkin-Elmer nach den im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern üblichen Standards durchgeführt.

Die Aufnahme der Infrarot-Spektren erfolgte an einem Perkin-Elmer 16 PC FT-IR-Spektrometer, die Substanzen wurden in jeweils angegebenen Lösungsmittel gelöst und in Natriumchlorid-Küvetten der Schichtdicke 0.2 mm bei Raumtemperatur gegen das reine Lösungsmittel vermessen.

Die Kernresonanzspektren wurden an den FT-NMR-Geräten DPX 200 bzw. DPX 400 der Firma Bruker unter Verwendung von unter Schutzgas abgefüllten Lösungen der zu vermessenden Substanzen in den jeweils angegebenen Lösungsmitteln bei 298 K aufgenommen, sofern nicht anders angegeben.

Die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgt nach der δ -Skala in ppm, die Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben. Die folgenden Standards und Meßfrequenzen wurden verwendet:

^{31}P : 81.02 MHz bzw. 161.97 MHz, 85 %-ige H_3PO_4 (extern)

^1H : 200.13 MHz bzw. 400.14 MHz, als interner Standard wurden die Signale der in den deuterierten Lösungsmitteln vorhandenen, nicht vollständig deuterierten Moleküle verwendet; dabei wurde folgende Zuordnung getroffen:

$$\delta(\text{C}_6\text{HD}_5) = 7.20 \text{ ppm.}$$

Die Signalaufspaltungen werden durch folgende Abkürzungen beschrieben:

s = Singulett, d = Dublett, dd = dublettisiertes Dublett, t = Triplett, pt = *pseudo*-Triplett, sept = Septett, etc.

Die Massenspektren wurden von Frau *Dr. G. Hornung* an einem MAT 90-Gerät des Herstellers Finnigan angefertigt.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn *Dr. G. Wolmershäuser* und Herrn *Dipl. Chem. T. Sögding* an den Geräten Stoe IPDS und Siemens P4 durchgeführt. Zur Lösung der Datensätze wurden die Programme SIR92 (Giacovazzo et al., 1993) und SHELXL-97 (Sheldrick, 1990) verwendet.

4.2 Ausgangsverbindungen

Die folgenden Ausgangsverbindungen wurden nach den angegebenen Literaturstellen synthetisiert:

	Literatur
Tri(<i>tert</i> -butyl)cyclopentadien; HCp ^{'''}	87
Di(<i>tert</i> -butyl)inden; HIn ^{''}	31
(Bromo)(dicarbonyl)(cyclopentadienyl)eisen(II); [Cp ^R Fe(CO) ₂ Br]	30,34
Cobaltocen, Cp ₂ Co	88,89
Silyliertes Kieselgel	90
[{Cp ^R Fe(CO) ₂ } ₂ (μ-η ^{1:1} -P ₄)], Cp ^R = Cp ^{'''} , In ^{''}	6,7

Das zur Umsetzung mit dem P₄-Butterflymolekül **2b** benötigte Phosphaalkin **26** wurde mir von Herrn *Dipl. Chem. J. Steinbach* und die Alkine 1-Butin-3-on und Propiolsäureethylester von Herrn *Dipl. Chem. H. Disteldorf*, beide aus der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. M. Regitz*, zur Verfügung gestellt. Dafür sei ihnen an dieser Stelle noch einmal recht herzlich gedankt. Alle übrigen Ausgangsverbindungen waren im Labor vorrätig oder wurden käuflich erworben.

4.3 Versuchsbeschreibungen

Sämtliche nachfolgend beschriebenen Versuche wurden unter Inertgasatmosphäre (Argon, 99.998 % der Firma Messer, Griesheim) in ausgeheizten, mehrfach evakuierten und mit Argon gespülten Reaktionsgefäßen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch absolutiert (Toluol, Dekalin, C₆D₆: Na-Metall; THF: K-Metall; n-Hexan, n-Pentan, Petrolether: Na/K-Legierung; Dichlormethan: P₄O₁₀).

Das als Säulenmaterial verwendete Kieselgel (0.06-0.02 mm, Firma Merck) wurde zwölf Stunden bei 200 °C im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und nach dem Abkühlen mit zwei Prozent destilliertem und entgastem Wasser deaktiviert (Aktivitätsstufe II) und unter Inertgas aufbewahrt.

Die Entfernung der Lösungsmittel erfolgte am Ölpumpenvakuum bei ca. 1·10⁻³ mbar. Weißer Phosphor wurde vor Gebrauch ca. 10 min am Vakuum getrocknet.

4.3.1 Darstellung von [(Bromo)(dicarbonyl)(di-*tert*-butyl-Indenyl)-eisen(II)] (**5b**)

In einem kühlbaren Schlenkrohr werden 26 g (85 mmol) $\text{FeBr}_2 \cdot \text{DME}$ (**6**) in 250 ml THF gelöst und auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zu dieser helloranigen Vorlage tropft man anschließend 21.16 g (84.52 mmol) NaIn^{II} gelöst in 250 ml THF, wobei ein Farbumschlag der Reaktionslösung nach olivgrün beobachtet werden kann. Danach wird die Apparatur dreimal vorsichtig evakuiert und mit Kohlenmonoxid belüftet, um die Argon-Atmosphäre gegen eine CO -Atmosphäre auszutauschen. Die Reaktionslösung färbt sich dabei dunkelrot. Der Ansatz wird dann über mehrere Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei verbrauchtes Kohlenmonoxid ständig ergänzt wird. Nach 24 Stunden Rühren entfernt man das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum und der dunkelrote Rückstand wird in ca. zwei Liter Petrolether aufgenommen, um das entstandene Natriumbromid abzutrennen. Verbindung **5b** wird bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ im Zeitraum von einer Woche aus der dunkelroten Lösung auskristallisiert. Anschließend dekantiert man die überstehende Lösung ab und trocknet den Feststoff am Ölpumpenvakuum bis **5b** als schwarz-violettes Kristallpulver zurückbleibt.

Ansatz: 26 g (85 mmol) $\text{FeBr}_2 \cdot \text{DME}$ (**6**)
21.16 g (84.52 mmol) NaIn^{II}

Ausbeute: 16.47 g (41 mmol) $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ (**5b**)
 $\equiv 48.24\text{ } \%$ bezogen auf **6**

Elementaranalyse: **5b** $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{FeO}_2\text{Br}$ ($M = 418.95\text{ g/mol}$)
ber.: 54.40 % C 5.53 % H
gef.: 54.98 % C 5.91 % H

4.3.2 Darstellung von Bis-[(dicarbonyl)(di-*tert*-butyl-Indenyl)-eisen(I)] (**4b**)

980 mg (5.19 mmol) Cobaltocen werden in 100 ml Toluol gelöst und bei Raumtemperatur zu einer rotbraunen Lösung von 2.16 g (5.15 mmol) [$\text{In}^{\text{I}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$] (**5b**) in 150 ml Toluol getropft. Die Lösung wird über Nacht weitergerührt und der entstandene gelbe Niederschlag von Cp_2CoBr am nächsten Tag über eine D3-Fritte abgetrennt. Danach entfernt man das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum, nimmt den schwarzbraunen Rückstand in ca. 30 ml Dichlormethan auf und versetzt mit ungefähr 3 g silyliertem Kieselgel. Anschließend wird am Ölpumpenvakuum bis zur feinen Rieselfähigkeit getrocknet.

Den Feststoff gibt man auf eine mit Petrolether und Kieselgel versehene Säule (25 x 2 cm) und eluiert mit einem Petrolether/Toluol-Gemisch im Verhältnis 2:1 eine grünbraune Fraktion, die im IR-Spektrum die entsprechenden Carbonylbanden des [$\{\text{In}^{\text{I}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2$] (**4b**) aufweist.

Ansatz: 2.16 g (5.15 mmol) [$\text{In}^{\text{I}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$] (**5b**)
980 mg (5.18 mmol) Cp_2Co

Ausbeute: 1.42 g (2.10 mmol) [$\{\text{In}^{\text{I}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2$] (**4b**)
 \equiv 40.78 % bezogen auf **5b**

Elementaranalyse: **4b** $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M = 802.37 g/mol)
ber.: 67.27 % C 6.83 % H
gef.: 66.27 % C 6.89 % H

4.3.3 Synthese des Bis-[(dicarbonyl)(di-*tert*-butyl-Indenyl)eisen(II)]-[1.1.0]-tetraphosphabicyclobutan **2b**

In einem 500 ml-Zweihalskolben mit Hahn und Rückflußkühler werden 1.42 g (2.10 mmol) [$\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2$] (**4b**) in 200 ml Toluol gelöst und mit 260 mg (2.09 mmol) frisch getrocknetem weißen Phosphor zum Reflux erhitzt. Schon nach wenigen Minuten wird der Farbumschlag der Reaktionslösung von violettbraun nach leuchtend orange deutlich sichtbar. Das IR-Spektrum der Rohlösung zeigt die Entstehung von **2b** anhand der beiden scharfen Carbonylbanden im terminalen Bereich. Die Reaktion wird beendet, das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand nach dem Lösen in wenig Dichlormethan mit ca. 3 g silyliertem Kieselgel versetzt. Dieses Gemisch wird ebenfalls am Ölpumpenvakuum bis zur feinen Rieselfähigkeit getrocknet und dann auf eine mit Petrolether und Kieselgel gefüllte Säule (20 x 2 cm) gegeben. Mit einem Petrolether/Toluol-Lösungsmittelgemisch = 20:1 eluiert man bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (Kryostat) eine dunkelgrüne Lösung, aus der sich nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum direkt grüne Kristalle bilden. Diese können eindeutig als Verbindung [$\text{In}^{\text{II}}_2\text{Fe}$] (**8**) nachgewiesen werden. Die zweite Fraktion erhält man bei einer Polarität des Petrolether/Toluol-Gemisches von 1:1 als leuchtend orange Lösung, die bei hoher Konzentration fast schwarz wirkt. Sie enthält den [$\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$]-Komplex (**2b**) und bleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum als orangebraunes Pulver zurück.

Ansatz: 1.42 g (2.10 mmol) [$\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2$] (**4b**)
260 mg (2.09 mmol) P_4

Ausbeute: 1.37 g (1.71 mmol) [$\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (**2b**)
 $\equiv 81.3\%$ bezogen auf **4b**

Elementaranalyse: **2b** $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{P}_4$ ($M = 802.37\text{ g/mol}$)
ber.: 56.88 % C 5.78 % H
gef.: 60.65 % C 6.60 % H

4.3.4 Langzeitthermolyse von $[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**)

100 mg (0.12 mmol) des orangebraunen In^{II} -Tetraphosphabicyclobutan-Komplexes **2b** werden in 60 ml Toluol gelöst und in einem 100 ml-Zweihalskolben mit Hahn und Rückflußkühler 16 Stunden bei 110 °C unter Lichtausschluß refluxiert. Nach dieser Zeit wird ein Farbumschlag der Reaktionslösung nach rotbraun beobachtet und das Verschwinden jeglicher Carbonylbanden im IR-Rohlösungsspektrum. Daraufhin wird das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt. Zurück bleibt ein schwarzbrauner Feststoff, der in wenig Dichlormethan gelöst, mit ca. 3 g silyliertem Kieselgel versetzt und am Ölpumpenvakuum zur feinen Rieselfähigkeit getrocknet wird. Das so erhaltene Pulver gibt man auf eine mit Petrolether und Kieselgel gefüllte Säule (20 x 2 cm) und eluiert mit einem Petrolether/Toluol = 1:1-Gemisch eine rote Lösung, aus der nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum der *pseudo*-Tripeldeckerkomplex $[\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (**10b**) gewonnen wird. Die zweite Fraktion wandert mit dem gleichen Eluens entlang der stationären Phase, kann aber nur mit reinem Toluol als gelbgrüne Lösung vollständig abgetrennt werden. Nach dem Entfernen des Solvens am Ölpumpenvakuum bleibt $[\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**9b**) als grüngrauer Feststoff zurück.

Ansatz: 100 mg (0.12 mmol) $[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**)

Ausbeuten: 30 mg (0.043 mmol) $[\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (**10b**)

≡ 36.2 % bezogen auf **2b**

10 mg (0.015 mmol) $[\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**9b**)

≡ 12.7 % bezogen auf **2b**

Elementaranalyse: **10b** $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{Fe}_2\text{P}_4$ (M = 690.33 g/mol)

ber.: 59.14 % C 6.72 % H

gef.: 57.80 % C 6.74 % H

Auf Grund der großen Instabilität von Verbindung **9b** konnte keine Elementaranalyse angefertigt werden.

4.3.5 Photolyse von $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**9a**)

In einer Tauchlampenapparatur werden 150 mg (0.22 mmol) $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**9a**) in 120 ml Toluol gelöst. Die dunkelgrüne Lösung wird anschließend bei Raumtemperatur mit einer 150-W-Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt, bis die Carbonylbande des Eduktes im IR-Spektrum der Reaktionslösung nicht mehr detektiert werden kann. Nach 4.5 Stunden ist die Reaktion beendet, das Lösungsmittel wird am Ölpumpenvakuum entfernt und der gelbbraune Rückstand in Heptan aufgenommen. Ein hellbrauner, unlöslicher Feststoff wird über eine Fritte abgetrennt. Er konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit bisher nicht näher charakterisiert werden. Aus dem Eluat erhält man **11** als gelbbraunes Pulver, das aus Hexan umkristallisiert wurde.

Ansatz: 150 mg (0.22 mmol) $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**9a**)

Ausbeute: 90 mg (0.14 mmol) $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-P})_2]$ (**11**)
≡ 63.6 % bezogen auf **9a**

11: $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Fe}_2\text{P}_2$ (M = 640.47 g/mol)

4.3.6 Komplexierung von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}_2(\mu\text{-P})_2]$ (**11**) mit $[\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}]$

90 mg (0.14 mmol) $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}_2(\mu\text{-P})_2]$ (**11**) werden in einem 100 ml-Einhalskolben vorgelegt. Dazu gibt man eine leuchtend gelbe Lösung von 250 mg (0.71 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ in 70 ml THF, die zuvor 45 Minuten in einer Tauchlampenapparatur bestrahlt wurde. Das Reaktionsgemisch wird dann 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt. Im ^{31}P -NMR-Rohlösungsspektrum können keine Signale mehr detektiert werden, so daß von einer vollständigen Zersetzung des Eduktes **11** ausgegangen werden muß.

4.3.7 Orientierende Versuche zur Reaktivität von **9a** gegenüber Alkinen und Phosphaalkinen

In einem Druckschlenkrohr werden 90 mg (0.13 mmol) $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**9a**) mit einem ca. vierfachen Überschuß 85 μl (0.54 mmol) Phosphaalkin **26** in 150 ml Toluol umgesetzt und 32 Stunden unter Lichtausschluß am Rückfluss erhitzt. Da das ^{31}P -NMR-Spektrum der Rohlösung nur das Eduktsignal bei $\delta = 776.3$ ppm zeigt, versetzt man die Lösung erneut mit 85 μl (0.54 mmol) Phosphaalkin **26** und bestrahlt sie in einer Tauchlampenapparatur bei Wasserkühlung (5 °C) für weitere sechs Stunden. Danach wird im ^{31}P -NMR-Rohlösungsspektrum ein zweiter Peak bei $\delta = 434.5$ ppm detektiert. Aus diesem Grund wird das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst, mit ca. 2 g silyliertem Kieselgel versetzt und bis zur feinen Rieselfähigkeit am Ölpumpenvakuum getrocknet. Anschließend trägt man das Pulver auf eine mit Petrolether und Kieselgel versetzte Säule (20 x 2 cm) auf, die auf -20 °C (Kryostat) gekühlt wurde.

Als einzige Fraktion erhält man mit einem Petrolether/Toluol = 20:1-Gemisch das Edukt **9a** als grüne Lösung zurück.

Die Wiederholung dieser Umsetzung führt zu stets wechselnden ^{31}P -NMR-Spektren mit teilweise nicht interpretationsfähigen Signalsätzen, so daß auf eine Weiterführung dieser Reaktion wegen mangelnder Reproduzierbarkeit verzichtet wird.

Die Umsetzung von **9a** mit Diphenylacetylen unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie oben liefert ebenfalls keine verwertbaren Ergebnisse.

4.3.8 Umsetzung von $[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**) mit Diphenylacetylen und 2-Butin

In einem 250 ml-Zweihalskolben mit Hahn und Rückflusskühler werden 830 mg (1.03 mmol) $[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**) in 150 ml Toluol gelöst und mit 712 mg (4.0 mmol) Diphenylacetylen umgesetzt. Die Reaktionslösung wird zum Rückfluss erhitzt und 18 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach werden keine Carbonylbanden mehr im IR-Spektrum beobachtet und die Farbe der Lösung ist von orangerot nach rotbraun umgeschlagen. Das Lösungsmittel wird am Ölpumpenvakuum entfernt, der dunkelrote Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen, mit 3 g silyliertem Kieselgel versetzt und bis zur feinen Rieselfähigkeit am Ölpumpenvakuum getrocknet. Anschließend gibt man das rotbraune Pulver auf eine mit Petrolether und Kieselgel befüllte Säule (20 x 2 cm) und trennt das Produktgemisch bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ auf.

Die erste Fraktion kann mit einem Petrolether/Toluol = 20:1-Gemisch als grüne Lösung eluiert werden, aus der nach dem Entfernen des Lösungsmittels $[\text{In}^{\text{II}}_2\text{Fe}]$ (**8**) in Form grüner Kristalle ausfällt. Die zweite Fraktion erhält man mit einem Petrolether/Toluol-Gemisch im Verhältnis 5:1 als leuchtend gelbe Phase, die das 1,2,3-Triphosphaferrocen **14b** enthält, gefolgt von einer grünen, die durch eine Erhöhung der Polarität auf ein Petrolether/Toluol-Gemisch zu gleichen Teilen vollständig als dritte und letzte Fraktion abgetrennt werden kann.

Ansatz: 830 mg (1.03 mmol) $[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**)
712 mg (4.0 mmol) Ph-C \equiv C-Ph

Ausbeute: 70 mg (0.13 mmol) $[\text{In}^{\text{II}}_2\text{Fe}]$ (**8**)
 \equiv 13.3 % bezogen auf **2b**
120 mg (0.22 mmol) $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})]$ (**14b**)
 \equiv 21.02 % bezogen auf **2b**
70 mg (0.11 mmol) $[\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**9b**)
 \equiv 10.36 % bezogen auf **2b**

<u>Elementaranalyse:</u>	8	$\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{Fe}$	(M = 510.58 g/mol)
		ber.: 79.98 % C	9.08 % H
		gef.: 83.47 % C	8.98 % H
	14b	$\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{FeP}_3$	(M = 554.37 g/mol)

ber.: 67.12 % C 5.99 % H
gef.: 66.47 % C 6.01 % H

Die Umsetzung von **2b** mit 2-Butin kann analog der Reaktion mit Diphenylacetylen durchgeführt und anschließend auch aufgearbeitet werden.

Ansatz: 740 mg (0.92 mmol) [$\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (**2b**)
 200 mg (3.69 mmol) Me-C \equiv C-Me

Ausbeute: 40 mg (0.078 mmol) [$\text{In}^{\text{II}}_2\text{Fe}$] (**8**)
 \equiv 8.52 % bezogen auf **2b**
 100 mg (0.23 mmol) [$\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CMe})_2\})$] (**15b**)
 \equiv 25.02 % bezogen auf **2b**
 50 mg (0.076 mmol) [$\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)$] (**9b**)
 \equiv 8.28 % bezogen auf **2b**

Elementaranalyse: **15b** C₂₁H₂₉FeP₃ (M = 430.23 g/mol)
 ber.: 58.63 % C 6.79 % H
 gef.: 59.46 % C 6.78 % H

4.3.9 Umsetzung von $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2**) ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{'''}}$, $\text{In}^{\text{''}}$) mit Phenylacetylen

850 mg (1.06 mmol) $[\{\text{In}^{\text{''}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**) werden in einem 250 ml-Zweihalskolben mit Hahn und Rückflußkühler in 150 ml Toluol gelöst und mit 408 mg (4.0 mmol) Ph-C≡C-H versetzt. Die orange Lösung wird dann 18 Stunden am Rückfluß erhitzt. Danach können keine Edukt-Carbonylbanden im IR-Spektrum der Reaktionslösung mehr nachgewiesen werden und ein Farbumschlag der Lösung nach rotbraun tritt auf. Daraufhin wird das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 25 ml Dichlormethan gelöst und mit 3 g silyliertem Kieselgel versetzt. Dann trocknet man das Gemisch am Ölpumpenvakuum zur feinen Rieselfähigkeit. Das Pulver wird anschließend auf eine mit Petrolether und Kieselgel gepackte Säule (20 x 2 cm) aufgetragen. Bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (Kryostat) eluiert man mit einem Petrolether/Toluol = 20:1-Gemisch das 1,2,3-Triphosphaferrocen **16b** als gelbbraune Fraktion. Eine Erhöhung der Polarität auf ein Lösungsmittelgemisch Petrolether/Toluol im Verhältnis 10:1 liefert das Monophosphaferrocen **17b** als orangerote Lösung. Die dritte und letzte Fraktion erhält man mit einem Petrolether/Toluol = 5:1-Gemisch, aus der mittels fraktionierter Kristallisation der phosphorfreie Komplex **19** erhalten werden kann.

Ansatz: 850 mg (1.06 mmol) $[\{\text{In}^{\text{''}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**)
408 mg (4.0 mmol) Ph-C≡C-H

Ausbeute: 180 mg (0.38 mmol) $[\text{In}^{\text{''}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{PhH})\})]$ (**16b**)
≡ 35.5 % bezogen auf **2b**

50 mg (0.096 mmol) $[\text{In}^{\text{''}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}\{\text{C}_2\text{PhH}\}_2)]$ (**17b**)
≡ 9.10 % bezogen auf **2b**

70 mg (0.10 mmol) $[\{\text{In}^{\text{''}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}_2\text{PhH})]$ (**19**)
≡ 9.48 % bezogen auf **2b**

16b $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{FeP}_3$ (M = 478.26 g/mol)

Elementaranalyse: **17b** $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{FeP}$ (M = 518.46 g/mol)
ber.: 76.45 % C 6.80 % H
gef.: 75.51 % C 6.77 % H

19 $\text{C}_{43}\text{H}_{52}\text{Fe}_2\text{O}$ (M = 696.58 g/mol)

Die Umsetzung mit dem Tri-*tert*-butyl-Cyclopentadienyl-Derivat **2a** wird unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt wie oben. Auch die säulenchromatographische Aufarbeitung verläuft analog. Lediglich im Produktbild ergibt sich ein geringer Unterschied bei den Nebenprodukten. Im Falle des Cp^{'''}-Derivates kann manchmal in geringen Mengen das Penta-phosphaferrocen [Cp^{'''}Fe(η⁵-P₅)] (**1a**) mit Petrolether als grüner Vorlauf erhalten werden, während der phosphorfreie Komplex **19** nicht gebildet wird.

Ansatz: 400 mg (0.49 mmol) [$\{\text{Cp}^{\text{'''}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (**2a**)
150 mg (1.47 mmol) Ph-C \equiv C-H

Ausbeute: 20 mg (0.05 mmol) [Cp^{'''}Fe(η⁵-P₅)] (**1a**)
≡ 10.2 % bezogen auf **2a**
65 mg (0.13 mmol) [Cp^{'''}Fe(η⁵-{P₃(C₂PhH)})] (**16a**)
≡ 26.5 % bezogen auf **2a**
75 mg (0.14 mmol) [Cp^{'''}Fe(η⁵-{P(C₂PhH)₂})] (**17a**)
≡ 28.6 % bezogen auf **2a**

Elementaranalyse: **1a** C₁₇H₂₉FeP₅ (M = 444.14 g/mol)
ber.: 48.08 % C 6.60 % H
gef.: 47.56 % C 6.73 % H

16a C₂₅H₃₅FeP₃ (M = 484.08 g/mol)
ber.: 75.62 % C 7.88 % H
gef.: 74.89 % C 7.86 % H

17a C₃₃H₄₁FeP (M = 524.18 g/mol)

4.3.10 Umsetzung von $[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**) mit 1-Butin-3-on und Propiolsäureester

Eine orangerote Lösung von 450 mg (0.56 mmol) $[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**) in 80 ml Toluol wird mit 155 mg (178 μl , 2.28 mmol) 1-Butin-3-on versetzt und in einem 100 ml-Zweihalskolben mit Hahn und Rückflusskühler 18 Stunden unter Rückfluss des Lösungsmittels gerührt. Danach werden im ^{31}P -NMR-Rohlösungsspektrum keine Eduktcarbonylbanden mehr beobachtet, aber ein neues Signal im terminalen CO-Bereich. Das Lösungsmittel wird am Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst und mit 3 g silyliertem Kieselgel versetzt. Anschließend trocknet man das Gemisch am Ölpumpenvakuum zur feinen Rieselfähigkeit. Bei tiefen Temperaturen ($-20\text{ }^\circ\text{C}$, Kryostat) erhält man auf einer mit Petrolether und Kieselgel befüllten Säule (15 x 2 cm) mit einem Petrolether/Toluol = 25:1-Gemisch einen gelben Vorlauf, der den freien In^{II} -Liganden enthält. Ein Lösungsmittelgemisch der Polarität Petrolether/Toluol = 10:1 liefert den *pseudo*-Tripeldeckerkomplex **10b** in geringen Mengen als rote Fraktion. Das Hauptprodukt $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{COCH}_3\text{H})_2\})]$ (**22**) wird mit einem Petrolether/Toluol-Gemisch im Verhältnis 1:1 als orangebraune Lösung eluiert.

Ansatz: 450 mg (0.56 mmol) $[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**)
155 mg (178 μl , 2.28 mmol) $\text{H-C}\equiv\text{C-COCH}_3$

Ausbeute: 40 mg (0.06 mmol) $[\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (**10b**)
 \equiv 10.71 % bezogen auf **2b**
60 mg (0.13 mmol) $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{COCH}_3\text{H})_2\})]$ (**22**)
 \equiv 23.21 % bezogen auf **2b**

Elementaranalyse: **10b** $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{Fe}_2\text{P}_4$ (M = 690.33 g/mol)
ber.: 59.14 % C 6.72 % H
gef.: 57.80 % C 6.74 % H

Verbindung **22** fällt als ein ölige Substanz an, die nur unbefriedigende Werte bei der Elementaranalyse ergab.

Die Umsetzung von **2b** mit Propiolsäureethylester wird entsprechend der oben beschriebenen Versuchsbeschreibung durchgeführt und liefert bei der analogen säulenchromatographischen Aufarbeitung mit einem Petrolether/Toluol = 1:1-Gemisch eine braungelbe Lösung, die den Komplex $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{COOC}_2\text{H}_5\text{H})_2\})]$ (**23**) enthält.

Ansatz: 350 mg (0.43 mmol) $[\{\text{In}^{\text{III}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**)
170 mg (174 μl , 1.72 mmol) $\text{H-C}\equiv\text{C-COOC}_2\text{H}_5$

Ausbeute: 40 mg (0.06 mmol) $[\{\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (**10b**)
 \equiv 13.48 % bezogen auf **2b**
60 mg (0.12 mmol) $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{COOC}_2\text{H}_5\text{H})_2\})]$ (**23**)
 \equiv 27.34 % bezogen auf **2b**

Elementaranalyse:

10b	$\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{Fe}_2\text{P}_4$	(M = 690.33 g/mol)
ber.:	59.14 % C	6.72 % H
gef.:	57.80 % C	6.74 % H
23	$\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{FeO}_4\text{P}$	(M = 519.39 g/mol)
ber.:	63.54 % C	6.91 % H
gef.:	60.87 % C	5.28 % H

4.3.11 Umsetzung von $[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**) mit 3,3-Dimethyl-1-butin und Trimethylsilylethin

Zu einer orangefarbenen Lösung von 370 mg (0.46 mmol) $[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**) in 80 ml Toluol gibt man in einem 100 ml-Zweihalskolben mit Hahn und Rückflußkühler 0.25 ml (1.84 mmol) Trimethylsilylethin und rührt das Reaktionsgemisch 18 Stunden am Rückfluß. Da keine Carbonylbanden im IR-Spektrum der Rohlösung mehr beobachtet werden, entfernt man das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum und löst den Rückstand in 25 ml Dichlormethan. Diese Lösung wird anschließend mit 3 g silyliertem Kieselgel versetzt, am Ölpumpenvakuum zur feinen Rieselfähigkeit getrocknet und auf eine mit Petrolether und Kieselgel gepackte Säule (20 x 2 cm) aufgetragen. Das Petrolether/Toluol = 20:1-Gemisch liefert bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (Kryostat) eine gelbbraune Fraktion, aus der nach dem Entfernen des Lösungsmittels der Komplex $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{TMSH})\})]$ (**24**) zurückbleibt. Die zweite Fraktion, die den *pseudo*-Tripeldeckerkomplex **10b** enthält, kann mit einem Gemisch der gleichen Lösungsmittel im Verhältnis 5:1 eluiert werden.

Ansatz: 370 mg (0.46 mmol) $[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**)
0.25 ml (1.84 mmol) TMS-C \equiv C-H

Ausbeute: 70 mg (0.15 mmol) $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{TMSH})\})]$ (**24**)
 \equiv 32.08 % bezogen auf **2b**
30 mg (0.04 mmol) $[\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (**10b**)
 \equiv 8.70 % bezogen auf **2b**

10b C₃₄H₄₆Fe₂P₄ (M = 690.33 g/mol)

Elementaranalyse: **24:** C₂₂H₃₃FeP₃Si (M = 474.36 g/mol)
ber.: 55.70 % C 7.01 % H
gef.: 56.84 % C 7.04 % H

Analog dieser Versuchsbeschreibung wird die Umsetzung von **2b** mit 3,3-Dimethyl-1-butin durchgeführt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung liefert neben dem Decarbonylierungsprodukt $[\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (**10b**) mit einem Petrolether/Toluol = 20:1-Gemisch das 1,2,3-Triphosphaferrocen **25** als braungelbe Lösung.

Ansatz: 450 mg (0.56 mmol) [$\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (**2b**)
0.27 ml (2.24 mmol) $^t\text{Bu-C}\equiv\text{C-H}$

Ausbeute: 100 mg (0.22 mmol) [$\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2^t\text{BuH})\})$] (**25**)
 \equiv 38.77 % bezogen auf **2b**
70 mg (0.10 mmol) [$\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{4:4}\text{-P}_4)$] (**10b**)
 \equiv 17.86 % bezogen auf **2b**

10b $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{Fe}_2\text{P}_4$ ($M = 690.33$ g/mol)

Der ölige, gelbbraune Rückstand von Verbindung **25** liefert bei der Elementaranalyse nur unbefriedigende Ergebnisse, die hier nicht weiter aufgeführt werden.

4.3.12 Langzeitthermolyse von $[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**) mit dem Phosphaalkin $\text{P}\equiv\text{C-R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_{10})$) (**26**)

In einem Druckschlenkrohr werden 460 mg (0.57 mmol) $[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**) mit 358 μl (2.29 mmol) Phosphaalkin **26** in 50 ml Toluol umgesetzt und 16 Stunden bei einer Temperatur von 120 °C gerührt. Ein Farbumschlag der Reaktionslösung von orangerot nach gelbgrün ist danach deutlich sichtbar. Das Lösungsmittel wird am Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgearbeitet. Dazu löst man den grünbraunen Feststoff in wenig Dichlormethan, versetzt mit 2 g silyliertem Kieselgel und trocknet am Ölpumpenvakuum zur feinen Rieselfähigkeit. Danach gibt man das Pulver auf eine mit Petrolether und Kieselgel gefüllte Säule (15 x 2 cm) und kühlt diese mit einem Kryostat auf -20 °C ab. Die erste grüne Fraktion trennt sich mit reinem Petrolether ab und liefert den paramagnetischen Komplex **27**. Mit einem Petrolether/Toluol = 20:1-Gemisch erhält man zunächst Verbindung **28** als gelbbraune Fraktion, hinter der eine weitere gelbbraune Lösung von der Säule eluiert wird. Sie enthält Komplex $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_4(\text{CR})\})]$ (**29**) ($\text{R} = \text{CH}_3\{\text{C}_6\text{H}_{10}\}$). Die vierte und letzte Fraktion läuft mit einem Petrolether/Toluol-Gemisch im Verhältnis 1:1 als orangegelbe Phase ab und konnte bisher nicht weiter aufgetrennt werden.

Ansatz: 460 mg (0.57 mmol) $[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**)
358 μl (2.29 mmol) $\text{P}\equiv\text{C-R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3\{\text{C}_6\text{H}_{10}\}$) (**26**)

Ausbeute: 170 mg (0.30 mmol) $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^4\text{-}\{\text{P}_2(\text{C}_2\text{R}_2)\})]$ (**27**) ($\text{R} = \{\text{C}_6\text{H}_{10}\}\text{CH}_3$)
≡ 52.92 % bezogen auf **2b**
40 mg (0.067 mmol) $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{R}_2)\})]$ (**28**) ($\text{R} = \{\text{C}_6\text{H}_{10}\}\text{CH}_3$)
≡ 11.80 % bezogen auf **2b**
30 mg (0.058 mmol) $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_4(\text{CR})\})]$ (**29**) ($\text{R} = \{\text{C}_6\text{H}_{10}\}\text{CH}_3$)
≡ 10.19 % bezogen auf **2b**

Elementaranalyse: **27** $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{FeP}_2$ ($M = 563.55$ g/mol)
ber.: 70.33 % C 8.76 % H
gef.: 69.33 % C 8.97 % H

28	$C_{33}H_{49}FeP_3$	(M = 594.52 g/mol)
	ber.: 66.67 % C	8.31 % H
	gef.: 65.97 % C	8.26 % H
29	$C_{25}H_{36}FeP_4$	(M = 516.30 g/mol)
	ber.: 58.16 % C	7.03 % H
	gef.: 59.38 % C	7.09 % H

4.3.13 Komplexierung von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})]$ (**14b**) mit $[\text{M}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Cr}$)

200 mg (0.57 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_6]$ werden in 50 ml THF gelöst und 45 Minuten in einer Tauchlampenapparatur bestrahlt. Danach gießt man die leuchtend gelbe Lösung von $[\text{M}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$ in einen 100 ml-Einhalskolben mit Hahn und versetzt sie mit 90 mg (0.16 mmol) $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})]$ (**14b**). Das Reaktionsgemisch wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Farbänderung der Lösung nach gelbbraun auftritt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum, nimmt den Rückstand in wenig Dichlormethan auf und gibt zu der Lösung 3 g silyliertes Kieselgel. Das Reaktionsgemisch wird am Ölpumpenvakuum zur feinen Rieselfähigkeit getrocknet und auf eine mit Petrolether und Kieselgel gepackte Säule (15 x 2 cm) aufgetragen. Aus dem gelben Vorlauf, der mit einem Petrolether/Toluol = 20:1-Gemisch erhalten wird, fällt bei Entfernen des Lösungsmittels weißes $[\text{W}(\text{CO})_6]$ in feinen Kristallen aus. Die zweite Fraktion liefert das Komplexierungsprodukt $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ (**31**) als orangerote Lösung.

Ansatz: 90 mg (0.16 mmol) $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})]$ (**14b**)
200 mg $\text{W}(\text{CO})_6$

Ausbeute: 110 mg (0.091 mmol) $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**31**)
≡ 57.18 % bezogen auf **14b**

Elementaranalyse: **31** $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{FeO}_{10}\text{P}_3\text{W}_2$ (M = 1202.17 g/mol)
ber.: 40.96 % C 2.77 % H
gef.: 40.94 % C 2.74 % H

Die Synthese des Chrompentacarbonyl-Derivates $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ (**32**) verläuft analog.

Ansatz: 80 mg (0.18 mmol) $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})]$ (**14b**)
150 mg (0.68 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Ausbeute: 80 mg (0.085 mmol) $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CPh})_2\})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ (**32**)
≡ 60.74 % bezogen auf **14b**

<u>Elementaranalyse:</u>	32	$C_{41}H_{33}Cr_2FeO_{10}P_3$	(M = 940.77 g/mol)
		ber.: 52.35 % C	3.54 % H
		gef.: 53.23 % C	3.84 % H

4.3.14 Orientierende Versuche zur Reaktivität von 1,2,3-Triphosphaferrocenen gegenüber Kalium und Schwefel

In einem 100 ml –Zweihalskolben mit Hahn und Rückflußkühler werden 120 mg (0.21 mmol) $[In^{III}Fe(\eta^5-\{P_3(CPh)_2\})]$ (**14b**) mit 70 mg (1.79 mmol) fein geschnittenem Kalium zusammengegeben und in 80 ml Toluol ca. 60 Minuten refluxiert. Die zu Beginn rosa-violette Lösung wird in dieser Zeit sehr dunkel und grau-schwarz von nicht umgesetztem Kalium. Dieses wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum und der Aufnahme des Rückstandes in THF über eine Fritte abgetrennt. Der daraus erhaltene graue Feststoff zeigt schlechte Löslichkeits- und Kristallisationseigenschaften. Desweiteren lassen die schwachen oder teilweise gänzlich fehlenden Signale in den NMR-Spektren auf eine unspezifische Zersetzung von Verbindung **14b** schließen.

Die Sulfurierungsexperimente verliefen ebenso unübersichtlich. Zunächst wurde $[In^{III}Fe(\eta^5-\{P_3(CPh)_2\})]$ (**14b**) bei Raumtemperatur mit einem drei- bis vierfachen Überschuß an Schwefel in Toluol 16 Stunden gerührt und anschließend auf 110 °C erhitzt, da keine Veränderungen am Edukt auftraten. Das Phosphorresonanzspektrum nach 20 Stunden Rühren bei dieser Temperatur liefert eine Vielzahl unübersichtlicher Signalsätze, die nicht weiter aufgetrennt werden konnte und stellenweise auch nicht reproduzierbar waren.

4.3.15 Orientierende Versuche zur Reaktivität von 1,2,3-Triphosphaferrocenen gegenüber (Phospha)-Alkinen und Methyljodid

Bei Raumtemperatur werden zu einer gelbbraunen Lösung von 100 mg (0.23 mmol) $[In^{III}Fe(\eta^5-\{P_3(CPh)_2\})]$ (**14b**) in 60 ml Toluol 65 µl (0.46 mmol) Phosphaalkin **26** bzw. 80 mg (0.45 mmol) Diphenylacetylen gegeben und in einem 100 ml-Zweihalskolben mit Hahn und Rückflußkühler auf 110 °C erhitzt. Selbst nach 36 Stunden Rühren am Reflux können im ^{31}P -NMR-Spektrum der Rohlösung nur die Signale des Eduktes **14b** detektiert werden.

Das gleiche Ergebnis liefert die Umsetzung mit Methyljodid, das im fünf- bis sechsfachen Überschuß zunächst bei 5 °C zu einer Toluollösung von $[In^{III}Fe(\eta^5-\{P_3(CPh)_2\})]$ (**14b**) gegeben und eine Stunde gerührt wird, bevor man die Temperatur auf 110 °C erhöht und das Reaktionsgemisch 18 Stunden weiter rührt. Auch hier konnte bislang nur die Thermolysebeständigkeit von **14b** in Toluol nachgewiesen werden.

4.3.16 Umsetzung von $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})] (\mathbf{17b})$ mit $\text{W}(\text{CO})_6$

Frisch bereitetes $[\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$, das durch 45 minütige Photolyse von 150 mg (0.46 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ in 60 ml THF in einer Tauchlampenapparatur hergestellt wurde, gibt man bei Raumtemperatur mit 60 mg (0.11 mmol) $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})] (\mathbf{17b})$ in einen 100 ml-Einhalskolben mit Hahn. Nach 16 Stunden Rühren bei dieser Temperatur kann ein Farbumschlag der Reaktionslösung von gelborange nach dunkelrot beobachtet werden. Das Lösungsmittel wird am Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet. Dazu löst man ihn in 25 ml Dichlormethan, versetzt mit 3 g silyliertem Kieselgel und trocknet am Ölpumpenvakuum zur feinen Rieselfähigkeit. Das Pulver wird dann auf eine mit Petrolether und Kieselgel gefüllte Säule (15 x 2 cm) aufgetragen. Neben nicht umgesetztem $[\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$, das mit einem Petrolether/Toluol = 20:1-Gemisch als gelbe Lösung eluiert werden kann, erhält man mit einem Lösungsmittelgemisch der gleichen Solventien im Verhältnis 5:1 eine orangerote Fraktion. Sie enthält das gewünschte Komplexierungsprodukt $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})\{\text{W}(\text{CO})_5\}] (\mathbf{33})$.

Ansatz: 60 mg (0.11 mmol) $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})] (\mathbf{17b})$
150 mg $\text{W}(\text{CO})_6$

Ausbeute: 50 mg (0.059 mmol) $[\text{In}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})\{\text{W}(\text{CO})_5\}] (\mathbf{33})$
≡ 53.63 % bezogen auf $\mathbf{17b}$

Elementaranalyse: $\mathbf{17b}$ $\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{FeO}_5\text{PW}$ (M = 842.37 g/mol)
ber.: 54.14 % C 4.19 % H
gef.: 48.22 % C 3.80 % H

4.3.17 Synthese eines kationischen Tripeldeckerkomplexes mit fünfgliedrigem heteroaromatischen Mitteldeck

In einem Schlenkrohr mit Kühlfinger gibt man bei 5 °C zu einer gelbbraunen Lösung von 30 mg (0.06 mmol) $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (**17b**) in 30 ml Dichlormethan 20 mg (0.05 mmol) $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{PF}_6]$ (**34**). Das Reaktionsgemisch wird mit einem 500 W-Halogenstrahler 16 Stunden bei dieser Temperatur bestrahlt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum und wäscht den hellbraunen Rückstand so lange mit jeweils 15 ml Petrol-ether, bis die Gelbfärbung der überstehenden Lösung verschwunden ist. Dadurch kann nicht umgesetztes Edukt entfernt werden und man erhält den Tripeldeckerkomplex $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})\{\text{FeCp}^*\}]$ (**35**) in nicht ganz reiner Form.

Ansatz: 30 mg (0.06 mmol) $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (**17b**)
20 mg (0.05 mmol) $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{PF}_6]$ (**34**)

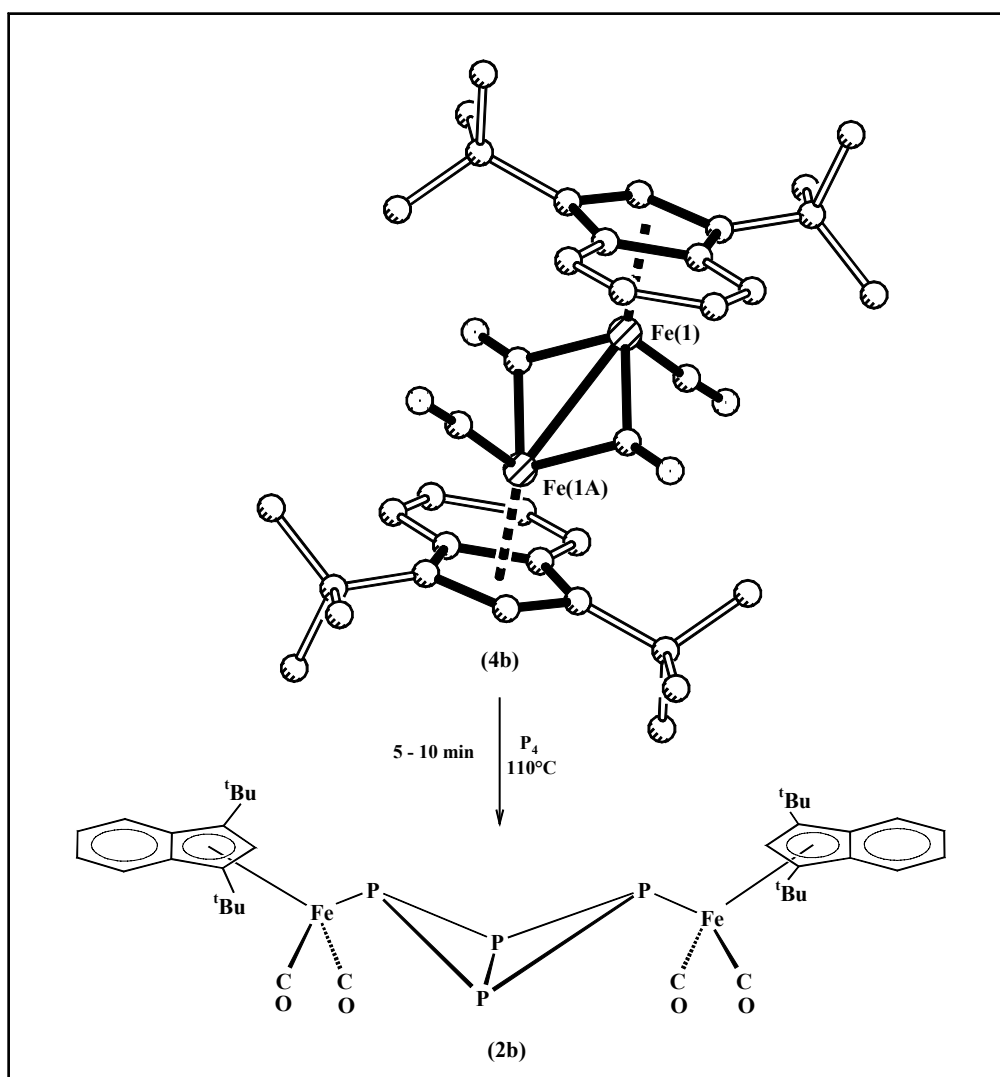
Ausbeute: 20 mg (0.02 mmol) $[\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}(\mu\text{-}\eta^{5:5}\text{-P}\{\text{C}_4\text{Ph}_2\text{H}_2\})\{\text{FeCp}^*\}]^+(\text{PF}_6)^-$ (**35**)
≡ 33.33 % bezogen auf **17b**

4.3.18 Orientierende Versuche zur Reaktivität von $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (**17b**) gegenüber Methyljodid, Schwefel und Diphenylacetylen

Für alle diese Umsetzungen wurden jeweils 100 mg (0.15 mmol) $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_2\text{PhH})_2\})]$ (**17b**) mit einem vier- bis sechsfachen Überschuß an Methyljodid, Schwefel oder Diphenylacetylen in Toluol umgesetzt und 18 Stunden bei 110 °C unter Rühren erhitzt. Das Alkylierungsreagenz MeJ und das Alkin belassen das Edukt in unverändertem Zustand, auch bei einer Erhöhung der Reaktionszeit auf 36 Stunden, während das Sulfurierungsexperiment zu einer unspezifischen Zersetzung von **17b** führt. Die dabei erhaltenen Verbindungen konnten weder aufgetrennt noch analytisch eindeutig nachgewiesen werden.

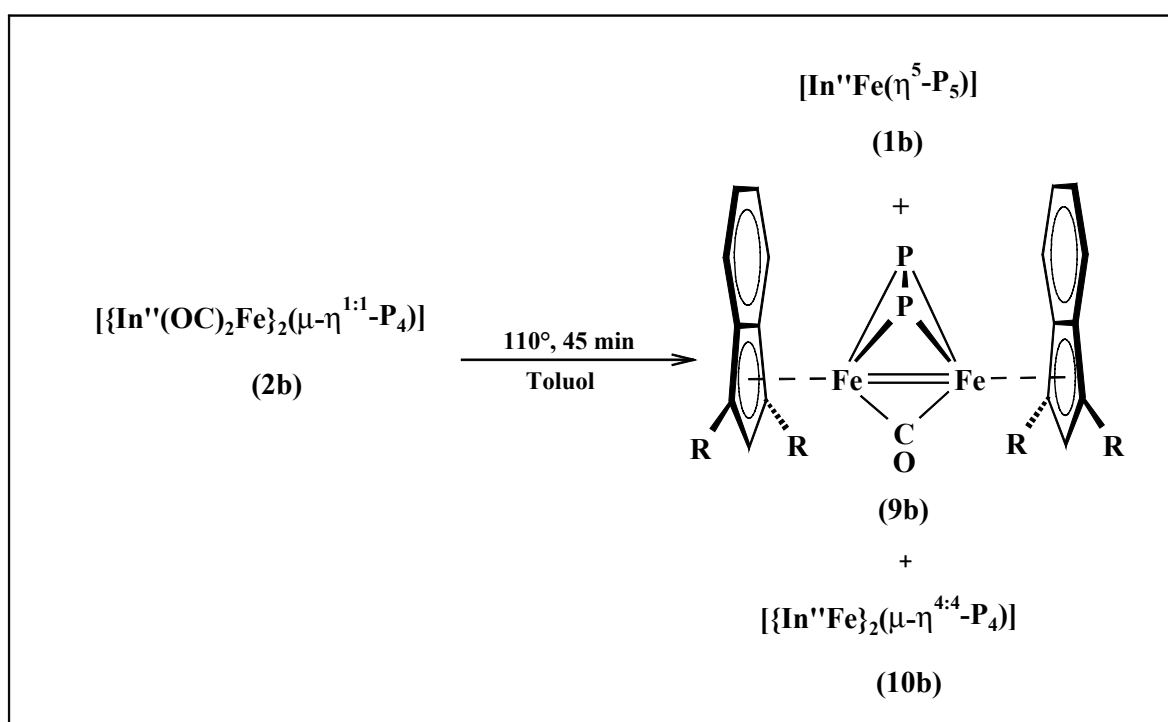
5. Zusammenfassung

Mit dem sterisch anspruchsvollen Di-*tert*-butyl-Indenylliganden kann alternativ zu den bisher verwendeten alkyl- und silylsubstituierten Cyclopentadienylen der komplette Syntheseweg für die P₄-Butterflykomplexe vom Typ [$\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)\text{] (2) über die schonende Ein-$ elektronenreduktion des [(Bromo)(dicarbonyl)(di-*tert*-butyl-Indenyl)-eisen(II)]-Komplex **5b** mit Cobaltocen zum [$\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2\text{] -Eisendimeren (4b) und dessen Kurzzeitthermolysen mit weißem Phosphor zu Verbindung 2b durchgeführt werden. 4b und 5b konnten röntgenstrukturanalytisch eindeutig nachgewiesen werden. Die Ausbeuten für 2b liegen im Durchschnitt um drei bis sieben Prozent höher als bei den entsprechenden Alkyl- oder Silyl-Derivaten. Damit eignet sich 2b hervorragend als Edukt für zahlreiche Umsetzungen.$

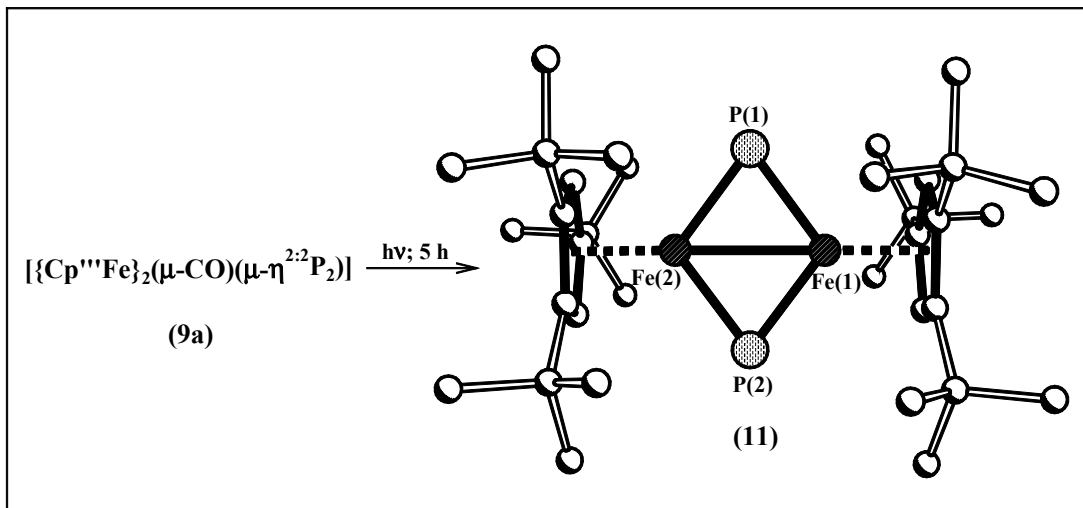


Das erst seit kurzem bekannte Zersetzungsprodukt der Tetraphosphabicyclobutankomplexe [$\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)\text{] (9a) mit einem Fe}_2\text{P}_2\text{-Tetraeder-Gerüst und einer symme-$

trisch verbrückenden CO-Gruppe an der formalen ÜM-Doppelbindung konnte bislang nur für das Cp^{'''}-Derivat erhalten werden. Die Langzeitthermolysen von $[\{\text{In}^{\text{II}}(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**2b**) liefert neben den seit langem bekannten Decarbonylierungsprodukten $[\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (**10b**) und $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**1b**) auch den tetraedranähnlichen Komplex **9b** als äußerst instabile Verbindung.

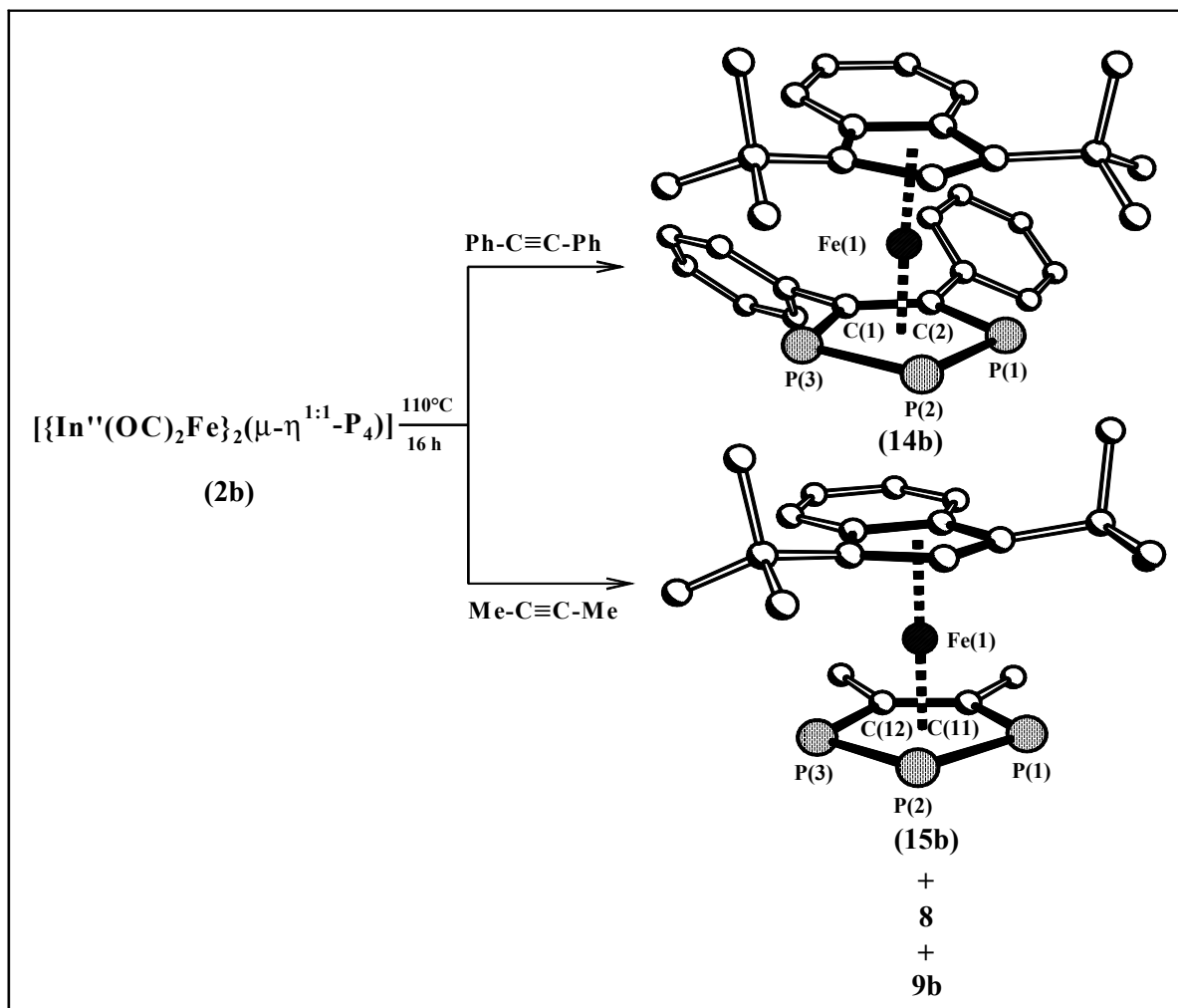


Aus diesem Grund wird das stabilere Cp^{'''}-Derivat photochemisch untersucht. Die photolytisch induzierte Decarbonylierung von **9a** führt zu einer sowohl ³¹P-NMR-spektroskopisch als auch strukturell außergewöhnlichen Verbindung mit zwei gewinkelten μ-P-Liganden im nahezu planaren Fe₂P₂-Vierring und einem Signal für beide Phosphoratome im extremen Tieffeld bei δ = 1406.9 ppm. Derartige Brückenliganden konnten neben $[\{\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-P})_2]$ (**11**) bisher nur ein weiteres Mal röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen werden. Die Komplexbildung mit $[\text{W}(\text{CO})_6]$ an den freien Elektronenpaaren der gewinkelt verbrückenden Phosphorliganden gelingt vermutlich aufgrund sterischer Effekte nicht.



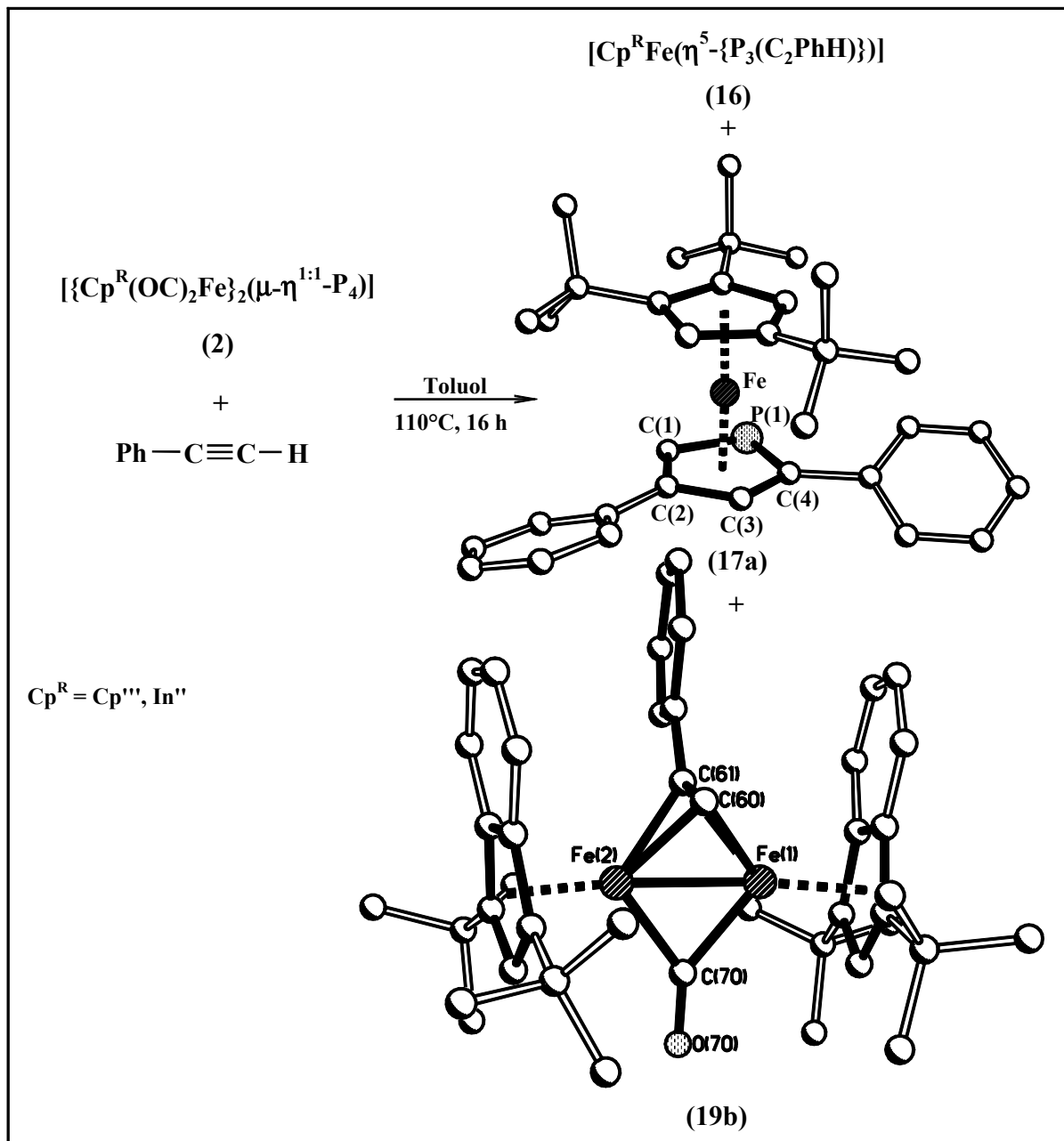
Thermische Umsetzungen des Tetraphoshabicyclobutan-Komplexes **2b** mit einem vierfachen Überschuß an Alkin oder Phosphaalkin liefern in Abhängigkeit vom Substituentenmuster interessante Polyphospholyl-Verbindungen.

Symmetrisch substituierte Alkine führen nahezu ausschließlich zur Bildung der Sandwichkomplexe $[\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{CR})_2\})]$ (**14b,15b**) mit einem η^5 -koordinierten 1,2,3-Triphospholyliganden in sehr guten Ausbeuten.



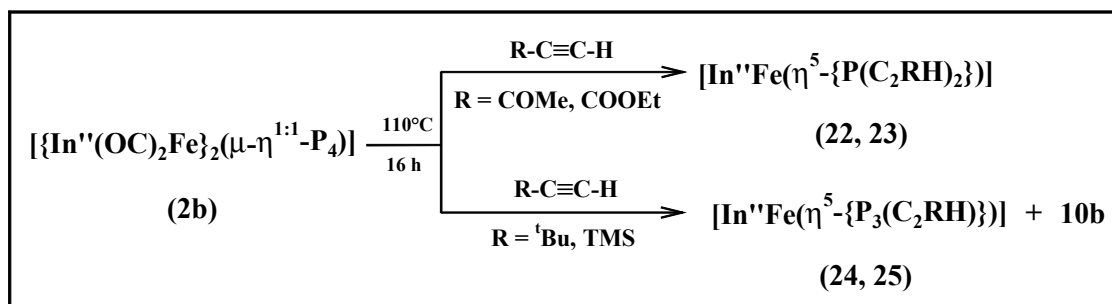
Bei unsymmetrisch substituierten Alkinen tritt im Fall von elektronenziehenden Substituenten am Kohlenstoff-Atom die Synthese von Sandwichkomplexen mit einem Monophospholylliganden dazu in Konkurrenz. Desweiteren entsteht das phosphorfreie, verzerrte Tetraedran $[\{\text{In}^{\text{R}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}_2\text{PhH})]$ (**19**) mit nur fünf GEP, einer formalen Fe-Fe-Doppelbindung und einer bis dahin noch nicht beobachteten CO-Brücke am M_2C_2 -Gerüst.

Wird die Akzeptoreigenschaft des Substituenten durch einen zusätzlichen $-I$ -Effekt noch erhöht, bleibt die Bildung des 1,2,3-Triphosphaferrocens fast ganz aus.

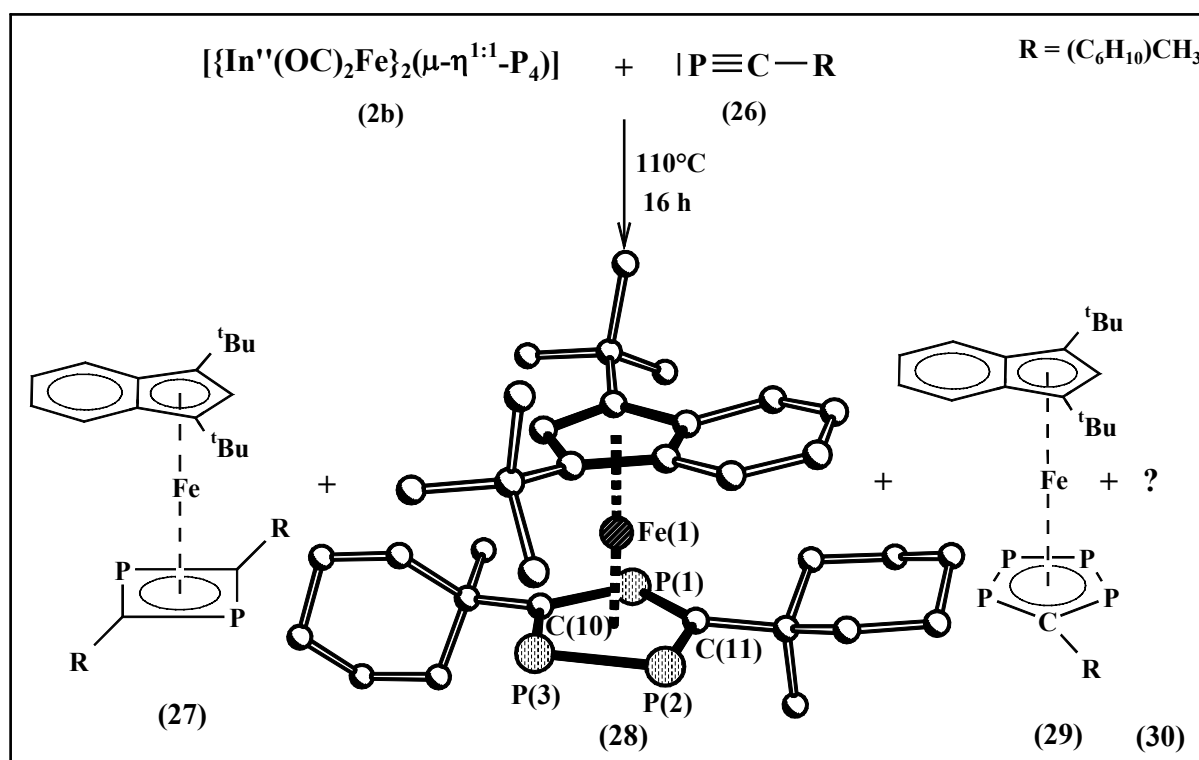


Donor-Substituenten am Kohlenstoff-Atom wie *tert*-Butyl- oder Trimethylsilylgruppen dagegen verhindern die Bildung der Monophosphaferrocene vollständig und liefern einzig Kom-

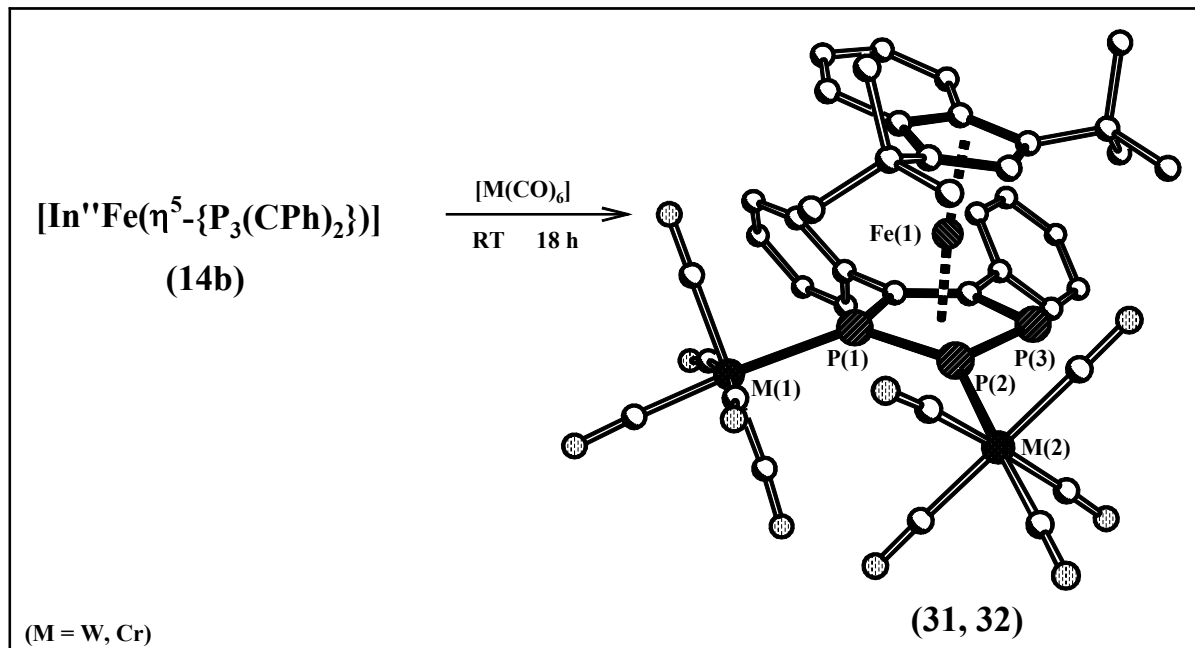
plexe vom Typ $[\text{In}^m\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\text{RH})\})]$. Der Einbau der Acetylen-Einheit in das P_4 -Gerüst wird also durch elektronenziehende Gruppen am C-Atom begünstigt. Sie erhöhen die Elektrophilie an diesem Kohlenstoff und erleichtern so vermutlich den Angriff der freien Elektronenpaare der Phosphoratome.



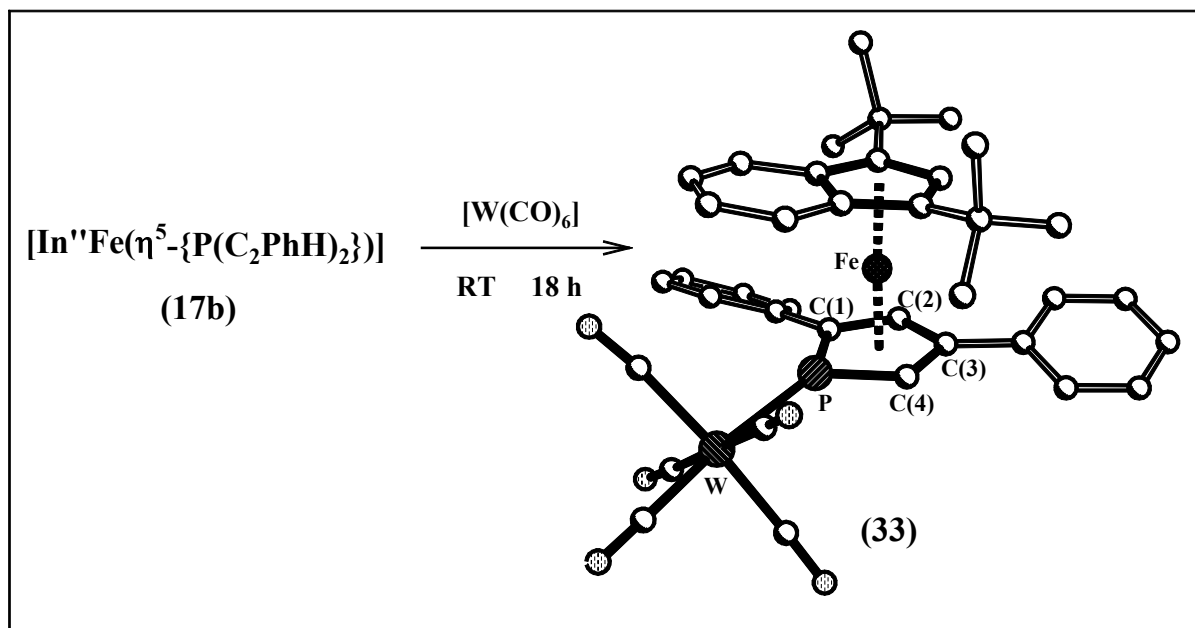
Die Reaktion von **2b** mit einem Phosphaalkin beruht auf dem gleichen Prinzip und führt so ebenfalls zu Sandwichkomplexen mit einem Polyphospholylliganden. Neben dem 1,2,4-Triphospha- **28** und dem 1,2,3,4-Tetraphosphaferrocen **29** wird die Bildung des Komplexes **27** mit einem 1,3-Diphosphet als η^4 -koordiniertem Ligand beobachtet. Dieser ist auf die Cycloaddition zweier Phosphaalkin-Einheiten zurückzuführen, während $[\text{In}^m\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_3(\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_3\}_2)\})]$ (**28**) und $[\text{In}^m\text{Fe}(\eta^5\text{-}\{\text{P}_4(\text{C}\{\text{C}_6\text{H}_{10}\}\text{CH}_3)\})]$ (**29**) durch den Einbau von $\text{P}\equiv\text{C-R}$ in das Tetraphosphabicyclobutan-Gerüst entstehen. In der Vergangenheit war es nur möglich, das Polyphospholyll-Anion von **29** ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Mit dieser Umsetzung gelang die erste Synthese eines Übergangsmetall-Komplexes mit η^5 -koordiniertem 1,2,3,4-Tetraphospholylliganden.



Die Reaktivität der Mono- bzw. 1,2,3-Triphosphaferrocene wird durch die Aromatizität der η^5 -koordinierten Polyphospholylliganden bestimmt.

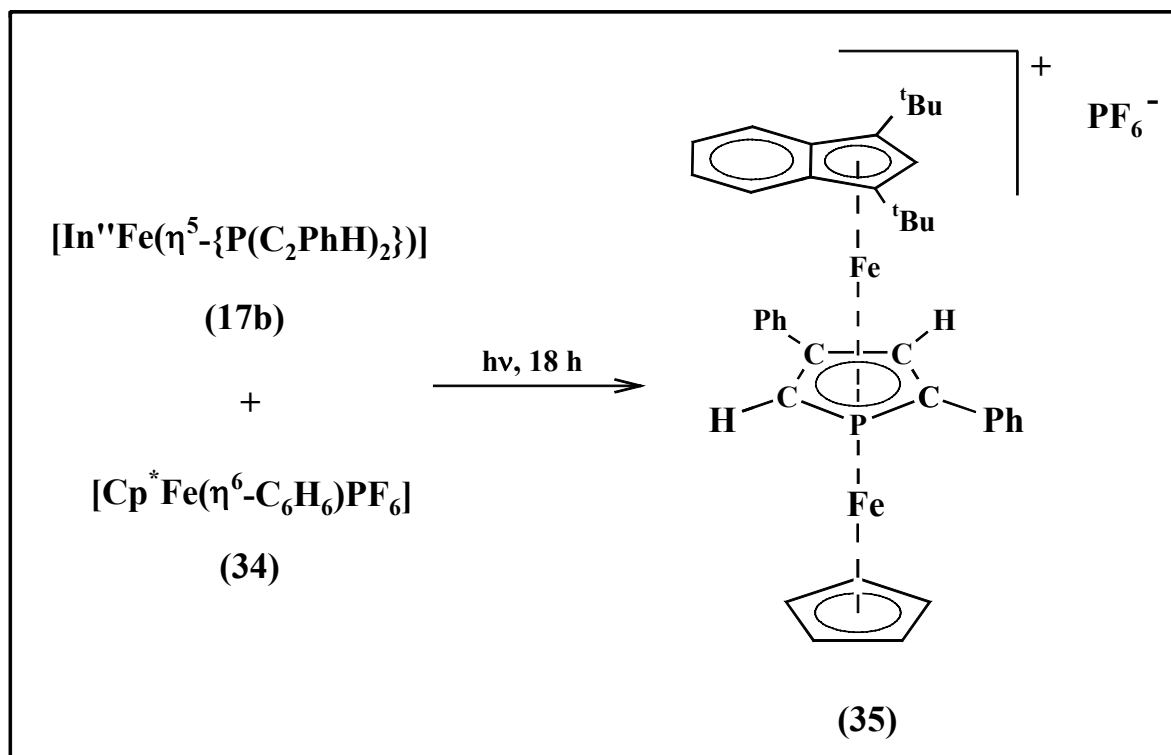


Die Komplexierung eines oder mehrerer Phosphoratome mit ÜM -Fragmenten vom Typ $\{\text{M}(\text{CO})_5\}$ (M = W, Cr) gelingt problemlos bei Raumtemperatur und liefert die röntgenstrukturanalytisch eindeutig charakterisierten Verbindungen 31, 32 und 33.



Versuche zur Oxidation von 14b oder 17b mit Schwefel und Reduktion mit Kalium führten ausnahmslos zur unspezifischen Zersetzung des Eduktes.

Das Aufstockungsverfahren nach *Rybinskaya* zur Bildung von 30 VE-Tripeldeckerkomplexen hat *Hilt* schon 1999 am 1,2,3-Triphosphaferrocen erfolgreich durchgeführt. Diese Reaktion konnte ebenso auf den Monophospholyl-Eisen(II)-Komplex **17b** übertragen werden. Im Gegensatz zum Triphospholyl-Derivat gelang hier die Isolierung des kationischen Tripeldecker-Komplexes $[\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}(\mu\text{-}\eta^{5,5}\text{-P}\{\text{C}_4\text{Ph}_2\text{H}_2\})\{\text{FeCp}^*\}]^+(\text{PF}_6)^-$ (**36**).



6. Literaturverzeichnis

- 1 E. Niecke, R. Rueger, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 553-554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 544.
- 2 B. W. Tattershall, N. L. Kendall, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1517-1521.
- 3 T. Brück, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1989**.
- 4 P. Jutzi, S. Opiela, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *431*, C 29-C 32.
- 5 L. Weber, U. Sonnenberg, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 725-728.
- 6 T. Hilt, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1999**.
- 7 O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4110-4112.
- 8 C. Eichhorn, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern **2000**.
- 9 T. Sögding, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern **2000**.
- 10 O. J. Scherer, C. Eichhorn, T. Sögding, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2944-2945.
- 11 F. A. Cotton, J. D. Jammerson, B. R. Stults, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1774-1779.
- 12 H. Lang, G. Huttner, L. Zsolnai, G. Mohr, B. Sigwarth, U. Weber, O. Orama, I. Jibril, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 157-179.
- 13 O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1425-1427.
- 14 M. Baudler, D. Düster and D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *87*, 544.
- 15 K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon in *Phosphorus: The Carbon Copy*, John Wiley & Sons Ltd., New York, **1998**.
- 16 R. Hoffmann (Nobelvortrag), *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725-739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.
- 17 F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 1.
- 18 J. F. Nixon, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 201.
- 19 R. Bartsch, A. Gelessus, P. B. Hitchcock and J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, C10.
- 20 R. Bartsch, A. Gelessus, P. B. Hitchcock and J. F. Nixon, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **1993**, *77*, 276.
- 21 A. G. Ginzburg, A. S. Batsanov and Yu. T. Struchkov, *Metalloorg. Khim.* **1991**, *4*, 854.
- 22 B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey and A. Mitschler, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3252.
- 23 B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler and L. Richard, *Organometallics* **1982**, *1*, 312.

- 24 F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 139, 77.
- 25 F. Nief, F. Mathey, L. Richard and F. Robert, *Organometallics* **1988**, 7, 921.
- 26 R. M. G. Roberts and A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 126, 67.
- 27 Übersichtsartikel:
- a) O. J. Scherer in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), 1. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**.
- b) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1137-1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1104.
- c) M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, 30, 41-55.
- 28 O. J. Scherer, T. Brück, G. Wollmershäuser, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 935-938.
- 29 a) H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 354, 203-214.
- b) H. Sitzmann, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 1293-1297.
- 30 T. Dezember, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1996**.
- 31 H. Sitzmann, F. Weber, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- 32 F. Weber, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **2001**.
- 33 G. Schwarz, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1995**.
- 34 H. Sitzmann, T. Dezember, W. Kaim, F. Baumann, D. Stalke, J. Kärcher, E. Dormann, H. Winter, C. Wachter, M. Kelemen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 3013-3016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2872.
- 35 D. Catheline, D. Astruc, *Organometallics* **1984**, 3, 1094-1100.
- 36 T. Hilt, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern **1996**.
- 37 U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami, J. Gersdorf, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 290, 77-83.
- 38 Ch. Elschenbroich, A. Salzer in *Organometallchemie*, (Hrsg.: Ch. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf), 3. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart **1993**.
- 39 Jun Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 333, C41-C44.
- 40 R. G. Teller, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2770-2773.
- 41 C. H. Wei, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1351-1361.
- 42 M. V. Andreocci, M. Bossa, C. Cauletti, R. Paolesse, G. Ortaggi, T. Vondrak, M. N. Piancatelli, M. Casarin, M. Dal Colle, G. Granozzi, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 366, 343-355.
- 43 A. Mitschler, B. Rees, M. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3390-3397.
- 44 M. Wallasch, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **2002**.
- 45 K. Wade, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1976**, 18, 1-66.
- 46 D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 311-319.

- 47 O. J. Scherer, G. Schwarz, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 951-957.
- 48 O. J. Scherer, T. Sögding, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- 49 P. Kramkowski, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 959-962.
- 50 Neuere Übersichten: O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 751-762; K. H. Whitmire, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 1-45; M. Peruzzini, I. de los Rios, A. Romerosa, F. Vizza, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 593-608.
- 51 O. J. Scherer, M. Ehses, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 530-533; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 507-510; P. Kramkowski, G. Baum, U. Radius, M. Kaupp, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2890-2898.
- 52 G. Huttner, H. Lang in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 48.
- 53 C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2181-2183; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2044-2046.
- 54 N. C. Zanetti, R.R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2184-2186. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2044-2046.
- 55 M. Scheer, J. Müller, G. Baum, M. Häser, *Chem. Commun.* **1998**, 1051-1052.
- 56 M. Scheer, P. Kramkowski, K. Schuster, *Organometallics*, **1999**, 18, 2874-2883.
- 57 M. C. Fermin, J. Ho, D. W. Stephan, *Organometallics*, **1995**, 14, 4247-4256.
- 58 M. J. A. Johnson, P. M. Lee, A. L. Odom, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 110-113; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 87-91.
- 59 a) A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1586-1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1529;
b) A. Strube, J. Heuser, G. Huttner, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 356, C9-C11;
c) A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 399, 267-279;
d) F. Bringewski, G. Huttner, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 488, C3-C5;
e) S. J. Davis, N. A. Compton, G. Huttner, L. Zsolnai, S. E. Garner, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2731-2738.
- 60 L. Nyulaszi, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6194-6198.
- 61 U. Fleischer, W. Kutzelnigg, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1993**, 77, 105-108.
- 62 E. J. Padma Malar, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3694-3698.
- 63 E. D. Jemmis, A. Chandrasekhar Reddy, *Organometallics* **1988**, 7, 1561-1564.
- 64 A. Dransfeld, L. Nyulaszi, P. v. Ragué Schleyer, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4413-4420.

- 65 H. P. Latscha, G. Schilling, H. A. Klein, *Chemie-Datensammlung*, 1. Aufl. Springer-Verlag, Heidelberg **1990**.
- 66 F. Mathey, A. Mitschler, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3537-3538.
- 67 F. Mathey, *New. J. Chem.* **1987**, *11*, 585-589.
- 68 A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 5633.
- 69 L. Y. Goh, C. K. Chu, R. C. S. Wong, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1951.
- 70 O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, C9.
- 71 P. J. Sullivan, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1982**, *1*, 1547.
- 72 A. S. Faust, C. F. Campana, J. D. Sinclair, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3047.
- 73 J. F. Halet, J. Y. Saillard, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *327*, 365-377.
- 74 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1991**.
- 75 M. Regitz und W. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, C35-C38.
- 76 P. B. Hitchcock, M. J. Maah und J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737.
- 77 P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, R. M. Matos, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, 155-162.
- 78 R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, *440*, 1146-1148.
- 79 R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, C37-C39.
- 80 P. B. Hitchcock, R. M. Matos and J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 319-329.
- 81 R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, C1-C4.
- 82 S. Weigel, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1999**.
- 83 A. Brèque, F. Mathey and C. Santini, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *165*, 129.
- 84 K. J. Chase, R. F. Bryan, M. K. Wood and R. N. Grimes, *Organometallics* **1991**, *10*, 2631.
- 85 G. E. Herberich and B. Ganter, *Organometallics* **1997**, *16*, 522.
- 86 A. R. Kudinov, M. I. Rybinskaya, Y. T. Struchkov, A. I. Ynovskii, P. V. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 187-197.
- 87 K. Mast, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern **1996**.
- 88 J. F. Cordes, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 3084-3085.

- 89 W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele, Metallorganische
Komplexverbindungen, in: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G.
Brauer, Hrsgb.), 3. Auflage, 3. Band, Enke Verlag Stuttgart **1981**, 1848-1849.
- 90 W. Towae, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1979**.

7. Anhang

Tabelle 7.1.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $\{[In''Fe(CO)_2]_2\}$ (4b).

Summenformel	$C_{42}H_{54}Fe_2O_5$	
Molmasse	750.55	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi- Rotation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	$a = 12.8774(16)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.1386(7)$ Å	$\beta = 110.030(15)^\circ$
	$c = 17.246(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$1906.8(4)$ Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.307 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.803 mm ⁻¹	
Kristallgröße	$0.70 \times 0.30 \times 0.16$ mm	
Gemessener θ -Bereich	2.79 bis 25.67°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	19222	
Unabhängige Reflexe	3529 ($R_{int} = 0.0863$)	
Absorptionskorrektur	Numerisch (ABST/PLATON 98)	
Max. und min. Transmission	0.88512 und 0.65929	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	3529 / 5 / 225	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0427$, $wR_2 = 0.1072$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0758$, $wR_2 = 0.1195$	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0501P)^2 + 0.8788P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.047	
Größtes Maximum und Minimum	0.390 und -0.299 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR_2 und alle GooF's basieren auf F^2 . Die konventionellen R-Werte R_1 basieren auf F , wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von $R(\text{obs})$ etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Pro Formeleinheit befindet sich 1 fehlgeordnetes THF-Molekül auf einem Inversionszentrum. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3 -Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert ($Cp-H$, $Ar-H$ und CH_2 -Gruppen) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 7.1.2

Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 4b.
 $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Fe (1)	4157 (1)	27 (1)	242 (1)	30 (1)
C (1)	3210 (3)	-1714 (4)	586 (2)	36 (1)
C (2)	2863 (3)	-282 (4)	726 (2)	36 (1)
C (3)	2427 (3)	396 (4)	-65 (2)	35 (1)
C (4)	2522 (3)	-528 (4)	-695 (2)	34 (1)
C (5)	3017 (3)	-1860 (4)	-285 (2)	36 (1)
C (6)	3254 (3)	-3232 (5)	-591 (3)	47 (1)
C (7)	3632 (3)	-4367 (5)	-57 (3)	55 (1)
C (8)	3822 (3)	-4212 (5)	793 (3)	54 (1)
C (9)	3624 (3)	-2928 (5)	1118 (3)	46 (1)
C (10)	4497 (3)	1159 (4)	-568 (2)	37 (1)
C (11)	4711 (3)	1403 (5)	968 (2)	42 (1)
C (21)	2680 (3)	276 (5)	1501 (2)	46 (1)
C (22)	1687 (4)	-629 (7)	1562 (3)	72 (2)
C (23)	3677 (4)	65 (7)	2295 (2)	64 (1)
C (24)	2353 (4)	1885 (6)	1422 (3)	65 (1)
C (31)	1907 (3)	-297 (5)	-1613 (2)	43 (1)
C (32)	935 (3)	-1397 (6)	-1865 (3)	61 (1)
C (33)	1437 (3)	1257 (5)	-1772 (3)	55 (1)
C (34)	2616 (3)	-572 (6)	-2158 (2)	55 (1)
O (10)	4138 (2)	2155 (3)	-1000 (2)	50 (1)
O (11)	5010 (3)	2360 (4)	1417 (2)	60 (1)
O (40)	-115 (10)	-3524 (15)	479 (8)	144 (4)
C (40)	670 (2)	-4290 (3)	211 (14)	156 (10)
C (41)	500 (15)	-3810 (2)	-54 (11)	104 (5)
C (42)	-160 (2)	-4930 (3)	543 (15)	168 (9)
C (43)	720 (2)	-5220 (2)	-474 (15)	156 (9)

Tabelle 7.1.3 Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für 4b.

Fe (1) -C (11)	1.746 (4)	C (7) -C (8)	1.410 (6)
Fe (1) -C (10)	1.905 (4)	C (8) -C (9)	1.362 (6)
Fe (1) -C (10) #1	1.956 (4)	C (10) -O (10)	1.168 (4)
Fe (1) -C (2)	2.123 (3)	C (10) -Fe (1) #1	1.956 (4)
Fe (1) -C (3)	2.133 (3)	C (11) -O (11)	1.144 (5)
Fe (1) -C (1)	2.207 (3)	C (21) -C (24)	1.523 (6)
Fe (1) -C (4)	2.230 (3)	C (21) -C (23)	1.535 (6)
Fe (1) -C (5)	2.245 (4)	C (21) -C (22)	1.555 (6)
Fe (1) -Fe (1) #1	2.5787 (9)	C (31) -C (34)	1.538 (5)
C (1) -C (2)	1.430 (5)	C (31) -C (33)	1.531 (6)
C (1) -C (9)	1.421 (5)	C (31) -C (32)	1.547 (6)
C (1) -C (5)	1.443 (5)	O (40) -C (43) #2	1.383 (16)
C (2) -C (3)	1.426 (5)	O (40) -C (41)	1.428 (14)
C (2) -C (21)	1.523 (5)	C (40) -C (42)	1.491 (16)
C (3) -C (4)	1.415 (5)	C (40) -C (43)	1.475 (17)
C (4) -C (5)	1.443 (5)	C (41) -C (42) #2	1.410 (16)
C (4) -C (31)	1.523 (5)	C (42) -C (41) #2	1.410 (16)
C (5) -C (6)	1.433 (5)	C (43) -O (40) #2	1.383 (16)
C (6) -C (7)	1.361 (6)		
C (11) -Fe (1) -C (10)	89.71 (17)	C (10) #1 -Fe (1) -C (3)	155.00 (15)
C (11) -Fe (1) -C (10) #1	95.07 (16)	C (2) -Fe (1) -C (3)	39.16 (13)
C (10) -Fe (1) -C (10) #1	96.20 (15)	C (11) -Fe (1) -C (1)	116.97 (16)
C (11) -Fe (1) -C (2)	89.77 (15)	C (10) -Fe (1) -C (1)	151.16 (14)
C (10) -Fe (1) -C (2)	140.25 (14)	C (10) #1 -Fe (1) -C (1)	92.32 (15)
C (10) #1 -Fe (1) -C (2)	123.43 (15)	C (2) -Fe (1) -C (1)	38.50 (14)
C (11) -Fe (1) -C (3)	101.48 (15)	C (3) -Fe (1) -C (1)	63.51 (13)
C (10) -Fe (1) -C (3)	102.44 (14)	C (11) -Fe (1) -C (4)	137.42 (16)

C(10) -Fe(1) -C(4)	89.40 (13)	C(3) -C(4) -C(31)	124.4 (3)
C(10)#1-Fe(1) -C(4)	127.33 (15)	C(5) -C(4) -C(31)	127.7 (3)
C(2) -Fe(1) -C(4)	65.26 (12)	C(3) -C(4) -Fe(1)	67.42 (19)
C(3) -Fe(1) -C(4)	37.78 (13)	C(5) -C(4) -Fe(1)	71.80 (19)
C(1) -Fe(1) -C(4)	63.85 (13)	C(31) -C(4) -Fe(1)	138.4 (2)
C(11) -Fe(1) -C(5)	153.29 (15)	C(6) -C(5) -C(4)	132.2 (3)
C(10) -Fe(1) -C(5)	113.79 (15)	C(6) -C(5) -C(1)	118.8 (4)
C(10)#1-Fe(1) -C(5)	94.78 (15)	C(4) -C(5) -C(1)	108.8 (3)
C(2) -Fe(1) -C(5)	64.18 (13)	C(6) -C(5) -Fe(1)	128.9 (2)
C(3) -Fe(1) -C(5)	62.52 (13)	C(4) -C(5) -Fe(1)	70.6 (2)
C(1) -Fe(1) -C(5)	37.80 (13)	C(1) -C(5) -Fe(1)	69.7 (2)
C(4) -Fe(1) -C(5)	37.61 (13)	C(7) -C(6) -C(5)	119.4 (4)
C(11) -Fe(1) -Fe(1) #1	93.63 (11)	C(6) -C(7) -C(8)	121.4 (4)
C(10) -Fe(1) -Fe(1) #1	48.95 (10)	C(9) -C(8) -C(7)	121.6 (4)
C(10)#1-Fe(1) -Fe(1) #1	47.25 (11)	C(8) -C(9) -C(1)	119.3 (4)
C(2) -Fe(1) -Fe(1) #1	170.31 (11)	O(10) -C(10) -Fe(1)	138.7 (3)
C(3) -Fe(1) -Fe(1) #1	147.84 (9)	O(10) -C(10) -Fe(1) #1	137.2 (3)
C(1) -Fe(1) -Fe(1) #1	132.67 (10)	Fe(1) -C(10) -Fe(1) #1	83.80 (15)
C(4) -Fe(1) -Fe(1) #1	116.89 (8)	O(11) -C(11) -Fe(1)	175.3 (4)
C(5) -Fe(1) -Fe(1) #1	111.18 (9)	C(2) -C(21) -C(24)	111.4 (3)
C(2) -C(1) -C(9)	132.5 (3)	C(2) -C(21) -C(23)	114.0 (3)
C(2) -C(1) -C(5)	107.9 (3)	C(24) -C(21) -C(23)	108.8 (4)
C(9) -C(1) -C(5)	119.5 (4)	C(2) -C(21) -C(22)	105.0 (3)
C(2) -C(1) -Fe(1)	67.58 (19)	C(24) -C(21) -C(22)	108.2 (4)
C(9) -C(1) -Fe(1)	128.1 (3)	C(23) -C(21) -C(22)	109.2 (4)
C(5) -C(1) -Fe(1)	72.54 (19)	C(4) -C(31) -C(34)	113.9 (3)
C(1) -C(2) -C(3)	106.3 (3)	C(4) -C(31) -C(33)	110.3 (3)
C(1) -C(2) -C(21)	127.3 (3)	C(34) -C(31) -C(33)	108.8 (3)
C(3) -C(2) -C(21)	124.4 (3)	C(4) -C(31) -C(32)	106.6 (3)
C(1) -C(2) -Fe(1)	73.92 (18)	C(34) -C(31) -C(32)	108.3 (3)
C(3) -C(2) -Fe(1)	70.79 (18)	C(33) -C(31) -C(32)	108.7 (3)
C(21) -C(2) -Fe(1)	132.8 (3)	C(43) #2-O(40) -C(41)	106.1 (15)
C(4) -C(3) -C(2)	111.5 (3)	C(42) -C(40) -C(43)	108.1 (18)
C(4) -C(3) -Fe(1)	74.81 (19)	C(42) #2-C(41) -O(40)	113.9 (15)
C(2) -C(3) -Fe(1)	70.05 (18)	C(41) #2-C(42) -C(40)	102.1 (16)
C(3) -C(4) -C(5)	105.5 (3)	O(40) #2-C(43) -C(40)	108.0 (17)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $-x+1, -y, -z$ #2 $-x, -y-1, -z$

Tabelle 7.1.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 4b.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe (1)	31 (1)	30 (1)	33 (1)	-1 (1)	12 (1)	1 (1)
C (1)	33 (2)	35 (2)	40 (2)	4 (2)	14 (2)	-2 (1)
C (2)	33 (2)	40 (3)	39 (2)	3 (2)	15 (1)	1 (1)
C (3)	27 (2)	40 (3)	40 (2)	3 (1)	13 (1)	5 (1)
C (4)	29 (2)	41 (2)	35 (2)	0 (1)	13 (1)	-2 (1)
C (5)	28 (2)	36 (2)	44 (2)	-2 (2)	12 (1)	-4 (1)
C (6)	42 (2)	44 (3)	59 (2)	-13 (2)	21 (2)	-5 (2)
C (7)	47 (2)	29 (2)	92 (4)	-4 (2)	25 (2)	-1 (2)
C (8)	48 (2)	34 (3)	79 (3)	15 (2)	20 (2)	2 (2)
C (9)	43 (2)	41 (3)	54 (2)	11 (2)	17 (2)	0 (2)
C (10)	29 (2)	38 (2)	41 (2)	0 (2)	9 (1)	0 (2)
C (11)	40 (2)	42 (3)	47 (2)	-4 (2)	19 (2)	1 (2)
C (21)	49 (2)	53 (3)	42 (2)	2 (2)	24 (2)	4 (2)
C (22)	68 (3)	92 (4)	74 (3)	1 (3)	48 (3)	-6 (3)
C (23)	77 (3)	78 (3)	36 (2)	0 (3)	18 (2)	4 (3)
C (24)	81 (3)	65 (4)	60 (3)	-7 (2)	38 (3)	19 (3)
C (31)	33 (2)	57 (3)	37 (2)	1 (2)	9 (1)	0 (2)
C (32)	42 (2)	79 (4)	55 (3)	-4 (2)	7 (2)	-8 (2)
C (33)	46 (2)	72 (3)	44 (2)	12 (2)	12 (2)	12 (2)
C (34)	52 (2)	79 (4)	35 (2)	-2 (2)	16 (2)	1 (2)
O (10)	38 (1)	46 (2)	65 (2)	21 (2)	16 (1)	7 (1)
O (11)	58 (2)	55 (2)	70 (2)	-28 (2)	25 (2)	-8 (2)

Tabelle 7.1.5**H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 4b.**

	x	y	z	$U(\text{eq})$
H (3)	2119	1329	-154	42
H (6)	3151	-3345	-1148	57
H (7)	3769	-5264	-259	66
H (8)	4089	-5007	1141	64
H (9)	3758	-2846	1681	55
H (22A)	1038	-409	1098	108
H (22B)	1560	-382	2063	108
H (22C)	1852	-1654	1563	108
H (23A)	3873	-952	2362	96
H (23B)	3491	394	2760	96
H (23C)	4291	623	2260	96
H (24A)	2950	2462	1372	98
H (24B)	2194	2187	1902	98
H (24C)	1709	2021	940	98
H (32A)	1220	-2377	-1797	92
H (32B)	490	-1241	-2433	92
H (32C)	491	-1254	-1523	92
H (33A)	941	1409	-1472	82
H (33B)	1045	1384	-2352	82
H (33C)	2031	1951	-1592	82
H (34A)	3173	172	-2054	82
H (34B)	2154	-545	-2729	82
H (34C)	2962	-1515	-2031	82
H (40A)	1388	-4247	641	187
H (40B)	453	-3300	15	187
H (41A)	432	-2970	-415	125
H (41B)	1275	-3907	279	125
H (42A)	174	-5174	1123	201
H (42B)	-773	-4264	471	201
H (43A)	404	-4705	-994	187
H (43B)	1476	-5467	-398	187

Tabelle 7.2.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [In^{III}Fe(CO)₂Br] (5b).

Summenformel	C ₁₉ H ₂₃ BrFeO ₂	
Molmasse	419.13	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	$a = 8.9023(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.2847(13)$ Å	$\beta = 102.322(8)^\circ$
	$c = 14.1961(11)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1887.2(3) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.475 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.922 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.56 x 0.44 x 0.08 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.02 bis 25.68°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	26104	
Unabhängige Reflexe	3549 (Rint = 0.0614)	
Absorptionskorrektur	Numerisch (ABST/PLATON 98)	
Max. und min. Transmission	0.79076 und 0.31325	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	3549 / 0 / 214	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0736	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0573, wR2 = 0.0794	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0472P)^2 + 0.0000P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.862	
Größtes Maximum und Minimum	0.342 und -0.308 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H oder Ar-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 7.2.2

Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 5b.
 $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Br (1)	4837 (1)	2952 (1)	4232 (1)	68 (1)
Fe (1)	7297 (1)	2374 (1)	5096 (1)	41 (1)
C (1)	8350 (4)	3686 (2)	5305 (2)	44 (1)
C (2)	7860 (3)	3368 (2)	6161 (2)	43 (1)
C (3)	8708 (4)	2600 (2)	6438 (2)	42 (1)
C (4)	9628 (3)	2364 (2)	5770 (2)	42 (1)
C (5)	9444 (4)	3075 (2)	5079 (2)	44 (1)
C (6)	10137 (4)	3240 (3)	4280 (2)	60 (1)
C (7)	9712 (5)	3958 (3)	3738 (3)	70 (1)
C (8)	8624 (5)	4546 (3)	3944 (3)	71 (1)
C (9)	7949 (4)	4426 (2)	4702 (2)	58 (1)
C (11)	6932 (4)	3828 (2)	6804 (2)	52 (1)
C (12)	6049 (5)	3151 (3)	7255 (3)	85 (1)
C (13)	8103 (5)	4247 (3)	7626 (3)	82 (1)
C (14)	5844 (7)	4508 (4)	6296 (3)	140 (3)
C (21)	10827 (4)	1640 (2)	5944 (2)	51 (1)
C (22)	11099 (6)	1209 (3)	5035 (3)	88 (1)
C (23)	10397 (6)	943 (3)	6597 (3)	83 (1)
C (24)	12335 (5)	2077 (3)	6467 (4)	98 (2)
C (30)	7385 (4)	1712 (3)	4043 (3)	60 (1)
C (40)	6344 (4)	1548 (3)	5580 (2)	61 (1)
O (30)	7421 (4)	1314 (2)	3435 (2)	88 (1)
O (40)	5741 (4)	1003 (2)	5903 (2)	97 (1)

Tabelle 7.2.3 Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für 5b.

Br (1) -Fe (1)	2.4358 (6)	C (4) -C (5)	1.449 (4)
Fe (1) -C (40)	1.742 (4)	C (4) -C (21)	1.520 (5)
Fe (1) -C (30)	1.820 (4)	C (5) -C (6)	1.424 (4)
Fe (1) -C (3)	2.074 (3)	C (6) -C (7)	1.347 (5)
Fe (1) -C (4)	2.091 (3)	C (7) -C (8)	1.398 (6)
Fe (1) -C (2)	2.126 (3)	C (8) -C (9)	1.352 (5)
Fe (1) -C (5)	2.196 (3)	C (11) -C (14)	1.497 (5)
Fe (1) -C (1)	2.206 (3)	C (11) -C (12)	1.520 (5)
C (1) -C (9)	1.418 (4)	C (11) -C (13)	1.530 (5)
C (1) -C (5)	1.434 (4)	C (21) -C (22)	1.514 (5)
C (1) -C (2)	1.459 (4)	C (21) -C (23)	1.514 (5)
C (2) -C (3)	1.406 (4)	C (21) -C (24)	1.541 (5)
C (2) -C (11)	1.527 (4)	C (30) -O (30)	1.062 (4)
C (3) -C (4)	1.425 (4)	C (40) -O (40)	1.140 (4)
C (40) -Fe (1) -C (30)	91.75 (17)	C (3) -Fe (1) -C (1)	64.45 (11)
C (40) -Fe (1) -C (3)	90.50 (14)	C (4) -Fe (1) -C (1)	66.00 (12)
C (30) -Fe (1) -C (3)	136.27 (14)	C (2) -Fe (1) -C (1)	39.30 (11)
C (40) -Fe (1) -C (4)	109.51 (14)	C (5) -Fe (1) -C (1)	38.03 (11)
C (30) -Fe (1) -C (4)	99.17 (14)	C (40) -Fe (1) -Br (1)	90.00 (12)
C (3) -Fe (1) -C (4)	40.01 (11)	C (30) -Fe (1) -Br (1)	88.83 (12)
C (40) -Fe (1) -C (2)	107.34 (15)	C (3) -Fe (1) -Br (1)	134.84 (9)
C (30) -Fe (1) -C (2)	159.42 (14)	C (4) -Fe (1) -Br (1)	158.51 (9)
C (3) -Fe (1) -C (2)	39.10 (11)	C (2) -Fe (1) -Br (1)	98.56 (8)
C (4) -Fe (1) -C (2)	67.66 (12)	C (5) -Fe (1) -Br (1)	120.57 (8)
C (40) -Fe (1) -C (5)	148.92 (14)	C (1) -Fe (1) -Br (1)	92.79 (8)
C (30) -Fe (1) -C (5)	94.16 (14)	C (9) -C (1) -C (5)	118.7 (3)
C (3) -Fe (1) -C (5)	64.61 (11)	C (9) -C (1) -C (2)	133.4 (3)
C (4) -Fe (1) -C (5)	39.41 (11)	C (5) -C (1) -C (2)	108.0 (3)
C (2) -Fe (1) -C (5)	65.53 (11)	C (9) -C (1) -Fe (1)	126.8 (2)
C (40) -Fe (1) -C (1)	146.53 (15)	C (5) -C (1) -Fe (1)	70.59 (17)
C (30) -Fe (1) -C (1)	121.64 (14)	C (2) -C (1) -Fe (1)	67.40 (17)

C(3)-C(2)-C(1)	105.8(3)	C(4)-C(5)-Fe(1)	66.41(16)
C(3)-C(2)-C(11)	122.9(2)	C(7)-C(6)-C(5)	118.8(4)
C(1)-C(2)-C(11)	129.9(3)	C(6)-C(7)-C(8)	121.8(3)
C(3)-C(2)-Fe(1)	68.46(16)	C(9)-C(8)-C(7)	121.6(3)
C(1)-C(2)-Fe(1)	73.31(16)	C(8)-C(9)-C(1)	119.4(4)
C(11)-C(2)-Fe(1)	132.7(2)	C(14)-C(11)-C(12)	109.6(4)
C(2)-C(3)-C(4)	112.0(2)	C(14)-C(11)-C(2)	114.1(3)
C(2)-C(3)-Fe(1)	72.45(16)	C(12)-C(11)-C(2)	109.5(3)
C(4)-C(3)-Fe(1)	70.64(15)	C(14)-C(11)-C(13)	110.0(4)
C(3)-C(4)-C(5)	105.3(3)	C(12)-C(11)-C(13)	107.0(3)
C(3)-C(4)-C(21)	123.9(3)	C(2)-C(11)-C(13)	106.3(3)
C(5)-C(4)-C(21)	129.1(3)	C(22)-C(21)-C(23)	108.9(3)
C(3)-C(4)-Fe(1)	69.35(17)	C(22)-C(21)-C(4)	114.4(3)
C(5)-C(4)-Fe(1)	74.17(17)	C(23)-C(21)-C(4)	110.6(3)
C(21)-C(4)-Fe(1)	132.3(2)	C(22)-C(21)-C(24)	108.5(3)
C(6)-C(5)-C(1)	119.6(3)	C(23)-C(21)-C(24)	108.5(3)
C(6)-C(5)-C(4)	131.7(3)	C(4)-C(21)-C(24)	105.8(3)
C(1)-C(5)-C(4)	108.7(2)	O(30)-C(30)-Fe(1)	178.7(4)
C(6)-C(5)-Fe(1)	128.4(2)	O(40)-C(40)-Fe(1)	179.0(3)
C(1)-C(5)-Fe(1)	71.38(17)		

Tabelle 7.2.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 5b.

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br(1)	51(1)	74(1)	71(1)	7(1)	-6(1)	1(1)
Fe(1)	39(1)	44(1)	40(1)	2(1)	7(1)	-4(1)
C(1)	48(2)	45(2)	38(1)	1(1)	2(1)	-7(1)
C(2)	41(2)	48(2)	39(1)	-1(1)	5(1)	3(1)
C(3)	44(2)	46(2)	35(1)	3(1)	7(1)	2(1)
C(4)	37(2)	50(2)	39(1)	-3(1)	7(1)	-3(1)
C(5)	43(2)	50(2)	41(2)	-5(1)	11(1)	-11(1)
C(6)	65(3)	67(2)	52(2)	-6(2)	24(2)	-21(2)
C(7)	88(3)	76(3)	50(2)	4(2)	21(2)	-31(2)
C(8)	89(3)	62(2)	53(2)	19(2)	-4(2)	-26(2)
C(9)	61(2)	50(2)	55(2)	10(1)	-4(2)	-7(2)
C(11)	57(2)	55(2)	45(2)	-3(1)	13(1)	15(2)
C(12)	64(3)	102(4)	103(3)	-27(3)	50(2)	-9(2)
C(13)	97(4)	82(3)	74(2)	-35(2)	31(2)	-18(2)
C(14)	184(6)	170(6)	68(3)	12(3)	30(3)	138(5)
C(21)	42(2)	60(2)	52(2)	-5(2)	10(1)	7(2)
C(22)	101(4)	94(3)	72(2)	-10(2)	24(2)	39(3)
C(23)	94(3)	66(3)	99(3)	24(2)	39(3)	32(2)
C(24)	52(3)	105(4)	122(4)	-16(3)	-15(2)	8(2)
C(30)	46(2)	59(2)	73(2)	2(2)	9(2)	-9(2)
C(40)	51(2)	60(2)	69(2)	14(2)	10(2)	0(2)
O(30)	84(2)	104(2)	73(2)	-34(2)	11(2)	-6(2)
O(40)	85(2)	79(2)	132(3)	42(2)	32(2)	-11(2)

Tabelle 7.2.5

H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 5b.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	8673	2282	6991	50
H(6)	10870	2859	4135	72
H(7)	10155	4065	3213	84
H(8)	8358	5033	3551	85
H(9)	7227	4825	4826	69
H(12A)	5482	3439	7670	127
H(12B)	6759	2743	7625	127
H(12C)	5350	2844	6756	127
H(13A)	8777	4621	7363	124

H (13B)	8695	3797	8008	124
H (13C)	7574	4586	8023	124
H (14A)	5287	4278	5693	210
H (14B)	6413	5015	6180	210
H (14C)	5134	4666	6690	210
H (22A)	11894	777	5201	132
H (22B)	11408	1644	4626	132
H (22C)	10168	934	4700	132
H (23A)	9428	688	6296	125
H (23B)	10316	1202	7200	125
H (23C)	11175	498	6709	125
H (24A)	13150	1654	6567	147
H (24B)	12212	2299	7079	147
H (24C)	12581	2550	6082	147

Tabelle 7.3.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $\{Cp''Fe\}_2(\mu-P)_2$ (11).

Summenformel	$C_{34}H_{58}Fe_2P_2$	
Molmasse	640.44	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	$a = 11.7825(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.4476(4)$ Å	$\beta = 91.156(8)^\circ$
	$c = 28.5310(17)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3511.4(3)$ Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.211 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.937 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.52 x 0.36 x 0.36 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.95 bis 25.68°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	46082	
Unabhängige Reflexe	6644 (Rint = 0.0504)	
Absorptionskorrektur	Numerisch (ABST/PLATON 98)	
Max. und min. Transmission	0.78220 und 0.63742	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	6644 / 0 / 361	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0996	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0451, wR2 = 0.1043	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0620P)^2 + 1.4998P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.029	
Größtes Maximum und Minimum	0.554 und -0.376 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 7.3.2**Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 11.**U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Fe (1)	9875 (1)	5761 (1)	1266 (1)	33 (1)
Fe (2)	7829 (1)	6385 (1)	1203 (1)	33 (1)
P (1)	8896 (1)	5929 (1)	643 (1)	49 (1)
P (2)	8791 (1)	6138 (1)	1824 (1)	55 (1)
C (1)	11478 (2)	6177 (2)	1599 (1)	39 (1)
C (2)	11560 (2)	6278 (2)	1090 (1)	37 (1)
C (3)	11278 (2)	5045 (2)	905 (1)	36 (1)
C (4)	10982 (2)	4197 (2)	1269 (1)	38 (1)
C (5)	11132 (2)	4896 (2)	1693 (1)	40 (1)
C (6)	6601 (2)	7753 (2)	1419 (1)	43 (1)
C (7)	6654 (2)	7718 (2)	910 (1)	41 (1)
C (8)	6369 (2)	6451 (2)	772 (1)	42 (1)
C (9)	6167 (2)	5680 (2)	1170 (1)	43 (1)
C (10)	6292 (2)	6495 (2)	1561 (1)	44 (1)
C (11)	11833 (2)	7069 (3)	2005 (1)	56 (1)
C (12)	11445 (4)	8457 (3)	1946 (1)	98 (1)
C (13)	11344 (3)	6605 (4)	2471 (1)	78 (1)
C (14)	13130 (3)	6968 (5)	2071 (1)	99 (1)
C (21)	11945 (2)	7368 (3)	764 (1)	50 (1)
C (22)	11113 (3)	8499 (3)	760 (1)	82 (1)
C (23)	11966 (4)	6896 (4)	264 (1)	95 (1)
C (24)	13130 (3)	7841 (5)	898 (2)	103 (2)
C (41)	10722 (2)	2781 (2)	1225 (1)	46 (1)
C (42)	9971 (3)	2330 (3)	1622 (1)	81 (1)
C (43)	11861 (3)	2080 (3)	1255 (1)	74 (1)
C (44)	10145 (3)	2482 (3)	755 (1)	70 (1)
C (61)	6680 (3)	8843 (3)	1785 (1)	62 (1)
C (62)	7671 (4)	9743 (5)	1719 (2)	149 (3)
C (63)	5580 (4)	9636 (4)	1749 (2)	101 (1)
C (64)	6701 (5)	8289 (4)	2278 (1)	119 (2)
C (71)	6854 (2)	8769 (3)	539 (1)	57 (1)
C (72)	8025 (4)	9340 (5)	561 (2)	144 (3)
C (73)	6727 (5)	8188 (5)	43 (1)	125 (2)
C (74)	5939 (3)	9783 (4)	562 (2)	93 (1)
C (91)	5778 (2)	4293 (3)	1174 (1)	61 (1)
C (92)	6136 (6)	3647 (4)	1620 (2)	168 (3)
C (93)	6273 (6)	3564 (4)	775 (2)	155 (3)
C (94)	4516 (4)	4270 (4)	1131 (3)	179 (4)

Tabelle 7.3.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 11.

Fe (1) -C (4)	2.090 (2)	C (6) -C (61)	1.546 (3)
Fe (1) -P (2)	2.0994 (7)	C (7) -C (8)	1.419 (3)
Fe (1) -C (3)	2.103 (2)	C (7) -C (71)	1.546 (3)
Fe (1) -P (1)	2.1069 (7)	C (8) -C (9)	1.416 (4)
Fe (1) -C (5)	2.102 (2)	C (9) -C (10)	1.410 (3)
Fe (1) -C (2)	2.127 (2)	C (9) -C (91)	1.520 (3)
Fe (1) -C (1)	2.141 (2)	C (11) -C (12)	1.530 (5)
Fe (1) -Fe (2)	2.5004 (4)	C (11) -C (13)	1.539 (4)
Fe (2) -C (9)	2.093 (2)	C (11) -C (14)	1.539 (4)
Fe (2) -P (2)	2.1015 (8)	C (21) -C (23)	1.510 (4)
Fe (2) -C (8)	2.096 (2)	C (21) -C (24)	1.522 (4)
Fe (2) -P (1)	2.1068 (7)	C (21) -C (22)	1.535 (4)
Fe (2) -C (10)	2.101 (2)	C (41) -C (44)	1.524 (4)
Fe (2) -C (7)	2.124 (2)	C (41) -C (43)	1.529 (4)
Fe (2) -C (6)	2.134 (2)	C (41) -C (42)	1.526 (4)
C (1) -C (5)	1.426 (3)	C (61) -C (62)	1.514 (5)
C (1) -C (2)	1.460 (3)	C (61) -C (64)	1.522 (5)
C (1) -C (11)	1.538 (3)	C (61) -C (63)	1.540 (5)
C (2) -C (3)	1.429 (3)	C (71) -C (72)	1.504 (5)
C (2) -C (21)	1.544 (3)	C (71) -C (74)	1.514 (4)
C (3) -C (4)	1.415 (3)	C (71) -C (73)	1.543 (5)
C (4) -C (5)	1.420 (3)	C (91) -C (92)	1.493 (6)
C (4) -C (41)	1.515 (3)	C (91) -C (94)	1.490 (5)
C (6) -C (10)	1.425 (3)	C (91) -C (93)	1.497 (5)
C (6) -C (7)	1.456 (3)		
C (4) -Fe (1) -P (2)	122.20 (7)	P (2) -Fe (2) -C (7)	138.51 (7)
C (4) -Fe (1) -C (3)	39.44 (9)	C (8) -Fe (2) -C (7)	39.30 (9)
P (2) -Fe (1) -C (3)	159.23 (7)	P (1) -Fe (2) -C (7)	104.13 (7)
C (4) -Fe (1) -P (1)	113.53 (7)	C (10) -Fe (2) -C (7)	66.05 (9)
P (2) -Fe (1) -P (1)	107.06 (3)	C (9) -Fe (2) -C (6)	66.99 (9)
C (3) -Fe (1) -P (1)	92.22 (6)	P (2) -Fe (2) -C (6)	101.27 (7)
C (4) -Fe (1) -C (5)	39.61 (9)	C (8) -Fe (2) -C (6)	66.05 (9)
P (2) -Fe (1) -C (5)	94.24 (7)	P (1) -Fe (2) -C (6)	142.10 (7)
C (3) -Fe (1) -C (5)	65.11 (9)	C (10) -Fe (2) -C (6)	39.32 (9)
P (1) -Fe (1) -C (5)	153.08 (7)	C (7) -Fe (2) -C (6)	40.00 (9)
C (4) -Fe (1) -C (2)	67.34 (9)	C (9) -Fe (2) -Fe (1)	144.27 (7)
P (2) -Fe (1) -C (2)	135.73 (7)	P (2) -Fe (2) -Fe (1)	53.43 (2)
C (3) -Fe (1) -C (2)	39.49 (8)	C (8) -Fe (2) -Fe (1)	146.10 (7)
P (1) -Fe (1) -C (2)	106.14 (7)	P (1) -Fe (2) -Fe (1)	53.60 (2)
C (5) -Fe (1) -C (2)	66.15 (9)	C (10) -Fe (2) -Fe (1)	144.92 (7)
C (4) -Fe (1) -C (1)	67.22 (9)	C (7) -Fe (2) -Fe (1)	145.04 (6)
P (2) -Fe (1) -C (1)	99.77 (7)	C (6) -Fe (2) -Fe (1)	144.31 (6)
C (3) -Fe (1) -C (1)	66.09 (9)	Fe (2) -P (1) -Fe (1)	72.80 (2)
P (1) -Fe (1) -C (1)	145.14 (7)	Fe (1) -P (2) -Fe (2)	73.06 (2)
C (5) -Fe (1) -C (1)	39.26 (9)	C (5) -C (1) -C (2)	106.20 (19)
C (2) -Fe (1) -C (1)	40.01 (9)	C (5) -C (1) -C (11)	120.2 (2)
C (4) -Fe (1) -Fe (2)	143.55 (6)	C (2) -C (1) -C (11)	133.0 (2)
P (2) -Fe (1) -Fe (2)	53.51 (2)	C (5) -C (1) -Fe (1)	68.90 (12)
C (3) -Fe (1) -Fe (2)	145.45 (6)	C (2) -C (1) -Fe (1)	69.48 (12)
P (1) -Fe (1) -Fe (2)	53.60 (2)	C (11) -C (1) -Fe (1)	132.97 (18)
C (5) -Fe (1) -Fe (2)	145.18 (6)	C (3) -C (2) -C (1)	106.45 (19)
C (2) -Fe (1) -Fe (2)	145.06 (6)	C (3) -C (2) -C (21)	120.7 (2)
C (1) -Fe (1) -Fe (2)	145.03 (7)	C (1) -C (2) -C (21)	132.7 (2)
C (9) -Fe (2) -P (2)	118.90 (8)	C (3) -C (2) -Fe (1)	69.35 (12)
C (9) -Fe (2) -C (8)	39.51 (10)	C (1) -C (2) -Fe (1)	70.51 (12)
P (2) -Fe (2) -C (8)	157.18 (7)	C (21) -C (2) -Fe (1)	128.05 (16)
C (9) -Fe (2) -P (1)	117.29 (7)	C (4) -C (3) -C (2)	110.60 (19)
P (2) -Fe (2) -P (1)	106.99 (3)	C (4) -C (3) -Fe (1)	69.79 (12)
C (8) -Fe (2) -P (1)	93.33 (7)	C (2) -C (3) -Fe (1)	71.16 (12)
C (9) -Fe (2) -C (10)	39.30 (10)	C (3) -C (4) -C (5)	105.90 (19)
P (2) -Fe (2) -C (10)	92.94 (8)	C (3) -C (4) -C (41)	127.1 (2)
C (8) -Fe (2) -C (10)	65.06 (10)	C (5) -C (4) -C (41)	126.5 (2)
P (1) -Fe (2) -C (10)	156.19 (7)	C (3) -C (4) -Fe (1)	70.77 (13)
C (9) -Fe (2) -C (7)	67.08 (9)	C (5) -C (4) -Fe (1)	70.65 (13)

C(41)-C(4)-Fe(1)	129.67(16)	C(12)-C(11)-C(14)	111.9(3)
C(4)-C(5)-C(1)	110.8(2)	C(13)-C(11)-C(14)	105.0(3)
C(4)-C(5)-Fe(1)	69.74(13)	C(23)-C(21)-C(2)	109.9(2)
C(1)-C(5)-Fe(1)	71.84(13)	C(23)-C(21)-C(24)	108.0(3)
C(10)-C(6)-C(7)	106.1(2)	C(2)-C(21)-C(24)	111.6(2)
C(10)-C(6)-C(61)	120.0(2)	C(23)-C(21)-C(22)	105.5(3)
C(7)-C(6)-C(61)	133.5(2)	C(2)-C(21)-C(22)	112.1(2)
C(10)-C(6)-Fe(2)	69.07(13)	C(24)-C(21)-C(22)	109.5(3)
C(7)-C(6)-Fe(2)	69.63(12)	C(4)-C(41)-C(44)	111.1(2)
C(61)-C(6)-Fe(2)	131.05(18)	C(4)-C(41)-C(43)	106.7(2)
C(8)-C(7)-C(6)	106.6(2)	C(44)-C(41)-C(43)	109.1(3)
C(8)-C(7)-C(71)	120.7(2)	C(4)-C(41)-C(42)	111.0(2)
C(6)-C(7)-C(71)	132.5(2)	C(44)-C(41)-C(42)	109.5(3)
C(8)-C(7)-Fe(2)	69.26(13)	C(43)-C(41)-C(42)	109.4(3)
C(6)-C(7)-Fe(2)	70.38(13)	C(62)-C(61)-C(64)	110.6(4)
C(71)-C(7)-Fe(2)	128.89(16)	C(62)-C(61)-C(6)	114.2(3)
C(7)-C(8)-C(9)	110.5(2)	C(64)-C(61)-C(6)	110.1(3)
C(7)-C(8)-Fe(2)	71.43(13)	C(62)-C(61)-C(63)	108.0(4)
C(9)-C(8)-Fe(2)	70.13(13)	C(64)-C(61)-C(63)	105.3(3)
C(10)-C(9)-C(8)	106.0(2)	C(6)-C(61)-C(63)	108.2(3)
C(10)-C(9)-C(91)	126.5(2)	C(72)-C(71)-C(74)	111.9(4)
C(8)-C(9)-C(91)	127.2(2)	C(72)-C(71)-C(73)	105.4(4)
C(10)-C(9)-Fe(2)	70.66(13)	C(74)-C(71)-C(73)	105.0(3)
C(8)-C(9)-Fe(2)	70.35(13)	C(72)-C(71)-C(7)	114.0(3)
C(91)-C(9)-Fe(2)	128.08(18)	C(74)-C(71)-C(7)	110.4(2)
C(9)-C(10)-C(6)	110.8(2)	C(73)-C(71)-C(7)	109.6(3)
C(9)-C(10)-Fe(2)	70.04(13)	C(92)-C(91)-C(94)	109.1(5)
C(6)-C(10)-Fe(2)	71.61(12)	C(92)-C(91)-C(93)	108.1(5)
C(1)-C(11)-C(12)	114.6(3)	C(94)-C(91)-C(93)	109.4(5)
C(1)-C(11)-C(13)	111.0(2)	C(92)-C(91)-C(9)	111.0(3)
C(12)-C(11)-C(13)	106.1(3)	C(94)-C(91)-C(9)	108.4(3)
C(1)-C(11)-C(14)	107.8(3)	C(93)-C(91)-C(9)	110.9(3)

Tabelle 7.3.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 11.

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe(1)	33(1)	33(1)	33(1)	2(1)	-1(1)	-3(1)
Fe(2)	33(1)	32(1)	35(1)	1(1)	1(1)	-3(1)
P(1)	40(1)	70(1)	35(1)	-5(1)	-2(1)	8(1)
P(2)	47(1)	84(1)	33(1)	4(1)	2(1)	8(1)
C(1)	37(1)	39(1)	42(1)	-1(1)	-6(1)	-4(1)
C(2)	33(1)	36(1)	42(1)	2(1)	-1(1)	-4(1)
C(3)	35(1)	36(1)	38(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
C(4)	37(1)	35(1)	42(1)	3(1)	-4(1)	-2(1)
C(5)	40(1)	43(1)	37(1)	6(1)	-6(1)	-2(1)
C(6)	38(1)	36(1)	56(1)	-9(1)	7(1)	-3(1)
C(7)	34(1)	37(1)	52(1)	5(1)	2(1)	1(1)
C(8)	36(1)	43(1)	46(1)	-6(1)	-4(1)	1(1)
C(9)	34(1)	36(1)	58(1)	-4(1)	4(1)	-5(1)
C(10)	40(1)	43(1)	49(1)	-2(1)	12(1)	-6(1)
C(11)	59(2)	58(2)	49(1)	-13(1)	-9(1)	-14(1)
C(12)	161(4)	52(2)	79(2)	-23(2)	-15(3)	-7(2)
C(13)	94(2)	95(3)	44(2)	-13(2)	-10(2)	-21(2)
C(14)	69(2)	144(4)	83(2)	-24(3)	-19(2)	-34(2)
C(21)	47(1)	46(1)	55(2)	12(1)	0(1)	-10(1)
C(22)	99(3)	49(2)	97(3)	24(2)	7(2)	0(2)
C(23)	155(4)	78(2)	53(2)	12(2)	31(2)	-36(2)
C(24)	67(2)	122(4)	119(3)	53(3)	-7(2)	-40(2)
C(41)	52(1)	34(1)	53(1)	4(1)	-5(1)	-6(1)
C(42)	101(3)	52(2)	91(2)	12(2)	19(2)	-26(2)
C(43)	70(2)	39(2)	112(3)	-3(2)	-16(2)	6(1)
C(44)	89(2)	44(2)	77(2)	-6(1)	-24(2)	-14(2)
C(61)	60(2)	50(2)	75(2)	-28(1)	13(1)	-7(1)
C(62)	107(3)	129(4)	213(6)	-119(4)	61(4)	-70(3)
C(63)	114(3)	74(2)	115(3)	-34(2)	23(3)	29(2)
C(64)	194(5)	99(3)	63(2)	-42(2)	-6(3)	34(3)
C(71)	51(2)	50(2)	71(2)	23(1)	1(1)	3(1)
C(72)	82(3)	158(5)	190(5)	125(5)	-36(3)	-56(3)

C(73)	220 (6)	92 (3)	64 (2)	32 (2)	27 (3)	44 (4)
C(74)	97 (3)	74 (2)	108 (3)	35 (2)	8 (2)	36 (2)
C(91)	53 (2)	37 (1)	94 (2)	-6 (1)	9 (1)	-13 (1)
C(92)	263 (8)	64 (3)	175 (6)	57 (3)	-69 (6)	-68 (4)
C(93)	203 (6)	55 (2)	211 (7)	-59 (3)	99 (5)	-43 (3)
C(94)	61 (2)	68 (3)	409 (12)	-22 (4)	16 (4)	-33 (2)

Tabelle 7.3.5

H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 11.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	11289	4831	589	44
H(5)	11021	4563	1990	48
H(8)	6322	6166	463	50
H(10)	6188	6245	1870	52
H(12A)	11822	8836	1685	147
H(12B)	11629	8929	2226	147
H(12C)	10639	8479	1890	147
H(13A)	10531	6593	2447	117
H(13B)	11579	7175	2719	117
H(13C)	11618	5758	2539	117
H(14A)	13337	6089	2123	149
H(14B)	13368	7470	2337	149
H(14C)	13493	7280	1796	149
H(22A)	11457	9221	611	122
H(22B)	10929	8719	1076	122
H(22C)	10433	8264	590	122
H(23A)	12507	6214	240	142
H(23B)	12179	7586	62	142
H(23C)	11226	6590	173	142
H(24A)	13653	7136	894	154
H(24B)	13123	8206	1206	154
H(24C)	13362	8478	677	154
H(42A)	10360	2458	1917	121
H(42B)	9802	1438	1582	121
H(42C)	9277	2812	1616	121
H(43A)	12341	2378	1010	111
H(43B)	11737	1177	1220	111
H(43C)	12220	2247	1554	111
H(44A)	9442	2944	729	106
H(44B)	9997	1580	734	106
H(44C)	10632	2733	505	106
H(62A)	7659	10397	1955	224
H(62B)	7615	10130	1415	224
H(62C)	8369	9271	1747	224
H(63A)	5626	10339	1965	151
H(63B)	4944	9104	1825	151
H(63C)	5483	9958	1436	151
H(64A)	7353	7746	2318	178
H(64B)	6024	7799	2325	178
H(64C)	6741	8974	2502	178
H(72A)	8168	9785	273	215
H(72B)	8576	8671	604	215
H(72C)	8080	9929	818	215
H(73A)	6841	8845	-187	188
H(73B)	5979	7835	2	188
H(73C)	7281	7525	5	188
H(74A)	6005	10230	855	140
H(74B)	5206	9385	537	140
H(74C)	6026	10378	309	140
H(92A)	5889	4145	1882	252
H(92B)	6948	3570	1633	252
H(92C)	5800	2811	1632	252
H(93A)	7081	3501	820	233
H(93B)	6105	4002	487	233

H(93C)	5950	2720	764	233
H(94A)	4257	3399	1124	269
H(94B)	4281	4694	847	269
H(94C)	4197	4703	1394	269

Tabelle 7.4.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [In^{III}Fe(η⁵-{P₃(CPh)₂})] (14b).

Summenformel	C ₃₁ H ₃₃ FeP ₃	
Molmasse	554.33	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Oszillation	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 8.1076(5)$ Å	$\alpha = 86.891(9)^\circ$
	$b = 12.9458(10)$ Å	$\beta = 78.386(8)^\circ$
	$c = 13.4795(10)$ Å	$\gamma = 84.589(8)^\circ$
Zellvolumen	1378.76(17) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.335 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.739 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.28 x 0.16 x 0.14 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.73 bis 25.68°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	19556	
Unabhängige Reflexe	4911 (Rint = 0.0855)	
Absorptionskorrektur	Analytisch (ABST/PLATON 98)	
Max. und min. Transmission	0.92299 und 0.86171	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	4911 / 0 / 322	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0359, wR2 = 0.0777	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0690, wR2 = 0.0841	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0379P)^2 + 0.0000P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Goof (alle Daten)	0.805	
Größtes Maximum und Minimum	0.326 und -0.181 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle Goof's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H oder Ar-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 7.4.2**Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 14b.**U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Fe (1)	3292 (1)	2234 (1)	6874 (1)	39 (1)
P (1)	5120 (1)	1236 (1)	7740 (1)	62 (1)
P (2)	6100 (1)	1555 (1)	6189 (1)	67 (1)
P (3)	5574 (1)	3183 (1)	6144 (1)	55 (1)
C (1)	4569 (4)	3363 (2)	7425 (2)	43 (1)
C (2)	4376 (4)	2507 (2)	8129 (2)	45 (1)
C (11)	4134 (4)	4464 (2)	7706 (2)	41 (1)
C (12)	3262 (4)	5178 (2)	7160 (2)	51 (1)
C (13)	2943 (5)	6199 (3)	7417 (3)	62 (1)
C (14)	3509 (5)	6538 (3)	8224 (2)	61 (1)
C (15)	4416 (4)	5849 (3)	8765 (2)	57 (1)
C (16)	4723 (4)	4830 (2)	8510 (2)	49 (1)
C (21)	3493 (4)	2597 (2)	9212 (2)	48 (1)
C (22)	2111 (4)	3303 (3)	9516 (2)	56 (1)
C (23)	1308 (5)	3353 (3)	10521 (3)	75 (1)
C (24)	1873 (7)	2707 (4)	11240 (3)	92 (2)
C (25)	3215 (7)	2004 (4)	10959 (3)	86 (1)
C (26)	4043 (5)	1945 (3)	9962 (2)	65 (1)
C (31)	831 (4)	2892 (2)	6674 (2)	36 (1)
C (32)	-20 (4)	3890 (2)	6900 (2)	46 (1)
C (33)	-1016 (4)	4030 (2)	7818 (2)	55 (1)
C (34)	-1228 (4)	3224 (3)	8561 (2)	60 (1)
C (35)	-431 (4)	2275 (3)	8391 (2)	53 (1)
C (36)	638 (4)	2065 (2)	7430 (2)	41 (1)
C (37)	1512 (4)	1136 (2)	6994 (2)	44 (1)
C (38)	2174 (4)	1409 (2)	5971 (2)	44 (1)
C (39)	1817 (4)	2473 (2)	5754 (2)	40 (1)
C (40)	1368 (5)	19 (2)	7397 (3)	62 (1)
C (41)	1364 (7)	-126 (3)	8537 (3)	101 (2)
C (42)	-307 (6)	-275 (3)	7167 (4)	115 (2)
C (43)	2812 (6)	-708 (3)	6834 (3)	79 (1)
C (50)	2041 (4)	2964 (2)	4690 (2)	48 (1)
C (51)	3354 (5)	2301 (3)	3953 (2)	65 (1)
C (52)	321 (5)	2980 (3)	4381 (2)	67 (1)
C (53)	2566 (5)	4078 (3)	4589 (2)	62 (1)

Tabelle 7.4.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 14b.

Fe(1)-C(38)	2.052(3)	C(21)-C(26)	1.397(4)
Fe(1)-C(39)	2.100(3)	C(22)-C(23)	1.381(4)
Fe(1)-C(37)	2.096(3)	C(23)-C(24)	1.367(6)
Fe(1)-C(2)	2.117(3)	C(24)-C(25)	1.356(6)
Fe(1)-C(1)	2.115(3)	C(25)-C(26)	1.379(5)
Fe(1)-C(36)	2.160(3)	C(31)-C(32)	1.423(4)
Fe(1)-C(31)	2.157(3)	C(31)-C(39)	1.436(4)
Fe(1)-P(1)	2.3236(9)	C(31)-C(36)	1.435(4)
Fe(1)-P(3)	2.3377(10)	C(32)-C(33)	1.346(4)
Fe(1)-P(2)	2.3811(10)	C(33)-C(34)	1.404(4)
P(1)-C(2)	1.769(3)	C(34)-C(35)	1.342(4)
P(1)-P(2)	2.1142(13)	C(35)-C(36)	1.431(4)
P(2)-P(3)	2.1110(14)	C(36)-C(37)	1.429(4)
P(3)-C(1)	1.773(3)	C(37)-C(38)	1.414(4)
C(1)-C(2)	1.417(4)	C(37)-C(40)	1.524(4)
C(1)-C(11)	1.486(4)	C(38)-C(39)	1.408(4)
C(2)-C(21)	1.496(4)	C(39)-C(50)	1.520(4)
C(11)-C(12)	1.381(4)	C(40)-C(42)	1.538(6)
C(11)-C(16)	1.391(4)	C(40)-C(43)	1.530(5)
C(12)-C(13)	1.372(4)	C(40)-C(41)	1.538(5)
C(13)-C(14)	1.370(5)	C(50)-C(53)	1.533(4)
C(14)-C(15)	1.374(5)	C(50)-C(52)	1.532(5)
C(15)-C(16)	1.369(4)	C(50)-C(51)	1.534(4)
C(21)-C(22)	1.386(4)		
C(38)-Fe(1)-C(39)	39.63(10)	C(1)-Fe(1)-P(2)	82.55(8)
C(38)-Fe(1)-C(37)	39.84(11)	C(36)-Fe(1)-P(2)	152.22(8)
C(39)-Fe(1)-C(37)	67.60(11)	C(31)-Fe(1)-P(2)	150.66(7)
C(38)-Fe(1)-C(2)	156.97(11)	P(1)-Fe(1)-P(2)	53.39(3)
C(39)-Fe(1)-C(2)	160.20(11)	P(3)-Fe(1)-P(2)	53.14(4)
C(37)-Fe(1)-C(2)	120.50(11)	C(2)-P(1)-P(2)	99.75(10)
C(38)-Fe(1)-C(1)	163.52(10)	C(2)-P(1)-Fe(1)	60.52(9)
C(39)-Fe(1)-C(1)	126.50(11)	P(2)-P(1)-Fe(1)	64.70(4)
C(37)-Fe(1)-C(1)	154.85(10)	P(3)-P(2)-P(1)	99.41(5)
C(2)-Fe(1)-C(1)	39.13(10)	P(3)-P(2)-Fe(1)	62.38(3)
C(38)-Fe(1)-C(36)	65.06(11)	P(1)-P(2)-Fe(1)	61.91(4)
C(39)-Fe(1)-C(36)	66.05(10)	C(1)-P(3)-P(2)	99.53(10)
C(37)-Fe(1)-C(36)	39.20(10)	C(1)-P(3)-Fe(1)	60.09(10)
C(2)-Fe(1)-C(36)	107.77(11)	P(2)-P(3)-Fe(1)	64.48(4)
C(1)-Fe(1)-C(36)	122.03(11)	C(2)-C(1)-C(11)	124.0(2)
C(38)-Fe(1)-C(31)	65.27(11)	C(2)-C(1)-P(3)	120.8(2)
C(39)-Fe(1)-C(31)	39.41(10)	C(11)-C(1)-P(3)	114.87(19)
C(37)-Fe(1)-C(31)	66.30(10)	C(2)-C(1)-Fe(1)	70.50(17)
C(2)-Fe(1)-C(31)	124.04(11)	C(11)-C(1)-Fe(1)	134.5(2)
C(1)-Fe(1)-C(31)	109.90(11)	P(3)-C(1)-Fe(1)	73.32(11)
C(36)-Fe(1)-C(31)	38.83(10)	C(1)-C(2)-C(21)	123.7(3)
C(38)-Fe(1)-P(1)	114.56(8)	C(1)-C(2)-P(1)	120.4(2)
C(39)-Fe(1)-P(1)	153.10(8)	C(21)-C(2)-P(1)	115.8(2)
C(37)-Fe(1)-P(1)	96.24(8)	C(1)-C(2)-Fe(1)	70.36(16)
C(2)-Fe(1)-P(1)	46.66(8)	C(21)-C(2)-Fe(1)	127.3(2)
C(1)-Fe(1)-P(1)	77.10(8)	P(1)-C(2)-Fe(1)	72.82(11)
C(36)-Fe(1)-P(1)	115.37(8)	C(12)-C(11)-C(16)	117.1(3)
C(31)-Fe(1)-P(1)	153.55(7)	C(12)-C(11)-C(1)	123.2(3)
C(38)-Fe(1)-P(3)	119.77(8)	C(16)-C(11)-C(1)	119.5(3)
C(39)-Fe(1)-P(3)	100.25(8)	C(11)-C(12)-C(13)	121.6(3)
C(37)-Fe(1)-P(3)	158.44(8)	C(14)-C(13)-C(12)	120.2(3)
C(2)-Fe(1)-P(3)	77.04(8)	C(15)-C(14)-C(13)	119.4(3)
C(1)-Fe(1)-P(3)	46.58(8)	C(14)-C(15)-C(16)	120.2(3)
C(36)-Fe(1)-P(3)	153.23(8)	C(15)-C(16)-C(11)	121.5(3)
C(31)-Fe(1)-P(3)	116.23(7)	C(22)-C(21)-C(26)	117.3(3)
P(1)-Fe(1)-P(3)	87.47(4)	C(22)-C(21)-C(2)	122.7(3)
C(38)-Fe(1)-P(2)	95.10(9)	C(26)-C(21)-C(2)	120.0(3)
C(39)-Fe(1)-P(2)	111.71(8)	C(21)-C(22)-C(23)	121.2(3)
C(37)-Fe(1)-P(2)	113.20(8)	C(24)-C(23)-C(22)	120.4(4)
C(2)-Fe(1)-P(2)	82.67(8)	C(25)-C(24)-C(23)	119.5(4)

C(24)-C(25)-C(26)	121.1 (4)	C(40)-C(37)-Fe(1)	136.3 (2)
C(25)-C(26)-C(21)	120.5 (4)	C(37)-C(38)-C(39)	111.6 (2)
C(32)-C(31)-C(39)	132.1 (2)	C(37)-C(38)-Fe(1)	71.75 (17)
C(32)-C(31)-C(36)	119.7 (2)	C(39)-C(38)-Fe(1)	72.00 (17)
C(39)-C(31)-C(36)	107.9 (2)	C(38)-C(39)-C(31)	106.0 (2)
C(32)-C(31)-Fe(1)	130.9 (2)	C(38)-C(39)-C(50)	124.2 (2)
C(39)-C(31)-Fe(1)	68.14 (16)	C(31)-C(39)-C(50)	127.9 (2)
C(36)-C(31)-Fe(1)	70.68 (16)	C(38)-C(39)-Fe(1)	68.37 (16)
C(33)-C(32)-C(31)	118.9 (3)	C(31)-C(39)-Fe(1)	72.44 (16)
C(32)-C(33)-C(34)	121.9 (3)	C(50)-C(39)-Fe(1)	135.9 (2)
C(35)-C(34)-C(33)	121.4 (3)	C(37)-C(40)-C(42)	104.9 (3)
C(34)-C(35)-C(36)	119.8 (3)	C(37)-C(40)-C(43)	111.1 (3)
C(37)-C(36)-C(35)	132.9 (3)	C(42)-C(40)-C(43)	108.7 (4)
C(37)-C(36)-C(31)	108.6 (2)	C(37)-C(40)-C(41)	113.8 (3)
C(35)-C(36)-C(31)	118.2 (3)	C(42)-C(40)-C(41)	110.4 (3)
C(37)-C(36)-Fe(1)	68.01 (17)	C(43)-C(40)-C(41)	107.9 (3)
C(35)-C(36)-Fe(1)	131.4 (2)	C(39)-C(50)-C(53)	115.3 (2)
C(31)-C(36)-Fe(1)	70.49 (16)	C(39)-C(50)-C(52)	106.1 (2)
C(38)-C(37)-C(36)	105.7 (2)	C(53)-C(50)-C(52)	108.0 (3)
C(38)-C(37)-C(40)	123.5 (2)	C(39)-C(50)-C(51)	110.4 (2)
C(36)-C(37)-C(40)	128.5 (3)	C(53)-C(50)-C(51)	108.0 (3)
C(38)-C(37)-Fe(1)	68.40 (17)	C(52)-C(50)-C(51)	109.0 (3)
C(36)-C(37)-Fe(1)	72.79 (17)		

Tabelle 7.4.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 14b.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe(1)	34 (1)	42 (1)	37 (1)	0 (1)	-4 (1)	4 (1)
P(1)	60 (1)	59 (1)	66 (1)	-1 (1)	-23 (1)	18 (1)
P(2)	44 (1)	84 (1)	68 (1)	-17 (1)	-5 (1)	19 (1)
P(3)	38 (1)	78 (1)	45 (1)	0 (1)	0 (1)	-8 (1)
C(1)	31 (2)	56 (2)	41 (2)	4 (1)	-8 (1)	-5 (1)
C(2)	40 (2)	53 (2)	44 (2)	4 (1)	-13 (1)	-2 (1)
C(11)	33 (2)	50 (2)	39 (2)	4 (1)	-4 (1)	-7 (1)
C(12)	49 (2)	56 (2)	53 (2)	8 (2)	-19 (2)	-15 (2)
C(13)	61 (3)	52 (2)	79 (2)	10 (2)	-31 (2)	-9 (2)
C(14)	66 (3)	51 (2)	68 (2)	-2 (2)	-10 (2)	-13 (2)
C(15)	59 (3)	66 (2)	50 (2)	-4 (2)	-13 (2)	-18 (2)
C(16)	41 (2)	59 (2)	48 (2)	8 (2)	-12 (1)	-11 (2)
C(21)	58 (2)	51 (2)	39 (2)	7 (1)	-13 (1)	-17 (2)
C(22)	63 (3)	66 (2)	40 (2)	-5 (2)	-2 (2)	-18 (2)
C(23)	77 (3)	93 (3)	52 (2)	-13 (2)	8 (2)	-33 (2)
C(24)	123 (5)	108 (4)	45 (2)	-3 (2)	0 (2)	-54 (3)
C(25)	137 (5)	90 (3)	45 (2)	23 (2)	-35 (2)	-53 (3)
C(26)	88 (3)	62 (2)	54 (2)	10 (2)	-29 (2)	-20 (2)
C(31)	33 (2)	35 (2)	40 (2)	1 (1)	-7 (1)	-2 (1)
C(32)	40 (2)	42 (2)	55 (2)	0 (1)	-12 (1)	2 (1)
C(33)	39 (2)	51 (2)	72 (2)	-13 (2)	-6 (2)	13 (1)
C(34)	43 (2)	78 (2)	50 (2)	-11 (2)	6 (2)	9 (2)
C(35)	40 (2)	67 (2)	45 (2)	4 (1)	2 (1)	1 (2)
C(36)	35 (2)	43 (2)	43 (2)	2 (1)	-5 (1)	-1 (1)
C(37)	41 (2)	38 (2)	50 (2)	2 (1)	-5 (1)	1 (1)
C(38)	46 (2)	39 (2)	45 (2)	-5 (1)	-4 (1)	4 (1)
C(39)	36 (2)	42 (2)	38 (2)	-1 (1)	-4 (1)	-1 (1)
C(40)	65 (3)	44 (2)	70 (2)	15 (2)	-6 (2)	-3 (2)
C(41)	136 (4)	65 (3)	77 (3)	32 (2)	16 (3)	16 (3)
C(42)	89 (4)	68 (3)	193 (5)	40 (3)	-37 (3)	-36 (3)
C(43)	103 (4)	40 (2)	89 (3)	-1 (2)	-14 (2)	7 (2)
C(50)	43 (2)	60 (2)	39 (2)	2 (1)	-10 (1)	-1 (1)
C(51)	67 (3)	87 (3)	36 (2)	4 (2)	-1 (2)	1 (2)
C(52)	58 (3)	93 (3)	53 (2)	4 (2)	-21 (2)	-3 (2)
C(53)	67 (3)	62 (2)	56 (2)	21 (2)	-13 (2)	-8 (2)

Tabelle 7.4.5

H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 14b.

	x	y	z	U(eq)
H(12)	2882	4962	6605	61
H(13)	2340	6662	7043	74
H(14)	3283	7228	8404	74
H(15)	4821	6076	9306	68
H(16)	5339	4373	8882	59
H(22)	1717	3751	9036	67
H(23)	377	3828	10709	90
H(24)	1342	2749	11918	110
H(25)	3583	1554	11447	104
H(26)	4975	1468	9787	78
H(32)	109	4436	6420	55
H(33)	-1580	4680	7965	66
H(34)	-1936	3351	9184	72
H(35)	-574	1755	8898	63
H(38)	2771	943	5499	53
H(41A)	2335	159	8685	151
H(41B)	1398	-853	8725	151
H(41C)	355	225	8914	151
H(42A)	-1232	129	7568	173
H(42B)	-418	-1000	7329	173
H(42C)	-316	-138	6461	173
H(43A)	2806	-658	6122	118
H(43B)	2665	-1409	7081	118
H(43C)	3871	-512	6946	118
H(51A)	4412	2236	4176	98
H(51B)	3500	2627	3288	98
H(51C)	2971	1624	3932	98
H(52A)	4	2283	4392	101
H(52B)	394	3284	3710	101
H(52C)	-512	3382	4848	101
H(53A)	1753	4511	5038	93
H(53B)	2618	4337	3904	93
H(53C)	3657	4084	4763	93

Tabelle 7.5.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [In^{III}Fe(η⁵-{P₃(CMe)₂})] (15b).

Summenformel	C ₂₁ H ₂₉ FeP ₃	
Molmasse	430.20	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Oszillation	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Zelldimensionen	$a = 11.727(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.571(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 28.948(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	4267.6(15) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	
Berechnete Dichte	1.339 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.933 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.44 x 0.40 x 0.08 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.76 bis 25.68°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	56579	
Unabhängige Reflexe	4044 (R _{int} = 0.0896)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.92801 und 0.67877	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	4044 / 0 / 234	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0323, wR ₂ = 0.0745	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0542, wR ₂ = 0.0797	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0481P)^2 + 0.0000P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.904	
Größtes Maximum und Minimum	0.331 und -0.283 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR₂ und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R₁ basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H oder Ar-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 7.5.2**Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 15b.**U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Fe (1)	326 (1)	6268 (1)	1242 (1)	29 (1)
P (1)	1687 (1)	5412 (1)	1686 (1)	54 (1)
P (2)	373 (1)	4433 (1)	1420 (1)	55 (1)
P (3)	458 (1)	4863 (1)	713 (1)	47 (1)
C (1)	-116 (2)	7492 (2)	1706 (1)	33 (1)
C (2)	-1025 (2)	6757 (2)	1649 (1)	35 (1)
C (3)	-1388 (2)	6697 (2)	1180 (1)	34 (1)
C (4)	-703 (2)	7460 (2)	931 (1)	32 (1)
C (5)	-689 (2)	7797 (2)	461 (1)	43 (1)
C (6)	21 (3)	8579 (2)	329 (1)	50 (1)
C (7)	788 (3)	9059 (2)	645 (1)	50 (1)
C (8)	823 (2)	8757 (2)	1094 (1)	41 (1)
C (9)	76 (2)	7945 (2)	1255 (1)	31 (1)
C (10)	3053 (3)	6857 (3)	1186 (1)	72 (1)
C (11)	2107 (2)	6052 (2)	1167 (1)	46 (1)
C (12)	1550 (2)	5827 (2)	746 (1)	41 (1)
C (13)	1850 (3)	6409 (3)	307 (1)	60 (1)
C (21)	313 (2)	7893 (2)	2171 (1)	42 (1)
C (22)	-64 (3)	7162 (3)	2562 (1)	59 (1)
C (23)	-233 (4)	8990 (2)	2241 (1)	69 (1)
C (24)	1608 (3)	8006 (3)	2201 (1)	61 (1)
C (31)	-2485 (2)	6152 (2)	1023 (1)	49 (1)
C (32)	-2811 (4)	5278 (4)	1357 (2)	120 (2)
C (33)	-3403 (3)	7015 (4)	1035 (2)	97 (2)
C (34)	-2448 (3)	5708 (4)	540 (1)	85 (1)

Tabelle 7.5.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 15b.

Fe(1)-C(2)	2.068(2)	C(3)-C(4)	1.444(3)
Fe(1)-C(3)	2.089(2)	C(3)-C(31)	1.526(3)
Fe(1)-C(12)	2.103(2)	C(4)-C(5)	1.425(3)
Fe(1)-C(1)	2.108(2)	C(4)-C(9)	1.445(3)
Fe(1)-C(11)	2.118(3)	C(5)-C(6)	1.344(4)
Fe(1)-C(4)	2.124(2)	C(6)-C(7)	1.418(4)
Fe(1)-C(9)	2.130(2)	C(7)-C(8)	1.354(4)
Fe(1)-P(1)	2.3141(8)	C(8)-C(9)	1.423(3)
Fe(1)-P(3)	2.3428(8)	C(10)-C(11)	1.503(4)
Fe(1)-P(2)	2.3640(9)	C(11)-C(12)	1.409(4)
P(1)-C(11)	1.774(3)	C(12)-C(13)	1.510(4)
P(1)-P(2)	2.1172(13)	C(21)-C(22)	1.524(4)
P(2)-P(3)	2.1193(11)	C(21)-C(24)	1.528(4)
P(3)-C(12)	1.766(3)	C(21)-C(23)	1.534(4)
C(1)-C(2)	1.420(3)	C(31)-C(34)	1.506(4)
C(1)-C(9)	1.444(3)	C(31)-C(32)	1.513(5)
C(1)-C(21)	1.523(3)	C(31)-C(33)	1.529(5)
C(2)-C(3)	1.426(3)		
C(2)-Fe(1)-C(3)	40.11(9)	C(11)-P(1)-Fe(1)	60.70(8)
C(2)-Fe(1)-C(12)	171.80(10)	P(2)-P(1)-Fe(1)	64.30(3)
C(3)-Fe(1)-C(12)	131.81(10)	P(1)-P(2)-P(3)	99.71(4)
C(2)-Fe(1)-C(1)	39.73(9)	P(1)-P(2)-Fe(1)	61.89(3)
C(3)-Fe(1)-C(1)	68.25(9)	P(3)-P(2)-Fe(1)	62.73(3)
C(12)-Fe(1)-C(1)	142.63(10)	C(12)-P(3)-P(2)	98.95(10)
C(2)-Fe(1)-C(11)	148.42(10)	C(12)-P(3)-Fe(1)	59.63(8)
C(3)-Fe(1)-C(11)	166.78(11)	P(2)-P(3)-Fe(1)	63.75(3)
C(12)-Fe(1)-C(11)	39.00(11)	C(2)-C(1)-C(9)	105.6(2)
C(1)-Fe(1)-C(11)	113.66(10)	C(2)-C(1)-C(21)	124.5(2)
C(2)-Fe(1)-C(4)	66.24(9)	C(9)-C(1)-C(21)	128.1(2)
C(3)-Fe(1)-C(4)	40.08(9)	C(2)-C(1)-Fe(1)	68.62(13)
C(12)-Fe(1)-C(4)	106.53(10)	C(9)-C(1)-Fe(1)	70.88(13)
C(1)-Fe(1)-C(4)	67.42(9)	C(21)-C(1)-Fe(1)	136.44(17)
C(11)-Fe(1)-C(4)	127.39(10)	C(1)-C(2)-C(3)	111.7(2)
C(2)-Fe(1)-C(9)	65.81(9)	C(1)-C(2)-Fe(1)	71.65(13)
C(3)-Fe(1)-C(9)	67.26(9)	C(3)-C(2)-Fe(1)	70.73(13)
C(12)-Fe(1)-C(9)	111.50(9)	C(2)-C(3)-C(4)	106.0(2)
C(1)-Fe(1)-C(9)	39.83(9)	C(2)-C(3)-C(31)	124.0(2)
C(11)-Fe(1)-C(9)	105.32(10)	C(4)-C(3)-C(31)	128.2(2)
C(4)-Fe(1)-C(9)	39.73(9)	C(2)-C(3)-Fe(1)	69.16(13)
C(2)-Fe(1)-P(1)	110.46(7)	C(4)-C(3)-Fe(1)	71.28(12)
C(3)-Fe(1)-P(1)	146.23(7)	C(31)-C(3)-Fe(1)	136.06(19)
C(12)-Fe(1)-P(1)	77.61(8)	C(5)-C(4)-C(3)	133.0(2)
C(1)-Fe(1)-P(1)	98.88(7)	C(5)-C(4)-C(9)	119.1(2)
C(11)-Fe(1)-P(1)	46.93(8)	C(3)-C(4)-C(9)	107.9(2)
C(4)-Fe(1)-P(1)	162.74(7)	C(5)-C(4)-Fe(1)	127.43(17)
C(9)-Fe(1)-P(1)	123.02(7)	C(3)-C(4)-Fe(1)	68.64(13)
C(2)-Fe(1)-P(3)	130.39(7)	C(9)-C(4)-Fe(1)	70.34(12)
C(3)-Fe(1)-P(3)	101.70(7)	C(6)-C(5)-C(4)	119.8(2)
C(12)-Fe(1)-P(3)	46.42(8)	C(5)-C(6)-C(7)	121.4(3)
C(1)-Fe(1)-P(3)	169.58(7)	C(8)-C(7)-C(6)	121.3(3)
C(11)-Fe(1)-P(3)	76.75(8)	C(7)-C(8)-C(9)	119.8(2)
C(4)-Fe(1)-P(3)	106.99(7)	C(8)-C(9)-C(1)	132.5(2)
C(9)-Fe(1)-P(3)	140.10(7)	C(8)-C(9)-C(4)	118.7(2)
P(1)-Fe(1)-P(3)	88.12(3)	C(1)-C(9)-C(4)	108.8(2)
C(2)-Fe(1)-P(2)	100.61(7)	C(8)-C(9)-Fe(1)	128.31(17)
C(3)-Fe(1)-P(2)	107.07(7)	C(1)-C(9)-Fe(1)	69.28(13)
C(12)-Fe(1)-P(2)	82.85(8)	C(4)-C(9)-Fe(1)	69.94(13)
C(1)-Fe(1)-P(2)	125.38(7)	C(12)-C(11)-C(10)	120.6(3)
C(11)-Fe(1)-P(2)	82.77(8)	C(12)-C(11)-P(1)	120.8(2)
C(4)-Fe(1)-P(2)	142.56(7)	C(10)-C(11)-P(1)	118.6(2)
C(9)-Fe(1)-P(2)	164.95(7)	C(12)-C(11)-Fe(1)	69.94(14)
P(1)-Fe(1)-P(2)	53.81(3)	C(10)-C(11)-Fe(1)	129.7(2)
P(3)-Fe(1)-P(2)	53.52(3)	P(1)-C(11)-Fe(1)	72.37(10)
C(11)-P(1)-P(2)	99.06(10)	C(11)-C(12)-C(13)	121.5(3)

C(11)-C(12)-P(3)	121.4 (2)	C(22)-C(21)-C(23)	108.9 (2)
C(13)-C(12)-P(3)	117.1 (2)	C(24)-C(21)-C(23)	108.9 (3)
C(11)-C(12)-Fe(1)	71.05 (15)	C(34)-C(31)-C(32)	109.4 (3)
C(13)-C(12)-Fe(1)	127.29 (18)	C(34)-C(31)-C(3)	114.7 (2)
P(3)-C(12)-Fe(1)	73.96 (9)	C(32)-C(31)-C(3)	110.4 (3)
C(1)-C(21)-C(22)	111.2 (2)	C(34)-C(31)-C(33)	107.6 (3)
C(1)-C(21)-C(24)	114.1 (2)	C(32)-C(31)-C(33)	108.9 (4)
C(22)-C(21)-C(24)	107.6 (2)	C(3)-C(31)-C(33)	105.6 (2)
C(1)-C(21)-C(23)	106.0 (2)		

Tabelle 7.5.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 15b.

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe (1)	29 (1)	27 (1)	32 (1)	0 (1)	2 (1)	1 (1)
P (1)	55 (1)	56 (1)	50 (1)	2 (1)	-10 (1)	21 (1)
P (2)	70 (1)	33 (1)	61 (1)	10 (1)	12 (1)	3 (1)
P (3)	53 (1)	40 (1)	49 (1)	-11 (1)	4 (1)	-1 (1)
C (1)	32 (1)	32 (1)	34 (1)	-4 (1)	3 (1)	3 (1)
C (2)	31 (1)	38 (1)	37 (1)	-1 (1)	9 (1)	0 (1)
C (3)	25 (1)	33 (1)	43 (1)	-4 (1)	2 (1)	-2 (1)
C (4)	28 (1)	31 (1)	37 (1)	0 (1)	-2 (1)	5 (1)
C (5)	44 (1)	45 (1)	40 (1)	4 (1)	-7 (1)	4 (1)
C (6)	58 (2)	48 (2)	46 (2)	16 (1)	1 (1)	7 (1)
C (7)	52 (2)	39 (1)	60 (2)	12 (1)	7 (1)	-8 (1)
C (8)	40 (1)	33 (1)	52 (2)	0 (1)	-1 (1)	-6 (1)
C (9)	31 (1)	27 (1)	36 (1)	-1 (1)	1 (1)	5 (1)
C (10)	35 (2)	80 (2)	102 (3)	-20 (2)	10 (2)	-9 (2)
C (11)	28 (1)	45 (2)	64 (2)	-8 (1)	4 (1)	7 (1)
C (12)	39 (1)	41 (1)	44 (2)	-2 (1)	14 (1)	10 (1)
C (13)	63 (2)	60 (2)	57 (2)	4 (2)	27 (2)	9 (2)
C (21)	49 (1)	43 (1)	35 (1)	-10 (1)	-2 (1)	3 (1)
C (22)	74 (2)	69 (2)	34 (1)	0 (1)	-2 (1)	-1 (2)
C (23)	102 (3)	54 (2)	51 (2)	-19 (1)	-9 (2)	18 (2)
C (24)	56 (2)	71 (2)	56 (2)	-10 (2)	-15 (1)	-15 (2)
C (31)	32 (1)	55 (2)	61 (2)	-3 (1)	-3 (1)	-9 (1)
C (32)	94 (3)	132 (4)	135 (4)	55 (3)	-41 (3)	-84 (3)
C (33)	31 (2)	114 (3)	146 (4)	-45 (3)	-12 (2)	14 (2)
C (34)	51 (2)	113 (3)	92 (3)	-44 (2)	-9 (2)	-23 (2)

Tabelle 7.5.5

H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 15b.

	x	y	z	U(eq)
H (2)	-1343	6363	1889	42
H (5)	-1169	7477	246	51
H (6)	10	8810	23	61
H (7)	1276	9592	542	60
H (8)	1333	9079	1296	50
H (10A)	3694	6601	1012	109

H(10B)	3276	6967	1501	109
H(10C)	2794	7517	1056	109
H(13A)	1902	7158	368	90
H(13B)	1269	6285	79	90
H(13C)	2568	6156	193	90
H(22A)	-880	7099	2560	89
H(22B)	179	7454	2853	89
H(22C)	271	6472	2521	89
H(23A)	10	9460	1999	103
H(23B)	-4	9274	2534	103
H(23C)	-1049	8922	2233	103
H(24A)	1955	7316	2178	91
H(24B)	1810	8327	2490	91
H(24C)	1873	8446	1952	91
H(32A)	-3528	4975	1266	181
H(32B)	-2877	5567	1663	181
H(32C)	-2235	4735	1355	181
H(33A)	-3199	7577	826	146
H(33B)	-3465	7294	1342	146
H(33C)	-4121	6715	943	146
H(34A)	-1861	5178	520	128
H(34B)	-2289	6271	326	128
H(34C)	-3171	5393	467	128

Tabelle 7.6.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Cp^{III}Fe(η⁵-P{C₂PhH}₂)] (17a).

Summenformel	C ₃₃ H ₄₁ FeP	
Molmasse	524.48	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Oszillation	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Zelldimensionen	$a = 10.5821(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.6027(8)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 33.0952(18)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5814.5(6) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	
Berechnete Dichte	1.198 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.592 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.41 x 0.39 x 0.13 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.36 bis 26.02°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	64880	
Unabhängige Reflexe	5529 (Rint = 0.1183)	
Absorptionskorrektur	Analytisch (ABST/PLATON 98)	
Max. und min. Transmission	0.92982 und 0.80057	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	5529 / 10 / 370	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0806	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0930, wR2 = 0.0932	
Wichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0460P)^2 + 0.0000P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
GooF (alle Daten)	0.841	
Größtes Maximum und Minimum	0.255 und -0.201 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung werden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H oder Ar-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 7.6.2**Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 17a.**U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe	2195 (1)	1126 (1)	3710 (1)	43 (1)
P (1)	2423 (4)	-209 (3)	3515 (1)	58 (1)
C (1)	3603 (17)	525 (11)	3426 (6)	78 (7)
C (2)	3254 (19)	1208 (13)	3193 (7)	50 (5)
C (3)	1930 (2)	1146 (14)	3109 (8)	42 (5)
C (4)	1340 (2)	457 (14)	3266 (8)	52 (6)
P (2)	3759 (6)	340 (5)	3429 (2)	61 (1)
C (10)	2202 (17)	-15 (12)	3494 (7)	69 (7)
C (40)	1230 (2)	387 (15)	3275 (10)	40 (6)
C (30)	1770 (3)	1075 (19)	3084 (10)	45 (6)
C (20)	3100 (2)	1142 (17)	3136 (7)	36 (4)
C (5)	2218 (2)	1120 (2)	4339 (1)	50 (1)
C (6)	3052 (2)	1754 (2)	4188 (1)	49 (1)
C (7)	2269 (2)	2269 (2)	3947 (1)	49 (1)
C (8)	998 (2)	2003 (2)	3951 (1)	49 (1)
C (9)	984 (2)	1302 (2)	4184 (1)	51 (1)
C (21)	3990 (3)	1845 (2)	3022 (1)	53 (1)
C (22)	3492 (3)	2579 (2)	2907 (1)	62 (1)
C (23)	4254 (3)	3198 (2)	2772 (1)	75 (1)
C (24)	5545 (4)	3091 (3)	2751 (1)	83 (1)
C (25)	6060 (3)	2369 (3)	2861 (1)	79 (1)
C (26)	5297 (3)	1742 (2)	2995 (1)	67 (1)
C (41)	-59 (3)	200 (2)	3233 (1)	51 (1)
C (42)	-668 (3)	-234 (2)	3532 (1)	66 (1)
C (43)	-1932 (3)	-438 (2)	3494 (1)	80 (1)
C (44)	-2602 (3)	-221 (2)	3155 (1)	78 (1)
C (45)	-2005 (3)	196 (2)	2854 (1)	76 (1)
C (46)	-742 (3)	410 (2)	2891 (1)	63 (1)
C (51)	2380 (3)	449 (2)	4651 (1)	64 (1)
C (52)	2183 (5)	814 (3)	5072 (1)	116 (2)
C (53)	3636 (4)	10 (3)	4639 (2)	130 (2)
C (54)	1358 (4)	-191 (2)	4602 (1)	97 (1)
C (61)	4423 (3)	2000 (2)	4286 (1)	65 (1)
C (62)	4490 (4)	2228 (3)	4726 (1)	131 (2)
C (63)	4817 (3)	2733 (2)	4042 (1)	83 (1)
C (64)	5437 (3)	1356 (3)	4179 (2)	120 (2)
C (81)	-146 (2)	2484 (2)	3802 (1)	60 (1)
C (82)	-399 (5)	3108 (3)	4123 (1)	147 (2)
C (83)	-1299 (3)	1947 (3)	3761 (2)	129 (2)
C (84)	72 (4)	2893 (3)	3403 (1)	111 (2)

Tabelle 7.6.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 17a.

Fe-C(2)	2.050(18)	C(5)-C(51)	1.528(4)
Fe-C(9)	2.047(3)	C(6)-C(7)	1.432(4)
Fe-C(7)	2.055(3)	C(6)-C(61)	1.541(4)
Fe-C(8)	2.088(3)	C(7)-C(8)	1.415(4)
Fe-C(5)	2.081(3)	C(8)-C(9)	1.396(4)
Fe-C(40)	2.15(3)	C(8)-C(81)	1.532(4)
Fe-C(4)	2.05(3)	C(21)-C(22)	1.381(4)
Fe-C(6)	2.101(3)	C(21)-C(26)	1.396(4)
Fe-C(20)	2.125(19)	C(22)-C(23)	1.380(4)
Fe-P(2)	2.304(8)	C(23)-C(24)	1.380(5)
Fe-P(1)	2.321(5)	C(24)-C(25)	1.366(5)
P(1)-C(4)	1.79(2)	C(25)-C(26)	1.390(5)
P(1)-C(1)	1.770(16)	C(41)-C(46)	1.388(4)
C(1)-C(2)	1.42(3)	C(41)-C(42)	1.384(4)
C(2)-C(21)	1.43(2)	C(42)-C(43)	1.386(4)
C(2)-C(3)	1.43(3)	C(43)-C(44)	1.376(5)
C(3)-C(4)	1.40(3)	C(44)-C(45)	1.367(5)
C(4)-C(41)	1.54(2)	C(45)-C(46)	1.388(4)
P(2)-C(20)	1.79(2)	C(51)-C(52)	1.534(5)
P(2)-C(10)	1.763(16)	C(51)-C(54)	1.524(5)
C(10)-C(40)	1.42(3)	C(51)-C(53)	1.517(5)
C(40)-C(41)	1.40(3)	C(61)-C(62)	1.507(5)
C(40)-C(30)	1.43(4)	C(61)-C(63)	1.519(5)
C(30)-C(20)	1.42(4)	C(61)-C(64)	1.556(5)
C(20)-C(21)	1.55(3)	C(81)-C(84)	1.501(5)
C(5)-C(9)	1.435(4)	C(81)-C(82)	1.509(5)
C(5)-C(6)	1.462(4)	C(81)-C(83)	1.516(5)
C(2)-Fe-C(9)	166.6(5)	C(9)-Fe-P(2)	147.07(18)
C(2)-Fe-C(7)	103.7(7)	C(7)-Fe-P(2)	130.5(2)
C(9)-Fe-C(7)	66.38(11)	C(8)-Fe-P(2)	170.1(2)
C(2)-Fe-C(8)	127.2(5)	C(5)-Fe-P(2)	113.04(18)
C(9)-Fe-C(8)	39.45(11)	C(40)-Fe-P(2)	75.4(7)
C(7)-Fe-C(8)	39.94(10)	C(4)-Fe-P(2)	73.8(7)
C(2)-Fe-C(5)	145.9(7)	C(6)-Fe-P(2)	105.9(2)
C(9)-Fe-C(5)	40.68(10)	C(20)-Fe-P(2)	47.5(7)
C(7)-Fe-C(5)	67.78(12)	C(2)-Fe-P(1)	77.0(6)
C(8)-Fe-C(5)	68.16(11)	C(9)-Fe-P(1)	114.41(15)
C(2)-Fe-C(40)	74.9(14)	C(7)-Fe-P(1)	169.67(12)
C(9)-Fe-C(40)	107.2(8)	C(8)-Fe-P(1)	146.60(14)
C(7)-Fe-C(40)	143.2(7)	C(5)-Fe-P(1)	105.71(15)
C(8)-Fe-C(40)	111.5(7)	C(40)-Fe-P(1)	47.1(7)
C(5)-Fe-C(40)	132.2(8)	C(4)-Fe-P(1)	48.0(6)
C(2)-Fe-C(4)	71.3(7)	C(6)-Fe-P(1)	129.62(13)
C(9)-Fe-C(4)	110.5(7)	C(20)-Fe-P(1)	73.6(8)
C(7)-Fe-C(4)	142.2(6)	P(2)-Fe-P(1)	43.3(3)
C(8)-Fe-C(4)	112.6(6)	C(4)-P(1)-C(1)	87.1(9)
C(5)-Fe-C(4)	135.9(7)	C(4)-P(1)-Fe	58.1(8)
C(40)-Fe-C(4)	3.7(15)	C(1)-P(1)-Fe	57.5(6)
C(2)-Fe-C(6)	111.1(7)	C(2)-C(1)-P(1)	117.2(14)
C(9)-Fe-C(6)	67.83(11)	C(1)-C(2)-C(21)	131.6(17)
C(7)-Fe-C(6)	40.30(10)	C(1)-C(2)-C(3)	107.6(16)
C(8)-Fe-C(6)	68.15(10)	C(21)-C(2)-C(3)	120.6(15)
C(5)-Fe-C(6)	40.92(11)	C(1)-C(2)-Fe	68.7(11)
C(40)-Fe-C(6)	173.1(8)	C(21)-C(2)-Fe	132.6(15)
C(4)-Fe-C(6)	176.6(7)	C(3)-C(2)-Fe	67.8(12)
C(2)-Fe-C(20)	7.2(15)	C(4)-C(3)-C(2)	115.1(8)
C(9)-Fe-C(20)	164.7(6)	C(3)-C(4)-C(41)	128.9(16)
C(7)-Fe-C(20)	108.3(8)	C(3)-C(4)-P(1)	112.8(15)
C(8)-Fe-C(20)	127.3(7)	C(41)-C(4)-P(1)	118.3(14)
C(5)-Fe-C(20)	152.6(8)	C(3)-C(4)-Fe	68.1(15)
C(40)-Fe-C(20)	67.8(8)	C(41)-C(4)-Fe	128.5(16)
C(4)-Fe-C(20)	64.2(14)	P(1)-C(4)-Fe	73.9(8)
C(6)-Fe-C(20)	118.2(9)	C(20)-P(2)-C(10)	87.0(10)
C(2)-Fe-P(2)	46.2(5)	C(20)-P(2)-Fe	61.0(7)

C(10) -P(2) -Fe	57.9 (7)	C(22) -C(21) -C(2)	123.6 (8)
C(40) -C(10) -P(2)	117.2 (17)	C(26) -C(21) -C(2)	118.2 (8)
C(10) -C(40) -C(41)	130 (2)	C(22) -C(21) -C(20)	120.0 (9)
C(10) -C(40) -C(30)	108 (2)	C(26) -C(21) -C(20)	121.8 (9)
C(41) -C(40) -C(30)	122 (2)	C(2) -C(21) -C(20)	10 (2)
C(10) -C(40) -Fe	65.4 (14)	C(23) -C(22) -C(21)	121.5 (3)
C(41) -C(40) -Fe	130.9 (19)	C(22) -C(23) -C(24)	119.9 (4)
C(30) -C(40) -Fe	69.5 (19)	C(25) -C(24) -C(23)	119.6 (3)
C(20) -C(30) -C(40)	113.9 (12)	C(24) -C(25) -C(26)	120.7 (3)
C(30) -C(20) -C(21)	129.2 (19)	C(21) -C(26) -C(25)	120.2 (4)
C(30) -C(20) -P(2)	113.3 (16)	C(46) -C(41) -C(42)	118.1 (3)
C(21) -C(20) -P(2)	117.0 (16)	C(46) -C(41) -C(40)	122.1 (13)
C(30) -C(20) -Fe	70.3 (15)	C(42) -C(41) -C(40)	119.7 (13)
C(21) -C(20) -Fe	120.1 (18)	C(46) -C(41) -C(4)	119.2 (10)
P(2) -C(20) -Fe	71.5 (7)	C(42) -C(41) -C(4)	122.7 (10)
C(9) -C(5) -C(6)	106.1 (2)	C(40) -C(41) -C(4)	3.6 (18)
C(9) -C(5) -C(51)	119.7 (3)	C(41) -C(42) -C(43)	120.7 (3)
C(6) -C(5) -C(51)	133.5 (2)	C(44) -C(43) -C(42)	120.6 (3)
C(9) -C(5) -Fe	68.38 (15)	C(45) -C(44) -C(43)	119.2 (3)
C(6) -C(5) -Fe	70.26 (15)	C(44) -C(45) -C(46)	120.7 (3)
C(51) -C(5) -Fe	132.9 (2)	C(41) -C(46) -C(45)	120.6 (3)
C(7) -C(6) -C(5)	105.7 (2)	C(5) -C(51) -C(52)	108.1 (3)
C(7) -C(6) -C(61)	120.3 (3)	C(5) -C(51) -C(54)	111.0 (3)
C(5) -C(6) -C(61)	133.3 (2)	C(52) -C(51) -C(54)	105.9 (3)
C(7) -C(6) -Fe	68.14 (15)	C(5) -C(51) -C(53)	115.6 (3)
C(5) -C(6) -Fe	68.82 (14)	C(52) -C(51) -C(53)	109.3 (3)
C(61) -C(6) -Fe	134.2 (2)	C(54) -C(51) -C(53)	106.5 (4)
C(8) -C(7) -C(6)	111.0 (3)	C(6) -C(61) -C(62)	108.4 (3)
C(8) -C(7) -Fe	71.29 (16)	C(6) -C(61) -C(63)	111.0 (3)
C(6) -C(7) -Fe	71.56 (16)	C(62) -C(61) -C(63)	107.3 (3)
C(9) -C(8) -C(7)	106.0 (2)	C(6) -C(61) -C(64)	114.8 (3)
C(9) -C(8) -C(81)	127.2 (3)	C(62) -C(61) -C(64)	111.2 (3)
C(7) -C(8) -C(81)	125.8 (3)	C(63) -C(61) -C(64)	103.9 (3)
C(9) -C(8) -Fe	68.67 (15)	C(84) -C(81) -C(82)	109.6 (4)
C(7) -C(8) -Fe	68.77 (15)	C(84) -C(81) -C(83)	108.2 (3)
C(81) -C(8) -Fe	135.9 (2)	C(82) -C(81) -C(83)	108.8 (4)
C(8) -C(9) -C(5)	111.2 (2)	C(84) -C(81) -C(8)	113.5 (2)
C(8) -C(9) -Fe	71.88 (16)	C(82) -C(81) -C(8)	105.7 (3)
C(5) -C(9) -Fe	70.94 (15)	C(83) -C(81) -C(8)	111.0 (3)
C(22) -C(21) -C(26)	118.0 (3)		

Tabelle 7.6.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 17a.

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe	42 (1)	41 (1)	46 (1)	0 (1)	-1 (1)	3 (1)
P(1)	61 (1)	43 (2)	71 (1)	-6 (1)	-7 (1)	9 (1)
C(1)	49 (6)	74 (14)	112 (10)	-50 (8)	19 (6)	3 (7)
C(2)	44 (6)	42 (7)	64 (10)	-16 (5)	-13 (4)	9 (6)
C(3)	57 (13)	29 (5)	39 (6)	4 (5)	1 (6)	-5 (6)
C(4)	39 (7)	67 (13)	50 (9)	-4 (8)	-2 (5)	-5 (6)
P(2)	54 (2)	54 (3)	75 (2)	-6 (2)	5 (2)	13 (2)
C(10)	88 (13)	27 (9)	93 (10)	-8 (6)	28 (9)	3 (7)
C(40)	59 (14)	16 (8)	45 (11)	-4 (6)	3 (8)	1 (7)
C(30)	23 (6)	73 (14)	39 (7)	-21 (7)	-1 (5)	-10 (7)
C(20)	31 (8)	53 (8)	24 (4)	-10 (6)	8 (6)	-11 (5)
C(5)	55 (1)	52 (2)	43 (1)	2 (1)	-5 (1)	1 (2)
C(6)	54 (2)	45 (2)	47 (2)	-4 (1)	-8 (1)	-1 (1)
C(7)	58 (2)	39 (2)	50 (2)	1 (1)	-2 (1)	2 (1)
C(8)	51 (2)	48 (2)	48 (2)	-1 (1)	1 (1)	12 (1)
C(9)	49 (2)	57 (2)	47 (2)	0 (1)	4 (1)	2 (1)
C(21)	52 (2)	60 (2)	46 (2)	-11 (2)	7 (1)	-7 (2)
C(22)	61 (2)	65 (3)	60 (2)	0 (2)	4 (1)	-9 (2)
C(23)	82 (2)	69 (3)	74 (2)	1 (2)	5 (2)	-17 (2)
C(24)	85 (3)	89 (4)	76 (3)	-4 (2)	12 (2)	-36 (2)
C(25)	58 (2)	113 (4)	66 (2)	-15 (2)	15 (2)	-28 (2)

C(26)	49(2)	90(3)	63(2)	-7(2)	12(1)	-5(2)
C(41)	51(2)	45(2)	56(2)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(42)	71(2)	61(3)	67(2)	12(2)	-4(2)	-14(2)
C(43)	74(2)	76(3)	91(3)	22(2)	4(2)	-22(2)
C(44)	54(2)	71(3)	110(3)	13(2)	-4(2)	-9(2)
C(45)	59(2)	81(3)	90(3)	19(2)	-21(2)	-6(2)
C(46)	60(2)	67(2)	63(2)	15(2)	-6(1)	-7(2)
C(51)	77(2)	59(2)	57(2)	16(2)	-12(2)	-2(2)
C(52)	187(4)	106(4)	56(2)	21(2)	-13(3)	-41(3)
C(53)	113(3)	112(4)	164(5)	80(4)	-3(3)	32(3)
C(54)	129(3)	68(3)	96(3)	35(2)	-25(2)	-30(2)
C(61)	65(2)	63(2)	66(2)	4(2)	-15(2)	-10(2)
C(62)	135(4)	189(6)	70(3)	-6(3)	-23(2)	-87(4)
C(63)	72(2)	86(3)	91(3)	9(2)	-11(2)	-25(2)
C(64)	56(2)	100(4)	204(6)	-3(3)	-35(3)	5(2)
C(81)	55(2)	66(2)	60(2)	0(2)	-1(1)	19(2)
C(82)	176(4)	164(5)	100(4)	-56(3)	-41(3)	126(4)
C(83)	56(2)	107(4)	224(6)	20(4)	-22(3)	22(2)
C(84)	95(3)	140(4)	98(3)	44(3)	4(2)	62(3)

Tabelle 7.6.5**H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 17a.**

	x	y	z	U(eq)
H(1)	4418	465	3527	94
H(3)	1497	1533	2962	50
H(10)	2023	-446	3664	83
H(30)	1297	1446	2938	54
H(7)	2556	2719	3807	59
H(9)	267	992	4232	61
H(22)	2623	2659	2922	74
H(23)	3897	3687	2696	90
H(24)	6062	3508	2663	100
H(25)	6930	2296	2846	95
H(26)	5658	1252	3067	81
H(42)	-224	-391	3762	80
H(43)	-2331	-724	3699	96
H(44)	-3452	-357	3130	94
H(45)	-2450	338	2623	92
H(46)	-351	696	2685	76
H(52A)	2824	1211	5122	175
H(52B)	2236	397	5272	175
H(52C)	1366	1064	5085	175
H(53A)	3800	-173	4369	195
H(53B)	3606	-444	4818	195
H(53C)	4297	369	4723	195
H(54A)	541	53	4633	146
H(54B)	1467	-599	4805	146
H(54C)	1423	-430	4339	146
H(62A)	3829	2605	4787	197
H(62B)	5295	2470	4782	197
H(62C)	4388	1755	4890	197
H(63A)	4785	2607	3760	125
H(63B)	5663	2884	4115	125
H(63C)	4253	3172	4099	125
H(64A)	5157	836	4269	180
H(64B)	6219	1489	4310	180
H(64C)	5563	1346	3891	180
H(82A)	308	3468	4141	220
H(82B)	-523	2846	4378	220
H(82C)	-1145	3407	4053	220
H(83A)	-2003	2262	3669	193
H(83B)	-1497	1714	4019	193
H(83C)	-1127	1527	3570	193
H(84A)	-616	3253	3348	167
H(84B)	125	2495	3193	167
H(84C)	848	3192	3414	167

Tabelle 7.7.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\{\text{In}^{\text{II}}\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{2,2}\text{-C}_2\text{PhH})]$ (19).

Summenformel	$\text{C}_{43}\text{H}_{52}\text{Fe}_2\text{O}$	
Molmasse	696.55	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	$a = 10.8952(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 21.6148(13)$ Å	$\beta = 90.951(7)^\circ$
	$c = 15.1455(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3566.2(4)$ Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.297 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.846 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.40 x 0.33 x 0.12 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.85 bis 25.68°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	37016	
Unabhängige Reflexe	6756 (Rint = 0.0809)	
Absorptionskorrektur	Numerisch (STOE/XRED)	
Max. und min. Transmission	.8891 und .7223	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	6756 / 0 / 427	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0677	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0664, wR2 = 0.0734	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0367\text{P})^2 + 0.0000\text{P}]$ mit $\text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$	
Goof (alle Daten)	0.780	
Größtes Maximum und Minimum	0.240 und -0.215 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle Goof's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und der 1.2-fache Wert (CH-Gruppen, Cp-H und Ar-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$\text{Goof} = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 7.7.2

Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 19.U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe (1)	8683 (1)	1173 (1)	2189 (1)	29 (1)
Fe (2)	8148 (1)	159 (1)	2493 (1)	29 (1)
O (70)	8271 (2)	424 (1)	618 (1)	62 (1)
C (1)	8384 (2)	2156 (1)	2323 (2)	32 (1)
C (2)	8239 (2)	1971 (1)	1420 (2)	33 (1)
C (3)	9380 (2)	1713 (1)	1174 (2)	37 (1)
C (4)	10228 (2)	1706 (1)	1893 (2)	37 (1)
C (5)	9610 (2)	1994 (1)	2613 (2)	36 (1)
C (6)	9959 (3)	2122 (1)	3509 (2)	47 (1)
C (7)	9154 (3)	2402 (1)	4044 (2)	52 (1)
C (8)	7976 (3)	2583 (1)	3744 (2)	50 (1)
C (9)	7593 (2)	2462 (1)	2914 (2)	40 (1)
C (11)	7109 (2)	-523 (1)	3207 (2)	34 (1)
C (12)	6853 (2)	-565 (1)	2276 (2)	34 (1)
C (13)	7985 (2)	-697 (1)	1880 (2)	36 (1)
C (14)	8967 (2)	-712 (1)	2515 (2)	35 (1)
C (15)	8410 (2)	-618 (1)	3347 (2)	35 (1)
C (16)	8880 (3)	-588 (1)	4242 (2)	45 (1)
C (17)	8106 (3)	-487 (1)	4905 (2)	54 (1)
C (18)	6839 (3)	-399 (1)	4761 (2)	53 (1)
C (19)	6341 (3)	-414 (1)	3943 (2)	45 (1)
C (21)	11588 (2)	1542 (1)	1828 (2)	50 (1)
C (22)	12296 (3)	2150 (2)	1815 (4)	117 (2)
C (23)	11822 (3)	1175 (2)	1003 (3)	96 (2)
C (24)	12050 (3)	1163 (2)	2610 (2)	78 (1)
C (31)	7146 (2)	2107 (1)	814 (2)	38 (1)
C (32)	7366 (3)	1856 (2)	-111 (2)	58 (1)
C (33)	5972 (2)	1813 (2)	1164 (2)	52 (1)
C (34)	6989 (3)	2812 (1)	750 (2)	50 (1)
C (41)	10286 (2)	-888 (1)	2305 (2)	44 (1)
C (42)	10589 (4)	-699 (3)	1376 (3)	110 (2)
C (43)	10443 (4)	-1565 (2)	2419 (5)	146 (3)
C (44)	11201 (3)	-559 (2)	2894 (3)	103 (2)
C (51)	5592 (2)	-567 (1)	1822 (2)	44 (1)
C (52)	4903 (3)	37 (2)	1981 (3)	65 (1)
C (53)	4863 (3)	-1116 (2)	2183 (2)	58 (1)
C (54)	5735 (3)	-656 (2)	827 (2)	63 (1)
C (60)	9021 (2)	720 (1)	3275 (2)	35 (1)
C (61)	7841 (2)	882 (1)	3267 (2)	33 (1)
C (62)	6962 (2)	1125 (1)	3888 (2)	36 (1)
C (63)	7313 (3)	1193 (1)	4769 (2)	47 (1)
C (64)	6535 (3)	1454 (2)	5370 (2)	60 (1)
C (65)	5405 (3)	1664 (2)	5109 (2)	65 (1)
C (66)	5030 (3)	1590 (2)	4247 (2)	61 (1)
C (67)	5795 (2)	1320 (1)	3637 (2)	44 (1)
C (70)	8335 (3)	533 (1)	1383 (2)	40 (1)

Tabelle 7.7.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 19.

Fe(1)-C(70)	1.881(3)	C(11)-C(12)	1.436(4)
Fe(1)-C(60)	1.943(2)	C(11)-C(15)	1.444(4)
Fe(1)-C(61)	1.988(3)	C(12)-C(13)	1.409(4)
Fe(1)-C(3)	2.084(3)	C(12)-C(51)	1.526(3)
Fe(1)-C(4)	2.094(3)	C(13)-C(14)	1.427(3)
Fe(1)-C(5)	2.135(2)	C(14)-C(15)	1.423(4)
Fe(1)-C(2)	2.133(2)	C(14)-C(41)	1.525(4)
Fe(1)-C(1)	2.160(2)	C(15)-C(16)	1.442(4)
Fe(1)-Fe(2)	2.3161(5)	C(16)-C(17)	1.339(4)
Fe(2)-C(70)	1.880(3)	C(17)-C(18)	1.407(4)
Fe(2)-C(60)	1.934(2)	C(18)-C(19)	1.345(4)
Fe(2)-C(61)	1.986(3)	C(21)-C(23)	1.505(5)
Fe(2)-C(13)	2.077(3)	C(21)-C(24)	1.518(4)
Fe(2)-C(14)	2.084(3)	C(21)-C(22)	1.524(5)
Fe(2)-C(12)	2.129(2)	C(31)-C(32)	1.524(4)
Fe(2)-C(15)	2.135(2)	C(31)-C(33)	1.531(4)
Fe(2)-C(11)	2.160(3)	C(31)-C(34)	1.538(4)
O(70)-C(70)	1.182(3)	C(41)-C(43)	1.483(5)
C(1)-C(9)	1.416(4)	C(41)-C(44)	1.505(4)
C(1)-C(2)	1.431(3)	C(41)-C(42)	1.507(5)
C(1)-C(5)	1.442(3)	C(51)-C(52)	1.526(4)
C(2)-C(3)	1.418(4)	C(51)-C(54)	1.530(4)
C(2)-C(31)	1.519(3)	C(51)-C(53)	1.534(4)
C(3)-C(4)	1.416(3)	C(60)-C(61)	1.332(4)
C(4)-C(5)	1.434(4)	C(61)-C(62)	1.452(4)
C(4)-C(21)	1.529(4)	C(62)-C(63)	1.388(4)
C(5)-C(6)	1.431(4)	C(62)-C(67)	1.387(4)
C(6)-C(7)	1.348(4)	C(63)-C(64)	1.376(4)
C(7)-C(8)	1.410(4)	C(64)-C(65)	1.363(4)
C(8)-C(9)	1.345(4)	C(65)-C(66)	1.371(4)
C(11)-C(19)	1.424(4)	C(66)-C(67)	1.383(4)
C(70)-Fe(1)-C(60)	102.25(11)	C(5)-Fe(1)-Fe(2)	147.81(7)
C(70)-Fe(1)-C(61)	102.13(11)	C(2)-Fe(1)-Fe(2)	144.91(6)
C(60)-Fe(1)-C(61)	39.59(10)	C(1)-Fe(1)-Fe(2)	150.86(7)
C(70)-Fe(1)-C(3)	90.30(11)	C(70)-Fe(2)-C(60)	102.63(11)
C(60)-Fe(1)-C(3)	147.19(10)	C(70)-Fe(2)-C(61)	102.23(11)
C(61)-Fe(1)-C(3)	164.09(11)	C(60)-Fe(2)-C(61)	39.70(10)
C(70)-Fe(1)-C(4)	114.81(12)	C(70)-Fe(2)-C(13)	89.54(11)
C(60)-Fe(1)-C(4)	108.48(10)	C(60)-Fe(2)-C(13)	150.49(10)
C(61)-Fe(1)-C(4)	137.18(10)	C(61)-Fe(2)-C(13)	162.11(11)
C(3)-Fe(1)-C(4)	39.63(9)	C(70)-Fe(2)-C(14)	110.44(12)
C(70)-Fe(1)-C(5)	153.66(12)	C(60)-Fe(2)-C(14)	110.56(10)
C(60)-Fe(1)-C(5)	94.75(10)	C(61)-Fe(2)-C(14)	141.13(10)
C(61)-Fe(1)-C(5)	103.79(10)	C(13)-Fe(2)-C(14)	40.12(9)
C(3)-Fe(1)-C(5)	65.13(10)	C(70)-Fe(2)-C(12)	104.99(11)
C(4)-Fe(1)-C(5)	39.62(10)	C(60)-Fe(2)-C(12)	150.89(11)
C(70)-Fe(1)-C(2)	101.47(11)	C(61)-Fe(2)-C(12)	123.55(10)
C(60)-Fe(1)-C(2)	155.17(10)	C(13)-Fe(2)-C(12)	39.13(10)
C(61)-Fe(1)-C(2)	126.90(10)	C(14)-Fe(2)-C(12)	67.70(10)
C(3)-Fe(1)-C(2)	39.26(10)	C(70)-Fe(2)-C(15)	149.78(12)
C(4)-Fe(1)-C(2)	67.30(9)	C(60)-Fe(2)-C(15)	93.61(10)
C(5)-Fe(1)-C(2)	66.02(9)	C(61)-Fe(2)-C(15)	106.48(10)
C(70)-Fe(1)-C(1)	139.09(10)	C(13)-Fe(2)-C(15)	65.18(10)
C(60)-Fe(1)-C(1)	116.30(10)	C(14)-Fe(2)-C(15)	39.40(10)
C(61)-Fe(1)-C(1)	99.29(10)	C(12)-Fe(2)-C(15)	66.25(9)
C(3)-Fe(1)-C(1)	64.85(10)	C(70)-Fe(2)-C(11)	143.77(11)
C(4)-Fe(1)-C(1)	66.57(10)	C(60)-Fe(2)-C(11)	112.22(11)
C(5)-Fe(1)-C(1)	39.23(9)	C(61)-Fe(2)-C(11)	98.46(11)
C(2)-Fe(1)-C(1)	38.94(9)	C(13)-Fe(2)-C(11)	64.81(11)
C(70)-Fe(1)-Fe(2)	51.97(9)	C(14)-Fe(2)-C(11)	66.63(10)
C(60)-Fe(1)-Fe(2)	53.13(7)	C(12)-Fe(2)-C(11)	39.13(10)
C(61)-Fe(1)-Fe(2)	54.31(7)	C(15)-Fe(2)-C(11)	39.29(10)
C(3)-Fe(1)-Fe(2)	140.63(8)	C(70)-Fe(2)-Fe(1)	52.01(8)
C(4)-Fe(1)-Fe(2)	140.26(7)	C(60)-Fe(2)-Fe(1)	53.49(8)

C(61) -Fe(2) -Fe(1)	54.38 (8)	C(15) -C(14) -Fe(2)	72.22 (14)
C(13) -Fe(2) -Fe(1)	140.72 (8)	C(41) -C(14) -Fe(2)	128.76 (19)
C(14) -Fe(2) -Fe(1)	138.50 (8)	C(16) -C(15) -C(14)	133.5 (3)
C(12) -Fe(2) -Fe(1)	146.45 (7)	C(16) -C(15) -C(11)	117.6 (3)
C(15) -Fe(2) -Fe(1)	146.37 (7)	C(14) -C(15) -C(11)	108.8 (2)
C(11) -Fe(2) -Fe(1)	151.79 (7)	C(16) -C(15) -Fe(2)	125.13 (18)
C(9) -C(1) -C(2)	132.5 (2)	C(14) -C(15) -Fe(2)	68.38 (14)
C(9) -C(1) -C(5)	119.4 (2)	C(11) -C(15) -Fe(2)	71.27 (14)
C(2) -C(1) -C(5)	108.1 (2)	C(17) -C(16) -C(15)	119.6 (3)
C(9) -C(1) -Fe(1)	127.78 (19)	C(16) -C(17) -C(18)	122.3 (3)
C(2) -C(1) -Fe(1)	69.53 (14)	C(19) -C(18) -C(17)	121.3 (3)
C(5) -C(1) -Fe(1)	69.45 (14)	C(18) -C(19) -C(11)	119.4 (3)
C(3) -C(2) -C(1)	106.1 (2)	C(23) -C(21) -C(24)	107.8 (3)
C(3) -C(2) -C(31)	126.8 (2)	C(23) -C(21) -C(22)	110.5 (4)
C(1) -C(2) -C(31)	126.6 (2)	C(24) -C(21) -C(22)	108.3 (3)
C(3) -C(2) -Fe(1)	68.49 (14)	C(23) -C(21) -C(4)	110.7 (3)
C(1) -C(2) -Fe(1)	71.53 (13)	C(24) -C(21) -C(4)	112.6 (3)
C(31) -C(2) -Fe(1)	130.87 (17)	C(22) -C(21) -C(4)	107.0 (3)
C(2) -C(3) -C(4)	111.5 (2)	C(2) -C(31) -C(32)	110.7 (2)
C(2) -C(3) -Fe(1)	72.25 (15)	C(2) -C(31) -C(33)	111.2 (2)
C(4) -C(3) -Fe(1)	70.57 (15)	C(32) -C(31) -C(33)	108.4 (2)
C(3) -C(4) -C(5)	105.7 (2)	C(2) -C(31) -C(34)	108.3 (2)
C(3) -C(4) -C(21)	125.1 (3)	C(32) -C(31) -C(34)	108.3 (2)
C(5) -C(4) -C(21)	128.2 (2)	C(33) -C(31) -C(34)	109.9 (2)
C(3) -C(4) -Fe(1)	69.80 (14)	C(43) -C(41) -C(44)	108.8 (4)
C(5) -C(4) -Fe(1)	71.73 (14)	C(43) -C(41) -C(42)	110.4 (4)
C(21) -C(4) -Fe(1)	132.06 (19)	C(44) -C(41) -C(42)	105.8 (3)
C(6) -C(5) -C(4)	133.2 (2)	C(43) -C(41) -C(14)	109.2 (3)
C(6) -C(5) -C(1)	118.2 (3)	C(44) -C(41) -C(14)	112.1 (3)
C(4) -C(5) -C(1)	108.6 (2)	C(42) -C(41) -C(14)	110.4 (2)
C(6) -C(5) -Fe(1)	124.2 (2)	C(12) -C(51) -C(52)	111.6 (2)
C(4) -C(5) -Fe(1)	68.65 (14)	C(12) -C(51) -C(54)	109.8 (2)
C(1) -C(5) -Fe(1)	71.31 (13)	C(52) -C(51) -C(54)	108.7 (3)
C(7) -C(6) -C(5)	119.4 (3)	C(12) -C(51) -C(53)	108.0 (2)
C(6) -C(7) -C(8)	122.0 (3)	C(52) -C(51) -C(53)	110.3 (3)
C(9) -C(8) -C(7)	120.9 (3)	C(54) -C(51) -C(53)	108.4 (2)
C(8) -C(9) -C(1)	120.0 (2)	C(61) -C(60) -Fe(2)	72.26 (15)
C(19) -C(11) -C(12)	132.2 (2)	C(61) -C(60) -Fe(1)	72.02 (15)
C(19) -C(11) -C(15)	119.8 (2)	Fe(2) -C(60) -Fe(1)	73.37 (9)
C(12) -C(11) -C(15)	108.0 (2)	C(60) -C(61) -C(62)	137.4 (2)
C(19) -C(11) -Fe(2)	126.72 (19)	C(60) -C(61) -Fe(1)	68.39 (16)
C(12) -C(11) -Fe(2)	69.29 (15)	C(62) -C(61) -Fe(1)	137.41 (19)
C(15) -C(11) -Fe(2)	69.44 (14)	C(60) -C(61) -Fe(2)	68.04 (16)
C(13) -C(12) -C(11)	105.9 (2)	C(62) -C(61) -Fe(2)	141.88 (19)
C(13) -C(12) -C(51)	126.5 (2)	Fe(1) -C(61) -Fe(2)	71.31 (9)
C(11) -C(12) -C(51)	126.9 (2)	C(63) -C(62) -C(67)	117.9 (3)
C(13) -C(12) -Fe(2)	68.45 (14)	C(63) -C(62) -C(61)	119.1 (2)
C(11) -C(12) -Fe(2)	71.59 (14)	C(67) -C(62) -C(61)	122.9 (2)
C(51) -C(12) -Fe(2)	131.38 (18)	C(64) -C(63) -C(62)	121.1 (3)
C(12) -C(13) -C(14)	111.7 (2)	C(65) -C(64) -C(63)	120.5 (3)
C(12) -C(13) -Fe(2)	72.42 (15)	C(64) -C(65) -C(66)	119.4 (3)
C(14) -C(13) -Fe(2)	70.22 (14)	C(65) -C(66) -C(67)	120.8 (3)
C(13) -C(14) -C(15)	105.5 (2)	C(66) -C(67) -C(62)	120.3 (3)
C(13) -C(14) -C(41)	124.3 (2)	O(70) -C(70) -Fe(2)	141.7 (2)
C(15) -C(14) -C(41)	129.6 (2)	O(70) -C(70) -Fe(1)	142.2 (2)
C(13) -C(14) -Fe(2)	69.66 (14)	Fe(2) -C(70) -Fe(1)	76.03 (11)

Tabelle 7.7.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 19.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe (1)	28 (1)	28 (1)	30 (1)	1 (1)	0 (1)	1 (1)
Fe (2)	31 (1)	27 (1)	29 (1)	0 (1)	2 (1)	2 (1)
O (70)	107 (2)	48 (1)	31 (1)	-4 (1)	6 (1)	-12 (1)
C (1)	36 (1)	23 (1)	39 (2)	3 (1)	-3 (1)	-1 (1)
C (2)	35 (1)	28 (1)	37 (2)	6 (1)	0 (1)	1 (1)
C (3)	39 (1)	37 (2)	34 (1)	5 (1)	8 (1)	2 (1)
C (4)	30 (1)	37 (2)	45 (2)	9 (1)	2 (1)	-1 (1)
C (5)	32 (1)	30 (1)	45 (2)	1 (1)	-5 (1)	-4 (1)
C (6)	48 (2)	42 (2)	51 (2)	-2 (1)	-16 (2)	-7 (1)
C (7)	65 (2)	49 (2)	43 (2)	-11 (2)	-13 (2)	-9 (2)
C (8)	61 (2)	39 (2)	51 (2)	-13 (1)	4 (2)	-3 (1)
C (9)	41 (2)	34 (2)	46 (2)	-3 (1)	-3 (1)	4 (1)
C (11)	35 (1)	27 (1)	41 (2)	3 (1)	7 (1)	-3 (1)
C (12)	34 (1)	30 (1)	40 (2)	-4 (1)	2 (1)	-2 (1)
C (13)	46 (2)	28 (1)	34 (2)	-6 (1)	2 (1)	2 (1)
C (14)	36 (1)	28 (1)	43 (2)	1 (1)	6 (1)	4 (1)
C (15)	41 (2)	26 (1)	38 (2)	5 (1)	2 (1)	1 (1)
C (16)	51 (2)	43 (2)	39 (2)	9 (1)	-5 (2)	1 (1)
C (17)	72 (2)	54 (2)	35 (2)	7 (2)	-2 (2)	-5 (2)
C (18)	69 (2)	51 (2)	39 (2)	-1 (1)	21 (2)	-8 (2)
C (19)	45 (2)	42 (2)	49 (2)	1 (1)	14 (2)	-6 (1)
C (21)	30 (1)	47 (2)	74 (2)	13 (2)	8 (2)	2 (1)
C (22)	40 (2)	76 (3)	236 (6)	45 (3)	17 (3)	-13 (2)
C (23)	57 (2)	149 (4)	83 (3)	-4 (3)	16 (2)	43 (3)
C (24)	47 (2)	97 (3)	91 (3)	22 (2)	1 (2)	26 (2)
C (31)	41 (1)	36 (2)	37 (2)	5 (1)	-4 (1)	5 (1)
C (32)	68 (2)	67 (2)	38 (2)	-5 (2)	-10 (2)	17 (2)
C (33)	42 (2)	56 (2)	58 (2)	13 (2)	-14 (2)	-6 (1)
C (34)	51 (2)	41 (2)	57 (2)	11 (1)	-7 (2)	7 (1)
C (41)	36 (1)	39 (2)	57 (2)	-1 (1)	10 (1)	8 (1)
C (42)	66 (2)	189 (6)	75 (3)	20 (3)	37 (2)	50 (3)
C (43)	66 (3)	43 (2)	330 (8)	29 (4)	76 (4)	25 (2)
C (44)	34 (2)	160 (5)	116 (4)	-48 (3)	5 (2)	-4 (2)
C (51)	37 (2)	42 (2)	54 (2)	-3 (1)	-7 (1)	-1 (1)
C (52)	44 (2)	55 (2)	96 (3)	-10 (2)	-16 (2)	11 (2)
C (53)	46 (2)	59 (2)	70 (2)	-12 (2)	-1 (2)	-10 (2)
C (54)	58 (2)	77 (2)	55 (2)	-1 (2)	-18 (2)	-2 (2)
C (60)	37 (2)	34 (2)	33 (2)	2 (1)	-4 (1)	0 (1)
C (61)	37 (1)	29 (1)	31 (1)	0 (1)	2 (1)	0 (1)
C (62)	40 (1)	33 (1)	35 (1)	-3 (1)	8 (1)	-2 (1)
C (63)	55 (2)	48 (2)	39 (2)	-5 (1)	7 (1)	3 (2)
C (64)	71 (2)	67 (2)	41 (2)	-13 (2)	14 (2)	3 (2)
C (65)	64 (2)	68 (2)	64 (2)	-22 (2)	28 (2)	5 (2)
C (66)	41 (2)	71 (2)	72 (2)	-9 (2)	13 (2)	4 (2)
C (67)	38 (1)	48 (2)	46 (2)	-5 (1)	5 (1)	1 (1)
C (70)	47 (2)	35 (2)	38 (2)	2 (1)	3 (1)	-1 (1)

Tabelle 7.7.5

H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 19.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	9550	1568	612	44
H(6)	10735	2012	3721	56
H(7)	9382	2479	4628	63
H(8)	7456	2790	4126	60
H(9)	6808	2578	2727	48
H(13)	8080	-766	1278	44
H(16)	9715	-637	4358	53
H(17)	8417	-475	5480	65
H(18)	6336	-329	5241	63
H(19)	5502	-353	3858	54
H(22A)	13162	2065	1831	175
H(22B)	12084	2393	2321	175
H(22C)	12089	2374	1286	175
H(23A)	12677	1071	978	144
H(23B)	11596	1418	495	144
H(23C)	11342	803	1009	144
H(24A)	11577	790	2652	117
H(24B)	11967	1399	3142	117
H(24C)	12899	1060	2530	117
H(32A)	8098	2038	-342	87
H(32B)	6679	1959	-489	87
H(32C)	7458	1415	-85	87
H(33A)	6088	1375	1226	79
H(33B)	5304	1891	758	79
H(33C)	5787	1989	1729	79
H(34A)	6906	2982	1332	74
H(34B)	6268	2906	403	74
H(34C)	7695	2989	476	74
H(42A)	11433	-794	1263	164
H(42B)	10456	-263	1306	164
H(42C)	10071	-921	966	164
H(43A)	11266	-1679	2271	218
H(43B)	9873	-1779	2039	218
H(43C)	10293	-1674	3022	218
H(44A)	11102	-693	3493	155
H(44B)	11068	-121	2858	155
H(44C)	12018	-653	2707	155
H(52A)	4774	88	2602	98
H(52B)	4124	24	1675	98
H(52C)	5377	377	1765	98
H(53A)	5331	-1489	2116	88
H(53B)	4099	-1153	1863	88
H(53C)	4704	-1050	2798	88
H(54A)	6222	-325	595	95
H(54B)	4940	-654	544	95
H(54C)	6132	-1044	717	95
H(60)	9692	693	3712	42
H(63)	8086	1059	4955	57
H(64)	6781	1488	5959	71
H(65)	4894	1855	5513	78
H(66)	4252	1722	4071	74
H(67)	5525	1269	3056	53

Tabelle 7.8.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [In^{IV}Fe(η⁵-{P₃(C₂{(C₆H₁₀)CH₃})₂})] (28).

Summenformel	C ₃₃ H ₄₉ FeP ₃	
Molmasse	594.48	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	a = 11.3761(18) Å	α = 90°
	b = 21.775(4) Å	β = 91.765(18)°
	c = 12.7307(18) Å	γ = 90°
Zellvolumen	3152.1(9) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.253 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.651 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.10 x 0.08 x 0.06 mm	
Gemessener θ-Bereich	3.02 bis 25.68°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	30474	
Unabhängige Reflexe	5869 (Rint = 0.5726)	
Absorptionskorrektur	Keine	
Max. und min. Transmission	0.9620 und 0.9378	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	5869 / 0 / 342	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0519, wR2 = 0.0974	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.3241, wR2 = 0.1976	
Wichtungsschema	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0000P) ² + 0.0000P] mit P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
Goof (alle Daten)	0.505	
Größtes Maximum und Minimum	0.253 und -0.212 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle Goof's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F² > 2σ(F²) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H oder Ar-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 7.8.2**Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 28.**U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Fe (1)	647 (2)	1934 (1)	1611 (1)	57 (1)
P (1)	1966 (3)	2466 (2)	574 (3)	70 (1)
P (2)	1197 (3)	2686 (2)	2844 (3)	69 (1)
P (3)	2280 (3)	1901 (2)	2774 (3)	66 (1)
C (1)	-1127 (10)	1867 (6)	1082 (10)	60 (4)
C (2)	-418 (11)	1415 (6)	541 (9)	56 (4)
C (3)	68 (11)	1044 (6)	1390 (10)	59 (4)
C (4)	-318 (11)	1262 (6)	2363 (10)	58 (4)
C (5)	-1096 (11)	1777 (6)	2129 (10)	58 (4)
C (6)	-1827 (12)	2105 (7)	2801 (12)	84 (5)
C (7)	-2561 (13)	2528 (7)	2367 (14)	85 (5)
C (8)	-2662 (11)	2605 (6)	1245 (11)	72 (4)
C (9)	-1956 (11)	2306 (6)	594 (11)	72 (4)
C (10)	2554 (9)	1886 (5)	1439 (7)	42 (3)
C (11)	1209 (10)	2870 (5)	1495 (9)	53 (4)
C (21)	-434 (12)	1253 (7)	-632 (10)	70 (4)
C (22)	-300 (12)	1781 (7)	-1374 (9)	91 (5)
C (23)	-1637 (12)	946 (7)	-885 (10)	85 (5)
C (24)	541 (13)	784 (7)	-861 (11)	102 (6)
C (31)	-248 (12)	899 (7)	3390 (11)	65 (4)
C (32)	-15 (12)	1298 (7)	4386 (10)	96 (5)
C (33)	-1426 (13)	587 (7)	3468 (11)	100 (6)
C (34)	719 (13)	410 (6)	3356 (10)	84 (5)
C (41)	3492 (11)	1452 (7)	1013 (10)	71 (4)
C (42)	4674 (12)	1631 (7)	1460 (13)	92 (5)
C (43)	5676 (12)	1172 (8)	1228 (12)	97 (6)
C (44)	5373 (15)	552 (7)	1576 (15)	105 (6)
C (45)	4217 (13)	331 (7)	1164 (13)	93 (5)
C (46)	3236 (11)	787 (7)	1378 (11)	77 (4)
C (47)	3513 (14)	1444 (7)	-245 (10)	106 (6)
C (51)	667 (12)	3503 (6)	1172 (10)	61 (4)
C (52)	159 (12)	3500 (6)	1 (10)	69 (4)
C (53)	-504 (14)	4064 (6)	-356 (12)	92 (5)
C (54)	-1463 (15)	4212 (7)	406 (14)	107 (6)
C (55)	-1037 (16)	4246 (7)	1523 (13)	103 (6)
C (56)	-335 (14)	3695 (7)	1883 (12)	90 (5)
C (57)	1645 (13)	3988 (7)	1240 (12)	94 (5)

Tabelle 7.8.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 28.

Fe(1)-C(4)	2.080(12)	C(7)-C(8)	1.439(19)
Fe(1)-C(3)	2.062(12)	C(8)-C(9)	1.341(14)
Fe(1)-C(2)	2.120(13)	C(10)-C(41)	1.536(15)
Fe(1)-C(1)	2.113(13)	C(11)-C(51)	1.561(16)
Fe(1)-C(5)	2.136(12)	C(21)-C(23)	1.548(17)
Fe(1)-C(11)	2.142(11)	C(21)-C(24)	1.542(16)
Fe(1)-C(10)	2.190(10)	C(21)-C(22)	1.497(17)
Fe(1)-P(1)	2.336(4)	C(31)-C(34)	1.532(16)
Fe(1)-P(3)	2.340(4)	C(31)-C(33)	1.508(16)
Fe(1)-P(2)	2.341(4)	C(31)-C(32)	1.553(17)
P(1)-C(11)	1.719(11)	C(41)-C(46)	1.551(18)
P(1)-C(10)	1.791(11)	C(41)-C(42)	1.495(17)
P(2)-C(11)	1.765(12)	C(41)-C(47)	1.603(18)
P(2)-P(3)	2.109(6)	C(42)-C(43)	1.553(17)
P(3)-C(10)	1.737(10)	C(43)-C(44)	1.466(18)
C(1)-C(5)	1.347(16)	C(44)-C(45)	1.480(19)
C(1)-C(9)	1.467(17)	C(45)-C(46)	1.525(17)
C(1)-C(2)	1.458(15)	C(51)-C(52)	1.583(17)
C(2)-C(3)	1.445(16)	C(51)-C(57)	1.534(17)
C(2)-C(21)	1.535(16)	C(51)-C(56)	1.534(15)
C(3)-C(4)	1.409(15)	C(52)-C(53)	1.505(16)
C(4)-C(5)	1.453(16)	C(53)-C(54)	1.517(17)
C(4)-C(31)	1.528(17)	C(54)-C(55)	1.49(2)
C(5)-C(6)	1.406(15)	C(55)-C(56)	1.505(18)
C(6)-C(7)	1.350(18)		
C(4)-Fe(1)-C(3)	39.8(4)	C(1)-Fe(1)-P(2)	119.7(4)
C(4)-Fe(1)-C(2)	67.8(4)	C(5)-Fe(1)-P(2)	97.8(4)
C(3)-Fe(1)-C(2)	40.4(4)	C(11)-Fe(1)-P(2)	46.1(3)
C(4)-Fe(1)-C(1)	65.5(5)	C(10)-Fe(1)-P(2)	81.6(3)
C(3)-Fe(1)-C(1)	66.0(5)	P(1)-Fe(1)-P(2)	82.48(14)
C(2)-Fe(1)-C(1)	40.3(4)	P(3)-Fe(1)-P(2)	53.56(15)
C(4)-Fe(1)-C(5)	40.3(4)	C(11)-P(1)-C(10)	97.3(5)
C(3)-Fe(1)-C(5)	66.2(5)	C(11)-P(1)-Fe(1)	61.6(4)
C(2)-Fe(1)-C(5)	66.2(5)	C(10)-P(1)-Fe(1)	62.5(3)
C(1)-Fe(1)-C(5)	37.0(4)	C(11)-P(2)-P(3)	96.9(4)
C(4)-Fe(1)-C(11)	149.7(5)	C(11)-P(2)-Fe(1)	61.0(4)
C(3)-Fe(1)-C(11)	168.2(5)	P(3)-P(2)-Fe(1)	63.21(15)
C(2)-Fe(1)-C(11)	128.9(5)	C(10)-P(3)-P(2)	100.4(4)
C(1)-Fe(1)-C(11)	109.1(5)	C(10)-P(3)-Fe(1)	62.9(4)
C(5)-Fe(1)-C(11)	117.1(4)	P(2)-P(3)-Fe(1)	63.24(16)
C(4)-Fe(1)-C(10)	123.5(5)	C(5)-C(1)-C(9)	120.7(12)
C(3)-Fe(1)-C(10)	104.8(5)	C(5)-C(1)-C(2)	111.8(12)
C(2)-Fe(1)-C(10)	117.3(4)	C(9)-C(1)-C(2)	126.7(12)
C(1)-Fe(1)-C(10)	154.8(4)	C(5)-C(1)-Fe(1)	72.5(9)
C(5)-Fe(1)-C(10)	162.8(5)	C(9)-C(1)-Fe(1)	133.3(9)
C(11)-Fe(1)-C(10)	74.9(4)	C(2)-C(1)-Fe(1)	70.1(7)
C(4)-Fe(1)-P(1)	165.0(4)	C(3)-C(2)-C(1)	103.2(10)
C(3)-Fe(1)-P(1)	126.6(4)	C(3)-C(2)-C(21)	126.4(12)
C(2)-Fe(1)-P(1)	105.4(3)	C(1)-C(2)-C(21)	128.6(12)
C(1)-Fe(1)-P(1)	118.6(4)	C(3)-C(2)-Fe(1)	67.6(7)
C(5)-Fe(1)-P(1)	150.7(4)	C(1)-C(2)-Fe(1)	69.6(7)
C(11)-Fe(1)-P(1)	44.9(3)	C(21)-C(2)-Fe(1)	137.4(9)
C(10)-Fe(1)-P(1)	46.5(3)	C(4)-C(3)-C(2)	110.3(11)
C(4)-Fe(1)-P(3)	96.2(4)	C(4)-C(3)-Fe(1)	70.8(7)
C(3)-Fe(1)-P(3)	107.6(4)	C(2)-C(3)-Fe(1)	72.0(7)
C(2)-Fe(1)-P(3)	144.8(4)	C(3)-C(4)-C(5)	106.5(12)
C(1)-Fe(1)-P(3)	158.6(3)	C(3)-C(4)-C(31)	124.7(12)
C(5)-Fe(1)-P(3)	121.7(4)	C(5)-C(4)-C(31)	126.1(11)
C(11)-Fe(1)-P(3)	80.8(4)	C(3)-C(4)-Fe(1)	69.4(7)
C(10)-Fe(1)-P(3)	44.9(3)	C(5)-C(4)-Fe(1)	71.9(7)
P(1)-Fe(1)-P(3)	82.03(14)	C(31)-C(4)-Fe(1)	138.1(10)
C(4)-Fe(1)-P(2)	108.5(4)	C(1)-C(5)-C(6)	122.0(14)
C(3)-Fe(1)-P(2)	145.7(4)	C(1)-C(5)-C(4)	108.2(11)
C(2)-Fe(1)-P(2)	159.9(4)	C(6)-C(5)-C(4)	129.4(13)

C(1) -C(5) -Fe(1)	70.6 (7)	C(34) -C(31) -C(33)	109.3 (12)
C(6) -C(5) -Fe(1)	132.8 (9)	C(4) -C(31) -C(32)	114.3 (11)
C(4) -C(5) -Fe(1)	67.8 (7)	C(34) -C(31) -C(32)	107.9 (13)
C(7) -C(6) -C(5)	117.9 (14)	C(33) -C(31) -C(32)	109.2 (10)
C(6) -C(7) -C(8)	121.0 (14)	C(46) -C(41) -C(10)	109.2 (9)
C(9) -C(8) -C(7)	121.8 (14)	C(46) -C(41) -C(42)	107.7 (12)
C(8) -C(9) -C(1)	116.3 (13)	C(10) -C(41) -C(42)	109.4 (12)
C(41) -C(10) -P(3)	120.3 (8)	C(46) -C(41) -C(47)	107.3 (12)
C(41) -C(10) -P(1)	117.8 (7)	C(10) -C(41) -C(47)	113.1 (11)
P(3) -C(10) -P(1)	120.9 (7)	C(42) -C(41) -C(47)	110.0 (11)
C(41) -C(10) -Fe(1)	139.9 (9)	C(41) -C(42) -C(43)	114.6 (13)
P(3) -C(10) -Fe(1)	72.1 (4)	C(44) -C(43) -C(42)	110.8 (11)
P(1) -C(10) -Fe(1)	71.1 (4)	C(43) -C(44) -C(45)	114.0 (15)
C(51) -C(11) -P(1)	118.4 (9)	C(44) -C(45) -C(46)	111.9 (14)
C(51) -C(11) -P(2)	116.2 (8)	C(45) -C(46) -C(41)	114.2 (11)
P(1) -C(11) -P(2)	124.6 (8)	C(52) -C(51) -C(11)	111.9 (10)
C(51) -C(11) -Fe(1)	138.0 (9)	C(52) -C(51) -C(57)	107.4 (10)
P(1) -C(11) -Fe(1)	73.6 (4)	C(11) -C(51) -C(57)	108.2 (11)
P(2) -C(11) -Fe(1)	72.9 (4)	C(52) -C(51) -C(56)	107.5 (11)
C(23) -C(21) -C(2)	106.5 (9)	C(11) -C(51) -C(56)	112.3 (10)
C(23) -C(21) -C(24)	108.1 (13)	C(57) -C(51) -C(56)	109.3 (11)
C(2) -C(21) -C(24)	110.4 (12)	C(51) -C(52) -C(53)	116.5 (11)
C(23) -C(21) -C(22)	107.9 (12)	C(54) -C(53) -C(52)	110.1 (12)
C(2) -C(21) -C(22)	116.1 (12)	C(55) -C(54) -C(53)	113.7 (15)
C(24) -C(21) -C(22)	107.6 (10)	C(56) -C(55) -C(54)	113.9 (13)
C(4) -C(31) -C(34)	110.7 (10)	C(55) -C(56) -C(51)	115.7 (12)
C(4) -C(31) -C(33)	105.4 (12)		

Tabelle 7.8.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 28.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe (1)	62 (1)	58 (1)	51 (1)	0 (1)	-3 (1)	-2 (1)
P (1)	71 (3)	75 (3)	63 (3)	11 (2)	-1 (2)	-3 (2)
P (2)	86 (3)	69 (3)	53 (2)	-2 (2)	1 (2)	-8 (2)
P (3)	68 (2)	67 (2)	62 (2)	1 (2)	-8 (2)	-1 (2)
C (1)	64 (9)	40 (8)	77 (10)	8 (8)	26 (8)	5 (7)
C (2)	69 (9)	67 (9)	31 (7)	6 (7)	-8 (7)	-9 (7)
C (3)	68 (9)	53 (9)	57 (9)	0 (7)	-17 (8)	-3 (7)
C (4)	70 (9)	52 (9)	51 (9)	-3 (7)	-8 (8)	0 (7)
C (5)	78 (9)	46 (9)	49 (8)	-1 (7)	18 (8)	3 (7)
C (6)	69 (10)	107 (15)	76 (10)	-6 (10)	9 (10)	-25 (9)
C (7)	79 (11)	83 (12)	92 (13)	-26 (10)	13 (10)	11 (9)
C (8)	68 (9)	65 (10)	80 (11)	-9 (9)	-19 (9)	5 (8)
C (9)	65 (9)	76 (11)	74 (10)	-22 (8)	-8 (8)	4 (8)
C (10)	59 (7)	30 (6)	36 (6)	5 (6)	-13 (6)	-2 (6)
C (11)	52 (7)	58 (9)	49 (8)	-4 (6)	0 (7)	-16 (6)
C (21)	63 (9)	99 (12)	46 (9)	7 (8)	-9 (8)	-2 (9)
C (22)	104 (12)	133 (15)	37 (8)	5 (9)	3 (8)	-24 (10)
C (23)	97 (12)	87 (12)	70 (10)	5 (9)	-16 (10)	-27 (10)
C (24)	117 (13)	110 (14)	79 (11)	-30 (10)	0 (10)	38 (11)
C (31)	76 (11)	72 (10)	48 (9)	4 (8)	5 (8)	-16 (8)
C (32)	87 (11)	154 (16)	48 (9)	15 (10)	8 (9)	-26 (11)
C (33)	107 (13)	131 (15)	62 (10)	20 (10)	-15 (10)	-63 (11)
C (34)	124 (13)	75 (11)	53 (9)	15 (8)	-16 (9)	1 (10)
C (41)	47 (9)	102 (12)	64 (10)	14 (9)	-2 (8)	1 (8)
C (42)	61 (10)	91 (12)	123 (14)	3 (10)	-11 (10)	-36 (9)
C (43)	48 (9)	123 (15)	120 (15)	-3 (11)	10 (10)	14 (10)
C (44)	98 (14)	93 (14)	123 (15)	25 (12)	-6 (13)	7 (11)
C (45)	72 (11)	102 (14)	103 (13)	14 (11)	-6 (11)	-2 (11)
C (46)	63 (10)	77 (11)	90 (12)	-4 (9)	-4 (9)	-2 (9)
C (47)	114 (13)	153 (16)	54 (9)	7 (10)	26 (9)	42 (11)
C (51)	78 (10)	39 (8)	66 (10)	-1 (7)	13 (9)	0 (7)
C (52)	81 (10)	73 (10)	52 (9)	-2 (8)	-17 (8)	6 (8)
C (53)	111 (13)	57 (10)	104 (14)	9 (9)	-37 (11)	26 (9)
C (54)	122 (15)	78 (13)	120 (16)	26 (11)	6 (14)	25 (11)
C (55)	165 (17)	75 (12)	70 (12)	-4 (9)	0 (12)	35 (11)
C (56)	113 (13)	78 (12)	79 (11)	7 (9)	-28 (10)	6 (10)
C (57)	117 (13)	72 (12)	92 (12)	14 (9)	-20 (11)	-3 (10)

Tabelle 7.8.5

H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 28.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	565	710	1306	71
H(6)	-1806	2032	3521	101
H(7)	-3008	2773	2800	102
H(8)	-3232	2869	964	86
H(9)	-1989	2373	-128	86
H(22A)	-310	1631	-2083	137
H(22B)	433	1985	-1221	137
H(22C)	-937	2064	-1292	137
H(23A)	-1818	664	-334	128
H(23B)	-1602	728	-1539	128
H(23C)	-2237	1255	-938	128
H(24A)	510	453	-366	153
H(24B)	1294	982	-799	153
H(24C)	425	627	-1561	153
H(32A)	655	1556	4283	144
H(32B)	134	1036	4981	144
H(32C)	-692	1548	4508	144
H(33A)	-2020	890	3591	151
H(33B)	-1397	299	4039	151
H(33C)	-1612	375	2823	151
H(34A)	589	154	2749	127
H(34B)	701	163	3979	127
H(34C)	1471	607	3318	127
H(42A)	4621	1674	2215	110
H(42B)	4881	2030	1180	110
H(43A)	5812	1167	479	116
H(43B)	6397	1304	1587	116
H(44A)	5371	546	2338	126
H(44B)	5977	269	1357	126
H(45A)	4037	-59	1490	111
H(45B)	4257	265	413	111
H(46A)	3101	792	2126	92
H(46B)	2518	646	1025	92
H(47A)	3864	1068	-474	160
H(47B)	3965	1786	-484	160
H(47C)	2724	1472	-529	160
H(52A)	-360	3149	-84	83
H(52B)	810	3440	-463	83
H(53A)	33	4409	-396	110
H(53B)	-851	3996	-1052	110
H(54A)	-1818	4602	210	128
H(54B)	-2069	3900	343	128
H(55A)	-553	4610	1615	124
H(55B)	-1709	4290	1968	124
H(56A)	-868	3350	1944	109
H(56B)	-3	3779	2579	109
H(57A)	2240	3888	749	141
H(57B)	1987	3994	1939	141
H(57C)	1321	4384	1074	141

Tabelle 7.9.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [In^{III}Fe(η⁵-{P₃(CPh)₂}{W(CO)₅})₂] (31).

Summenformel	C _{43.50} H ₄₆ FeO ₁₀ P ₃ W ₂	
Molmasse	1245.26	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 12.2645(8)$ Å	$\alpha = 90.365(10)^\circ$
	$b = 18.6314(16)$ Å	$\beta = 97.755(9)^\circ$
	$c = 21.9056(17)$ Å	$\gamma = 90.076(9)^\circ$
Zellvolumen	4959.6(7) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.668 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.063 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.70 x 0.70 x 0.12 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.75 bis 25.68°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	70191	
Unabhängige Reflexe	17720 (Rint = 0.1820)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.55154 und 0.05706	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	17720 / 0 / 1079	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0559, wR2 = 0.1320	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0899, wR2 = 0.1561	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0640P)^2 + 0.0000P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Goof (alle Daten)	0.961	
Größtes Maximum und Minimum	1.259 und -0.844 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle Goof's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H und Ar-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 7.9.2**Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 31.**U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
W (1)	1858 (1)	6910 (1)	5849 (1)	52 (1)
W (2)	6159 (1)	7225 (1)	5261 (1)	58 (1)
Fe (1)	5229 (1)	6809 (1)	7202 (1)	39 (1)
P (1)	6034 (2)	7904 (2)	6995 (1)	48 (1)
P (2)	5257 (2)	7336 (2)	6219 (1)	45 (1)
P (3)	3697 (2)	7130 (2)	6493 (1)	43 (1)
C (1)	5925 (10)	6278 (6)	8068 (4)	49 (3)
C (2)	6702 (8)	6381 (6)	7645 (4)	45 (2)
C (3)	6320 (10)	5986 (6)	7101 (4)	54 (3)
C (4)	5275 (9)	5682 (5)	7153 (4)	46 (2)
C (5)	5034 (10)	5861 (6)	7766 (4)	51 (3)
C (6)	4184 (12)	5646 (8)	8105 (6)	73 (4)
C (7)	4291 (14)	5808 (9)	8717 (6)	88 (5)
C (8)	5138 (16)	6201 (9)	9003 (5)	96 (5)
C (9)	5942 (11)	6442 (7)	8693 (4)	67 (3)
C (10)	7885 (10)	6662 (7)	7808 (5)	56 (3)
C (11)	7944 (12)	7371 (7)	8173 (6)	76 (4)
C (12)	8513 (12)	6070 (7)	8236 (6)	75 (4)
C (13)	8450 (11)	6749 (9)	7223 (6)	78 (4)
C (14)	4693 (10)	5104 (6)	6703 (5)	55 (3)
C (15)	5249 (14)	4401 (7)	6897 (6)	84 (4)
C (16)	3477 (12)	5060 (7)	6721 (6)	74 (4)
C (17)	4926 (12)	5297 (8)	6033 (5)	73 (4)
C (20)	4921 (8)	7899 (6)	7434 (4)	46 (2)
C (21)	5117 (9)	8278 (7)	8039 (5)	56 (3)
C (22)	4799 (11)	8012 (8)	8568 (5)	69 (4)
C (23)	4977 (14)	8395 (12)	9119 (6)	102 (6)
C (24)	5469 (16)	9051 (12)	9143 (8)	111 (7)
C (25)	5780 (14)	9338 (11)	8633 (8)	102 (6)
C (26)	5628 (13)	8946 (8)	8065 (7)	82 (4)
C (30)	3913 (8)	7564 (6)	7220 (4)	48 (2)
C (31)	2928 (9)	7623 (7)	7559 (4)	54 (3)
C (32)	2436 (10)	7057 (8)	7770 (5)	69 (4)
C (33)	1496 (13)	7134 (12)	8074 (7)	96 (6)
C (34)	1189 (11)	7810 (14)	8185 (7)	109 (8)
C (35)	1635 (12)	8409 (13)	7991 (7)	108 (7)
C (36)	2560 (9)	8309 (8)	7666 (5)	66 (3)
C (40)	410 (12)	6860 (8)	5339 (5)	71 (4)
C (41)	2252 (13)	6005 (8)	5424 (5)	75 (4)
C (42)	1254 (9)	6315 (8)	6475 (5)	62 (3)
C (43)	1213 (12)	7775 (9)	6230 (6)	80 (4)
C (44)	2433 (12)	7464 (8)	5167 (6)	74 (4)
C (46)	6901 (13)	7231 (10)	4503 (6)	87 (5)
C (47)	7424 (14)	7799 (10)	5666 (6)	82 (4)
C (48)	5345 (13)	8112 (9)	4946 (5)	75 (4)
C (49)	4883 (14)	6632 (8)	4834 (5)	76 (4)
C (50)	7065 (13)	6353 (8)	5536 (5)	74 (4)
O (40)	-430 (10)	6834 (7)	5035 (5)	108 (4)
O (41)	2390 (11)	5478 (7)	5183 (5)	107 (4)
O (42)	858 (9)	5948 (7)	6817 (5)	95 (3)
O (43)	842 (10)	8269 (7)	6418 (6)	119 (5)
O (44)	2744 (10)	7762 (8)	4779 (5)	122 (5)
O (46)	7272 (10)	7249 (10)	4062 (4)	151 (7)
O (47)	8113 (12)	8161 (9)	5902 (6)	132 (5)
O (48)	4956 (12)	8635 (6)	4770 (5)	118 (5)
O (49)	4207 (11)	6299 (6)	4575 (5)	103 (4)
O (50)	7610 (10)	5880 (6)	5674 (5)	100 (4)
W (3)	-2525 (1)	6642 (1)	1308 (1)	52 (1)
W (4)	1661 (1)	6249 (1)	674 (1)	46 (1)
Fe (2)	819 (1)	7631 (1)	2304 (1)	39 (1)
P (4)	1471 (2)	8201 (2)	1479 (1)	45 (1)
P (5)	763 (2)	7177 (1)	1279 (1)	42 (1)

P(6)	-750(2)	7305(1)	1622(1)	43(1)
C(51)	1648(9)	8000(6)	3196(4)	51(3)
C(52)	2362(9)	7656(6)	2828(4)	47(2)
C(53)	1978(8)	6943(5)	2729(4)	38(2)
C(54)	1004(8)	6838(5)	2992(4)	40(2)
C(55)	779(8)	7500(6)	3289(4)	44(2)
C(56)	11(11)	7683(8)	3690(5)	68(3)
C(57)	91(13)	8327(9)	3993(6)	82(4)
C(58)	943(15)	8827(8)	3883(5)	90(5)
C(59)	1704(11)	8656(7)	3504(5)	67(3)
C(60)	3499(10)	7912(7)	2740(5)	58(3)
C(61)	3941(11)	7450(8)	2235(6)	76(4)
C(62)	4262(11)	7766(10)	3352(6)	89(5)
C(63)	3605(12)	8687(7)	2580(6)	78(4)
C(64)	510(10)	6099(6)	3089(5)	55(3)
C(65)	1119(12)	5843(8)	3723(5)	80(4)
C(66)	-717(9)	6120(7)	3082(5)	60(3)
C(67)	771(12)	5570(6)	2583(6)	68(3)
C(70)	368(8)	8596(5)	1813(4)	41(2)
C(71)	589(9)	9342(6)	2054(5)	52(3)
C(72)	1207(10)	9814(6)	1751(5)	60(3)
C(73)	1423(13)	10508(7)	1958(7)	78(4)
C(74)	1025(13)	10749(7)	2483(7)	80(4)
C(75)	414(13)	10293(7)	2796(6)	76(4)
C(76)	180(10)	9603(6)	2575(5)	56(3)
C(80)	-599(9)	8204(5)	1869(4)	43(2)
C(81)	-1548(9)	8569(6)	2071(5)	53(3)
C(82)	-2068(10)	8334(7)	2574(5)	61(3)
C(83)	-2999(11)	8701(10)	2713(8)	91(5)
C(84)	-3410(16)	9285(10)	2364(10)	106(6)
C(85)	-2944(14)	9526(9)	1865(9)	98(5)
C(86)	-2016(13)	9159(8)	1718(6)	78(4)
C(87)	-3960(12)	6168(7)	983(6)	70(3)
C(88)	-2044(13)	6489(8)	456(6)	76(4)
C(89)	-1950(12)	5657(8)	1555(5)	70(4)
C(90)	-3028(10)	6752(7)	2144(5)	61(3)
C(91)	-3294(12)	7575(9)	1040(6)	76(4)
C(92)	2388(10)	5562(7)	154(5)	60(3)
C(93)	496(11)	5484(7)	746(4)	56(3)
C(94)	2642(12)	5791(7)	1392(5)	66(3)
C(95)	2889(12)	6952(8)	564(5)	71(4)
C(96)	770(12)	6635(7)	-122(5)	66(3)
O(87)	-4789(10)	5942(7)	792(6)	113(4)
O(88)	-1853(10)	6417(7)	-25(4)	101(4)
O(89)	-1672(9)	5080(5)	1704(4)	80(3)
O(90)	-3374(9)	6770(5)	2608(4)	84(3)
O(91)	-3778(11)	8086(7)	869(6)	116(4)
O(92)	2791(9)	5180(5)	-141(4)	89(3)
O(93)	-149(8)	5034(5)	756(4)	77(3)
O(94)	3186(10)	5527(6)	1776(4)	98(4)
O(95)	3550(11)	7343(7)	484(6)	110(4)
O(96)	316(9)	6817(7)	-570(4)	100(4)
C(101)	1820(4)	10050(3)	5480(2)	144(16)
C(102)	2810(5)	9730(3)	5930(2)	157(18)
C(103)	3930(5)	9760(3)	6000(2)	146(16)
C(104)	4890(3)	9630(2)	6266(15)	102(10)
C(105)	5980(3)	9696(17)	6137(13)	85(8)
C(106)	2450(6)	9180(3)	-200(3)	180(2)
C(107)	1300(5)	8960(3)	-203(19)	132(14)
C(108)	310(5)	8820(3)	-212(19)	131(14)
C(109)	-810(6)	8630(4)	-200(3)	180(2)
C(110)	-1420(4)	8380(2)	-33(17)	106(11)

Tabelle 7.9.3 Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für 31.

W(1)-C(40)	1.968(14)	W(1)-C(44)	2.023(16)
W(1)-C(42)	1.989(13)	W(1)-C(43)	2.021(15)
W(1)-C(41)	2.012(15)	W(1)-P(3)	2.525(3)

W(2) -C(47)	1.987 (17)	W(4) -C(95)	2.034 (16)
W(2) -C(46)	2.000 (13)	W(4) -C(94)	2.039 (15)
W(2) -C(48)	2.009 (17)	W(4) -C(93)	2.038 (14)
W(2) -C(50)	2.019 (15)	W(4) -C(96)	2.063 (13)
W(2) -C(49)	2.033 (17)	W(4) -P(5)	2.515 (2)
W(2) -P(2)	2.508 (2)	Fe(2) -C(53)	2.047 (9)
Fe(1) -C(3)	2.068 (11)	Fe(2) -C(52)	2.077 (10)
Fe(1) -C(4)	2.104 (10)	Fe(2) -C(54)	2.108 (9)
Fe(1) -C(2)	2.094 (10)	Fe(2) -C(70)	2.136 (9)
Fe(1) -C(20)	2.137 (11)	Fe(2) -C(80)	2.155 (10)
Fe(1) -C(30)	2.147 (10)	Fe(2) -C(55)	2.181 (8)
Fe(1) -C(5)	2.193 (10)	Fe(2) -C(51)	2.185 (8)
Fe(1) -C(1)	2.212 (9)	Fe(2) -P(4)	2.334 (3)
Fe(1) -P(1)	2.339 (3)	Fe(2) -P(6)	2.347 (3)
Fe(1) -P(3)	2.351 (3)	Fe(2) -P(5)	2.386 (2)
Fe(1) -P(2)	2.378 (3)	P(4) -C(70)	1.781 (10)
P(1) -C(20)	1.772 (10)	P(4) -P(5)	2.114 (4)
P(1) -P(2)	2.110 (4)	P(5) -P(6)	2.108 (4)
P(2) -P(3)	2.116 (4)	P(6) -C(80)	1.758 (10)
P(3) -C(30)	1.770 (9)	C(51) -C(59)	1.389 (16)
C(1) -C(9)	1.399 (13)	C(51) -C(52)	1.419 (14)
C(1) -C(2)	1.429 (14)	C(51) -C(55)	1.450 (15)
C(1) -C(5)	1.424 (15)	C(52) -C(53)	1.416 (14)
C(2) -C(3)	1.421 (13)	C(52) -C(60)	1.511 (16)
C(2) -C(10)	1.537 (15)	C(53) -C(54)	1.409 (13)
C(3) -C(4)	1.419 (16)	C(54) -C(55)	1.435 (14)
C(4) -C(5)	1.452 (13)	C(54) -C(64)	1.532 (15)
C(4) -C(14)	1.559 (14)	C(55) -C(56)	1.412 (15)
C(5) -C(6)	1.417 (16)	C(56) -C(57)	1.363 (19)
C(6) -C(7)	1.361 (17)	C(57) -C(58)	1.44 (2)
C(7) -C(8)	1.35 (2)	C(58) -C(59)	1.368 (19)
C(8) -C(9)	1.35 (2)	C(60) -C(63)	1.498 (18)
C(10) -C(11)	1.537 (16)	C(60) -C(62)	1.554 (15)
C(10) -C(13)	1.545 (16)	C(60) -C(61)	1.552 (17)
C(10) -C(12)	1.584 (17)	C(64) -C(66)	1.503 (16)
C(14) -C(16)	1.499 (18)	C(64) -C(67)	1.545 (15)
C(14) -C(15)	1.514 (18)	C(64) -C(65)	1.563 (15)
C(14) -C(17)	1.577 (16)	C(70) -C(80)	1.411 (14)
C(20) -C(30)	1.406 (14)	C(70) -C(71)	1.496 (14)
C(20) -C(21)	1.490 (13)	C(71) -C(72)	1.390 (16)
C(21) -C(22)	1.367 (17)	C(71) -C(76)	1.391 (14)
C(21) -C(26)	1.390 (19)	C(72) -C(73)	1.380 (17)
C(22) -C(23)	1.389 (16)	C(73) -C(74)	1.382 (19)
C(23) -C(24)	1.36 (3)	C(74) -C(75)	1.38 (2)
C(24) -C(25)	1.34 (2)	C(75) -C(76)	1.388 (16)
C(25) -C(26)	1.428 (18)	C(80) -C(81)	1.467 (14)
C(30) -C(31)	1.505 (13)	C(81) -C(86)	1.423 (18)
C(31) -C(32)	1.331 (18)	C(81) -C(82)	1.415 (16)
C(31) -C(36)	1.384 (18)	C(82) -C(83)	1.399 (17)
C(32) -C(33)	1.413 (18)	C(83) -C(84)	1.39 (3)
C(33) -C(34)	1.34 (3)	C(84) -C(85)	1.38 (2)
C(34) -C(35)	1.34 (3)	C(85) -C(86)	1.402 (19)
C(35) -C(36)	1.430 (18)	C(87) -O(87)	1.126 (16)
C(40) -O(40)	1.150 (16)	C(88) -O(88)	1.118 (15)
C(41) -O(41)	1.135 (16)	C(89) -O(89)	1.163 (16)
C(42) -O(42)	1.170 (15)	C(90) -O(90)	1.153 (13)
C(43) -O(43)	1.127 (16)	C(91) -O(91)	1.160 (17)
C(44) -O(44)	1.127 (17)	C(92) -O(92)	1.118 (13)
C(46) -O(46)	1.121 (15)	C(93) -O(93)	1.155 (14)
C(47) -O(47)	1.145 (18)	C(94) -O(94)	1.118 (16)
C(48) -O(48)	1.133 (18)	C(95) -O(95)	1.121 (17)
C(49) -O(49)	1.124 (18)	C(96) -O(96)	1.116 (14)
C(50) -O(50)	1.125 (16)	C(101) -C(102)	1.57 (7)
W(3) -C(87)	2.008 (14)	C(102) -C(103)	1.36 (7)
W(3) -C(90)	2.019 (11)	C(103) -C(104)	1.27 (6)
W(3) -C(89)	2.018 (16)	C(104) -C(105)	1.41 (5)
W(3) -C(91)	2.032 (16)	C(106) -C(107)	1.46 (7)
W(3) -C(88)	2.049 (15)	C(107) -C(108)	1.24 (6)
W(3) -P(6)	2.514 (3)	C(108) -C(109)	1.42 (7)
W(4) -C(92)	1.998 (11)	C(109) -C(110)	0.99 (7)

C(40) -W(1) -C(42)	88.6 (5)
C(40) -W(1) -C(41)	87.5 (6)
C(42) -W(1) -C(41)	89.1 (5)
C(40) -W(1) -C(44)	88.9 (6)
C(42) -W(1) -C(44)	176.0 (5)
C(41) -W(1) -C(44)	87.6 (6)
C(40) -W(1) -C(43)	83.9 (5)
C(42) -W(1) -C(43)	87.6 (6)
C(41) -W(1) -C(43)	170.9 (6)
C(44) -W(1) -C(43)	95.2 (6)
C(40) -W(1) -P(3)	173.4 (4)
C(42) -W(1) -P(3)	95.2 (3)
C(41) -W(1) -P(3)	97.9 (4)
C(44) -W(1) -P(3)	87.6 (4)
C(43) -W(1) -P(3)	90.8 (4)
C(47) -W(2) -C(46)	87.2 (6)
C(47) -W(2) -C(48)	92.0 (6)
C(46) -W(2) -C(48)	88.1 (6)
C(47) -W(2) -C(50)	86.2 (7)
C(46) -W(2) -C(50)	87.8 (6)
C(48) -W(2) -C(50)	175.6 (5)
C(47) -W(2) -C(49)	178.9 (5)
C(46) -W(2) -C(49)	91.8 (5)
C(48) -W(2) -C(49)	88.3 (6)
C(50) -W(2) -C(49)	93.4 (6)
C(47) -W(2) -P(2)	89.5 (4)
C(46) -W(2) -P(2)	174.9 (5)
C(48) -W(2) -P(2)	88.2 (4)
C(50) -W(2) -P(2)	95.8 (3)
C(49) -W(2) -P(2)	91.6 (3)
C(3) -Fe(1) -C(4)	39.8 (4)
C(3) -Fe(1) -C(2)	39.9 (4)
C(4) -Fe(1) -C(2)	67.2 (4)
C(3) -Fe(1) -C(20)	150.2 (4)
C(4) -Fe(1) -C(20)	165.2 (4)
C(2) -Fe(1) -C(20)	115.1 (4)
C(3) -Fe(1) -C(30)	171.2 (4)
C(4) -Fe(1) -C(30)	133.0 (4)
C(2) -Fe(1) -C(30)	148.1 (4)
C(20) -Fe(1) -C(30)	38.3 (4)
C(3) -Fe(1) -C(5)	65.3 (4)
C(4) -Fe(1) -C(5)	39.4 (4)
C(2) -Fe(1) -C(5)	65.2 (4)
C(20) -Fe(1) -C(5)	126.7 (4)
C(30) -Fe(1) -C(5)	112.4 (4)
C(3) -Fe(1) -C(1)	64.8 (4)
C(4) -Fe(1) -C(1)	65.3 (4)
C(2) -Fe(1) -C(1)	38.7 (4)
C(20) -Fe(1) -C(1)	106.7 (4)
C(30) -Fe(1) -C(1)	119.1 (4)
C(5) -Fe(1) -C(1)	37.7 (4)
C(3) -Fe(1) -P(1)	109.3 (3)
C(4) -Fe(1) -P(1)	147.8 (3)
C(2) -Fe(1) -P(1)	93.7 (3)
C(20) -Fe(1) -P(1)	46.4 (3)
C(30) -Fe(1) -P(1)	76.6 (3)
C(5) -Fe(1) -P(1)	153.7 (3)
C(1) -Fe(1) -P(1)	116.0 (3)
C(3) -Fe(1) -P(3)	126.3 (3)
C(4) -Fe(1) -P(3)	104.4 (3)
C(2) -Fe(1) -P(3)	165.6 (3)
C(20) -Fe(1) -P(3)	76.1 (3)
C(30) -Fe(1) -P(3)	46.1 (3)
C(5) -Fe(1) -P(3)	116.4 (3)
C(1) -Fe(1) -P(3)	150.0 (3)
P(1) -Fe(1) -P(3)	88.05 (11)
C(3) -Fe(1) -P(2)	97.2 (3)
C(4) -Fe(1) -P(2)	111.6 (2)
C(2) -Fe(1) -P(2)	117.6 (3)
C(20) -Fe(1) -P(2)	80.9 (3)

C(30) -Fe(1) -P(2)	81.0(3)
C(5) -Fe(1) -P(2)	149.9(3)
C(1) -Fe(1) -P(2)	156.2(3)
P(1) -Fe(1) -P(2)	53.14(10)
P(3) -Fe(1) -P(2)	53.18(10)
C(20) -P(1) -P(2)	97.8(3)
C(20) -P(1) -Fe(1)	60.8(4)
P(2) -P(1) -Fe(1)	64.36(11)
P(1) -P(2) -P(3)	100.92(14)
P(1) -P(2) -Fe(1)	62.50(10)
P(3) -P(2) -Fe(1)	62.76(10)
P(1) -P(2) -W(2)	120.67(15)
P(3) -P(2) -W(2)	137.78(14)
Fe(1) -P(2) -W(2)	141.94(13)
C(30) -P(3) -P(2)	98.2(4)
C(30) -P(3) -Fe(1)	60.9(3)
P(2) -P(3) -Fe(1)	64.07(11)
C(30) -P(3) -W(1)	126.0(3)
P(2) -P(3) -W(1)	130.07(12)
Fe(1) -P(3) -W(1)	154.47(13)
C(9) -C(1) -C(2)	133.0(11)
C(9) -C(1) -C(5)	118.5(10)
C(2) -C(1) -C(5)	108.2(8)
C(9) -C(1) -Fe(1)	134.1(9)
C(2) -C(1) -Fe(1)	66.2(5)
C(5) -C(1) -Fe(1)	70.4(5)
C(3) -C(2) -C(1)	107.4(10)
C(3) -C(2) -C(10)	124.2(10)
C(1) -C(2) -C(10)	126.0(9)
C(3) -C(2) -Fe(1)	69.1(6)
C(1) -C(2) -Fe(1)	75.1(6)
C(10) -C(2) -Fe(1)	134.9(8)
C(4) -C(3) -C(2)	109.7(9)
C(4) -C(3) -Fe(1)	71.5(6)
C(2) -C(3) -Fe(1)	71.0(6)
C(3) -C(4) -C(5)	106.4(9)
C(3) -C(4) -C(14)	124.3(9)
C(5) -C(4) -C(14)	127.3(10)
C(3) -C(4) -Fe(1)	68.7(6)
C(5) -C(4) -Fe(1)	73.6(6)
C(14) -C(4) -Fe(1)	134.7(7)
C(6) -C(5) -C(1)	119.0(10)
C(6) -C(5) -C(4)	132.5(11)
C(1) -C(5) -C(4)	108.1(9)
C(6) -C(5) -Fe(1)	132.0(9)
C(1) -C(5) -Fe(1)	71.9(6)
C(4) -C(5) -Fe(1)	67.0(5)
C(7) -C(6) -C(5)	118.3(13)
C(8) -C(7) -C(6)	122.6(12)
C(9) -C(8) -C(7)	121.1(11)
C(8) -C(9) -C(1)	120.4(13)
C(2) -C(10) -C(11)	112.7(10)
C(2) -C(10) -C(13)	111.1(9)
C(11) -C(10) -C(13)	110.0(11)
C(2) -C(10) -C(12)	105.6(10)
C(11) -C(10) -C(12)	107.8(9)
C(13) -C(10) -C(12)	109.3(11)
C(16) -C(14) -C(15)	111.0(12)
C(16) -C(14) -C(4)	113.1(10)
C(15) -C(14) -C(4)	105.4(9)
C(16) -C(14) -C(17)	110.1(9)
C(15) -C(14) -C(17)	109.4(11)
C(4) -C(14) -C(17)	107.6(9)
C(30) -C(20) -C(21)	122.1(9)
C(30) -C(20) -P(1)	122.0(7)
C(21) -C(20) -P(1)	115.9(8)
C(30) -C(20) -Fe(1)	71.2(6)
C(21) -C(20) -Fe(1)	130.0(8)
P(1) -C(20) -Fe(1)	72.8(4)
C(22) -C(21) -C(26)	118.3(11)
C(22) -C(21) -C(20)	123.6(12)

C(26) -C(21) -C(20)	118.2 (11)
C(21) -C(22) -C(23)	121.3 (15)
C(24) -C(23) -C(22)	120.4 (15)
C(23) -C(24) -C(25)	120.3 (14)
C(24) -C(25) -C(26)	120.2 (17)
C(21) -C(26) -C(25)	119.5 (15)
C(20) -C(30) -C(31)	122.2 (8)
C(20) -C(30) -P(3)	121.1 (7)
C(31) -C(30) -P(3)	116.4 (7)
C(20) -C(30) -Fe(1)	70.5 (6)
C(31) -C(30) -Fe(1)	135.3 (8)
P(3) -C(30) -Fe(1)	73.1 (4)
C(32) -C(31) -C(36)	120.0 (11)
C(32) -C(31) -C(30)	123.2 (12)
C(36) -C(31) -C(30)	116.8 (11)
C(31) -C(32) -C(33)	121.3 (16)
C(34) -C(33) -C(32)	116.5 (16)
C(33) -C(34) -C(35)	125.9 (14)
C(34) -C(35) -C(36)	115.9 (17)
C(31) -C(36) -C(35)	120.1 (16)
O(40) -C(40) -W(1)	179.1 (12)
O(41) -C(41) -W(1)	174.6 (14)
O(42) -C(42) -W(1)	176.2 (11)
O(43) -C(43) -W(1)	177.1 (14)
O(44) -C(44) -W(1)	178.7 (15)
O(46) -C(46) -W(2)	176.6 (14)
O(47) -C(47) -W(2)	176.2 (17)
O(48) -C(48) -W(2)	175.1 (14)
O(49) -C(49) -W(2)	176.5 (12)
O(50) -C(50) -W(2)	176.5 (13)
C(87) -W(3) -C(90)	90.2 (5)
C(87) -W(3) -C(89)	87.5 (6)
C(90) -W(3) -C(89)	89.0 (5)
C(87) -W(3) -C(91)	85.5 (6)
C(90) -W(3) -C(91)	89.6 (5)
C(89) -W(3) -C(91)	172.8 (6)
C(87) -W(3) -C(88)	88.0 (5)
C(90) -W(3) -C(88)	177.6 (5)
C(89) -W(3) -C(88)	89.4 (5)
C(91) -W(3) -C(88)	91.8 (6)
C(87) -W(3) -P(6)	174.5 (4)
C(90) -W(3) -P(6)	93.6 (4)
C(89) -W(3) -P(6)	96.5 (4)
C(91) -W(3) -P(6)	90.6 (4)
C(88) -W(3) -P(6)	88.3 (4)
C(92) -W(4) -C(95)	87.1 (5)
C(92) -W(4) -C(94)	84.7 (5)
C(95) -W(4) -C(94)	89.7 (5)
C(92) -W(4) -C(93)	88.3 (5)
C(95) -W(4) -C(93)	175.4 (5)
C(94) -W(4) -C(93)	89.5 (5)
C(92) -W(4) -C(96)	88.3 (5)
C(95) -W(4) -C(96)	89.3 (5)
C(94) -W(4) -C(96)	172.9 (5)
C(93) -W(4) -C(96)	90.9 (5)
C(92) -W(4) -P(5)	176.3 (4)
C(95) -W(4) -P(5)	90.3 (4)
C(94) -W(4) -P(5)	98.0 (3)
C(93) -W(4) -P(5)	94.3 (3)
C(96) -W(4) -P(5)	89.0 (3)
C(53) -Fe(2) -C(52)	40.1 (4)
C(53) -Fe(2) -C(54)	39.6 (4)
C(52) -Fe(2) -C(54)	67.4 (4)
C(53) -Fe(2) -C(70)	151.4 (4)
C(52) -Fe(2) -C(70)	114.7 (4)
C(54) -Fe(2) -C(70)	162.1 (4)
C(53) -Fe(2) -C(80)	170.0 (4)
C(52) -Fe(2) -C(80)	148.8 (4)
C(54) -Fe(2) -C(80)	132.1 (4)
C(70) -Fe(2) -C(80)	38.4 (4)
C(53) -Fe(2) -C(55)	65.3 (4)

C(52) -Fe(2) -C(55)	66.1 (4)
C(54) -Fe(2) -C(55)	39.0 (4)
C(70) -Fe(2) -C(55)	124.0 (4)
C(80) -Fe(2) -C(55)	111.8 (4)
C(53) -Fe(2) -C(51)	65.0 (4)
C(52) -Fe(2) -C(51)	38.8 (4)
C(54) -Fe(2) -C(51)	65.5 (4)
C(70) -Fe(2) -C(51)	104.3 (4)
C(80) -Fe(2) -C(51)	119.4 (4)
C(55) -Fe(2) -C(51)	38.8 (4)
C(53) -Fe(2) -P(4)	110.6 (3)
C(52) -Fe(2) -P(4)	92.2 (3)
C(54) -Fe(2) -P(4)	149.7 (3)
C(70) -Fe(2) -P(4)	46.7 (3)
C(80) -Fe(2) -P(4)	76.6 (3)
C(55) -Fe(2) -P(4)	151.2 (3)
C(51) -Fe(2) -P(4)	112.6 (3)
C(53) -Fe(2) -P(6)	126.1 (3)
C(52) -Fe(2) -P(6)	164.6 (3)
C(54) -Fe(2) -P(6)	106.0 (3)
C(70) -Fe(2) -P(6)	76.1 (3)
C(80) -Fe(2) -P(6)	45.7 (3)
C(55) -Fe(2) -P(6)	118.3 (3)
C(51) -Fe(2) -P(6)	152.8 (3)
P(4) -Fe(2) -P(6)	87.79 (10)
C(53) -Fe(2) -P(5)	98.0 (2)
C(52) -Fe(2) -P(5)	115.8 (3)
C(54) -Fe(2) -P(5)	114.5 (3)
C(70) -Fe(2) -P(5)	81.3 (2)
C(80) -Fe(2) -P(5)	80.7 (2)
C(55) -Fe(2) -P(5)	152.7 (3)
C(51) -Fe(2) -P(5)	154.2 (3)
P(4) -Fe(2) -P(5)	53.21 (9)
P(6) -Fe(2) -P(5)	52.88 (9)
C(70) -P(4) -P(5)	98.1 (3)
C(70) -P(4) -Fe(2)	60.8 (3)
P(5) -P(4) -Fe(2)	64.66 (10)
P(6) -P(5) -P(4)	100.46 (14)
P(6) -P(5) -Fe(2)	62.60 (9)
P(4) -P(5) -Fe(2)	62.13 (9)
P(6) -P(5) -W(4)	137.24 (14)
P(4) -P(5) -W(4)	121.93 (13)
Fe(2) -P(5) -W(4)	140.78 (12)
C(80) -P(6) -P(5)	98.9 (4)
C(80) -P(6) -Fe(2)	61.4 (4)
P(5) -P(6) -Fe(2)	64.52 (10)
C(80) -P(6) -W(3)	126.9 (4)
P(5) -P(6) -W(3)	128.21 (12)
Fe(2) -P(6) -W(3)	154.63 (12)
C(59) -C(51) -C(52)	132.5 (12)
C(59) -C(51) -C(55)	119.0 (10)
C(52) -C(51) -C(55)	108.2 (9)
C(59) -C(51) -Fe(2)	133.8 (8)
C(52) -C(51) -Fe(2)	66.5 (5)
C(55) -C(51) -Fe(2)	70.4 (5)
C(51) -C(52) -C(53)	106.9 (10)
C(51) -C(52) -C(60)	125.7 (10)
C(53) -C(52) -C(60)	124.7 (10)
C(51) -C(52) -Fe(2)	74.7 (6)
C(53) -C(52) -Fe(2)	68.8 (6)
C(60) -C(52) -Fe(2)	136.3 (7)
C(54) -C(53) -C(52)	110.5 (8)
C(54) -C(53) -Fe(2)	72.5 (5)
C(52) -C(53) -Fe(2)	71.1 (6)
C(53) -C(54) -C(55)	106.9 (8)
C(53) -C(54) -C(64)	123.8 (9)
C(55) -C(54) -C(64)	127.2 (9)
C(53) -C(54) -Fe(2)	67.9 (5)
C(55) -C(54) -Fe(2)	73.2 (5)
C(64) -C(54) -Fe(2)	136.7 (7)
C(56) -C(55) -C(54)	132.1 (11)

C(56) -C(55) -C(51)	119.9 (10)
C(54) -C(55) -C(51)	107.3 (8)
C(56) -C(55) -Fe(2)	133.9 (8)
C(54) -C(55) -Fe(2)	67.7 (5)
C(51) -C(55) -Fe(2)	70.8 (5)
C(57) -C(56) -C(55)	120.1 (14)
C(56) -C(57) -C(58)	119.4 (12)
C(59) -C(58) -C(57)	121.4 (12)
C(58) -C(59) -C(51)	120.2 (14)
C(63) -C(60) -C(52)	116.4 (11)
C(63) -C(60) -C(62)	108.4 (10)
C(52) -C(60) -C(62)	106.9 (9)
C(63) -C(60) -C(61)	108.4 (11)
C(52) -C(60) -C(61)	109.6 (9)
C(62) -C(60) -C(61)	106.7 (11)
C(66) -C(64) -C(54)	112.9 (10)
C(66) -C(64) -C(67)	108.3 (10)
C(54) -C(64) -C(67)	110.2 (9)
C(66) -C(64) -C(65)	112.0 (10)
C(54) -C(64) -C(65)	104.7 (9)
C(67) -C(64) -C(65)	108.7 (11)
C(80) -C(70) -C(71)	124.3 (9)
C(80) -C(70) -P(4)	121.2 (7)
C(71) -C(70) -P(4)	114.5 (8)
C(80) -C(70) -Fe(2)	71.5 (6)
C(71) -C(70) -Fe(2)	125.7 (6)
P(4) -C(70) -Fe(2)	72.5 (3)
C(72) -C(71) -C(76)	117.0 (10)
C(72) -C(71) -C(70)	120.3 (9)
C(76) -C(71) -C(70)	122.7 (10)
C(73) -C(72) -C(71)	121.9 (11)
C(72) -C(73) -C(74)	120.0 (12)
C(75) -C(74) -C(73)	119.5 (12)
C(76) -C(75) -C(74)	119.9 (12)
C(75) -C(76) -C(71)	121.6 (12)
C(70) -C(80) -C(81)	119.9 (9)
C(70) -C(80) -P(6)	121.3 (7)
C(81) -C(80) -P(6)	118.5 (8)
C(70) -C(80) -Fe(2)	70.1 (6)
C(81) -C(80) -Fe(2)	136.4 (7)
P(6) -C(80) -Fe(2)	72.9 (4)
C(86) -C(81) -C(82)	118.4 (11)
C(86) -C(81) -C(80)	118.2 (11)
C(82) -C(81) -C(80)	123.3 (10)
C(83) -C(82) -C(81)	118.8 (14)
C(82) -C(83) -C(84)	120.7 (16)
C(85) -C(84) -C(83)	122.6 (16)
C(84) -C(85) -C(86)	117.2 (17)
C(81) -C(86) -C(85)	122.3 (15)
O(87) -C(87) -W(3)	175.9 (13)
O(88) -C(88) -W(3)	175.3 (13)
O(89) -C(89) -W(3)	176.5 (12)
O(90) -C(90) -W(3)	174.5 (12)
O(91) -C(91) -W(3)	176.3 (14)
O(92) -C(92) -W(4)	179.4 (12)
O(93) -C(93) -W(4)	176.0 (8)
O(94) -C(94) -W(4)	178.3 (11)
O(95) -C(95) -W(4)	177.6 (13)
O(96) -C(96) -W(4)	176.2 (12)
C(101) -C(102) -C(103)	138 (5)
C(102) -C(103) -C(104)	155 (6)
C(105) -C(104) -C(103)	137 (4)
C(108) -C(107) -C(106)	176 (6)
C(107) -C(108) -C(109)	177 (6)
C(110) -C(109) -C(108)	154 (8)

Tabelle 7.9.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 31.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W(1)	44(1)	60(1)	50(1)	-2(1)	-1(1)	2(1)
W(2)	57(1)	74(1)	44(1)	3(1)	16(1)	4(1)
Fe(1)	37(1)	42(1)	38(1)	1(1)	6(1)	0(1)
P(1)	45(2)	49(2)	50(1)	-2(1)	8(1)	-5(1)
P(2)	46(2)	50(2)	42(1)	2(1)	11(1)	3(1)
P(3)	38(2)	49(2)	42(1)	-2(1)	4(1)	2(1)
C(1)	58(8)	47(6)	40(4)	7(4)	2(4)	-5(5)
C(2)	27(6)	48(6)	58(5)	-3(4)	-4(4)	-4(4)
C(3)	62(8)	50(7)	50(5)	-2(4)	6(5)	5(6)
C(4)	55(7)	36(5)	47(5)	7(4)	9(4)	2(5)
C(5)	62(8)	43(6)	48(5)	11(4)	10(4)	-5(5)
C(6)	67(10)	73(9)	85(8)	13(6)	24(6)	-20(7)
C(7)	107(14)	98(12)	66(7)	19(7)	41(8)	-12(10)
C(8)	146(17)	106(13)	41(6)	7(6)	31(8)	-6(11)
C(9)	76(10)	82(9)	41(5)	-6(5)	3(5)	2(7)
C(10)	38(7)	60(7)	68(6)	-1(5)	-2(5)	1(5)
C(11)	71(10)	60(8)	91(8)	-6(7)	-9(7)	1(7)
C(12)	67(10)	67(9)	85(8)	-6(7)	-16(6)	10(7)
C(13)	49(9)	97(12)	88(8)	-3(7)	13(6)	-9(7)
C(14)	47(8)	48(7)	65(6)	2(5)	-11(5)	4(5)
C(15)	109(13)	49(8)	90(9)	-8(7)	-2(8)	-12(8)
C(16)	67(10)	63(8)	84(8)	1(6)	-14(6)	-20(7)
C(17)	73(10)	78(9)	64(7)	-4(6)	-3(6)	-11(7)
C(20)	27(6)	51(6)	60(5)	-6(4)	7(4)	-4(4)
C(21)	29(7)	74(8)	62(6)	-13(5)	-1(4)	15(5)
C(22)	59(9)	103(11)	46(5)	-16(6)	7(5)	1(7)
C(23)	94(13)	160(18)	53(7)	-34(8)	14(7)	-15(12)
C(24)	101(15)	133(17)	101(12)	-62(12)	21(10)	-20(12)
C(25)	69(12)	117(15)	120(13)	-49(11)	9(9)	-25(10)
C(26)	95(12)	58(8)	93(9)	-25(7)	17(8)	-6(8)
C(30)	28(6)	60(7)	54(5)	-6(5)	3(4)	7(5)
C(31)	23(6)	91(9)	47(5)	-9(5)	6(4)	-8(6)
C(32)	39(8)	100(11)	66(6)	-11(6)	7(5)	-16(7)
C(33)	54(10)	150(18)	88(9)	-23(10)	29(7)	-30(10)
C(34)	14(8)	220(3)	96(10)	-56(13)	19(6)	-34(11)
C(35)	24(9)	180(2)	116(12)	-74(13)	2(7)	15(10)
C(36)	27(7)	97(10)	72(7)	-23(6)	3(5)	8(6)
C(40)	68(10)	75(9)	66(7)	3(6)	-2(6)	5(7)
C(41)	95(11)	83(10)	44(5)	-9(6)	-1(6)	-4(8)
C(42)	23(7)	82(9)	79(7)	1(6)	-2(5)	-4(6)
C(43)	59(10)	91(11)	82(8)	-19(8)	-19(6)	19(8)
C(44)	68(10)	80(10)	69(7)	9(7)	-12(6)	20(8)
C(46)	66(10)	135(15)	59(7)	5(7)	3(6)	-11(9)
C(47)	75(11)	117(14)	56(7)	3(7)	12(6)	-9(9)
C(48)	82(11)	87(11)	54(6)	4(6)	-2(6)	-20(8)
C(49)	112(13)	67(9)	52(6)	-6(6)	22(7)	16(9)
C(50)	94(12)	72(9)	61(6)	3(6)	29(7)	17(8)
O(40)	72(9)	154(12)	86(6)	9(6)	-32(5)	-7(7)
O(41)	123(11)	95(8)	96(7)	-37(6)	-14(6)	23(7)
O(42)	68(8)	112(9)	107(7)	12(6)	23(6)	-20(6)
O(43)	82(9)	116(10)	146(10)	-54(8)	-27(7)	44(8)
O(44)	81(9)	195(15)	90(7)	70(8)	5(6)	5(8)
O(46)	94(9)	320(2)	51(5)	22(7)	40(5)	24(10)
O(47)	106(12)	159(14)	129(10)	-6(9)	4(8)	-36(10)
O(48)	167(14)	64(7)	111(8)	16(6)	-28(8)	7(8)
O(49)	121(10)	93(8)	92(7)	-39(6)	9(6)	-13(7)
O(50)	103(10)	80(8)	120(8)	3(6)	26(6)	40(7)
W(3)	40(1)	52(1)	63(1)	0(1)	1(1)	-7(1)
W(4)	48(1)	50(1)	42(1)	-5(1)	9(1)	0(1)
Fe(2)	38(1)	40(1)	39(1)	0(1)	4(1)	1(1)
P(4)	43(2)	46(2)	47(1)	1(1)	9(1)	-5(1)
P(5)	36(2)	46(2)	44(1)	-4(1)	5(1)	2(1)
P(6)	39(2)	41(1)	47(1)	-2(1)	4(1)	-2(1)
C(51)	44(7)	65(7)	39(4)	-10(4)	-10(4)	5(5)

C(52)	47(7)	49(6)	43(4)	4(4)	-1(4)	5(5)
C(53)	24(6)	42(5)	46(4)	-4(4)	-1(3)	3(4)
C(54)	29(6)	43(6)	44(4)	5(4)	-2(3)	-2(4)
C(55)	38(6)	55(6)	37(4)	-3(4)	0(4)	2(5)
C(56)	69(9)	74(9)	62(6)	-12(6)	14(6)	18(7)
C(57)	83(11)	89(11)	78(8)	-20(7)	30(7)	23(9)
C(58)	147(16)	69(9)	54(6)	-29(6)	13(8)	21(10)
C(59)	58(9)	70(9)	66(7)	-13(6)	-19(5)	0(7)
C(60)	42(7)	74(8)	53(5)	4(5)	-8(4)	-12(6)
C(61)	50(9)	92(11)	90(8)	20(7)	18(6)	14(7)
C(62)	32(9)	131(15)	96(9)	4(9)	-23(6)	-10(8)
C(63)	68(10)	64(9)	96(9)	2(7)	-8(7)	-19(7)
C(64)	53(8)	52(7)	58(6)	9(5)	7(5)	0(5)
C(65)	66(10)	95(11)	75(8)	34(7)	-10(6)	6(8)
C(66)	36(7)	71(8)	75(7)	8(6)	10(5)	-11(6)
C(67)	73(10)	41(6)	93(8)	-11(6)	24(7)	-8(6)
C(70)	41(6)	35(5)	47(4)	2(4)	2(4)	6(4)
C(71)	44(7)	51(7)	60(6)	3(5)	2(4)	-1(5)
C(72)	52(8)	48(7)	79(7)	2(5)	11(5)	-7(6)
C(73)	79(11)	51(8)	105(10)	9(7)	10(8)	-25(7)
C(74)	92(12)	46(8)	97(9)	-3(7)	-5(8)	-6(7)
C(75)	94(12)	51(8)	81(8)	-20(6)	9(7)	12(7)
C(76)	62(8)	31(5)	75(6)	-7(5)	16(5)	4(5)
C(80)	45(7)	36(5)	50(5)	0(4)	12(4)	2(4)
C(81)	38(7)	37(6)	82(7)	-13(5)	4(5)	2(5)
C(82)	59(9)	56(7)	72(7)	-6(5)	22(6)	-3(6)
C(83)	22(8)	105(13)	150(13)	-30(11)	24(7)	0(7)
C(84)	80(14)	79(12)	158(16)	-25(11)	13(11)	24(10)
C(85)	66(12)	74(11)	153(15)	-4(10)	19(10)	25(9)
C(86)	81(11)	65(9)	86(8)	-9(7)	8(7)	22(8)
C(87)	62(10)	59(8)	85(8)	4(6)	1(6)	-7(7)
C(88)	78(11)	67(9)	78(8)	-3(6)	-9(7)	-23(7)
C(89)	73(10)	73(10)	66(7)	1(6)	22(6)	-13(8)
C(90)	40(8)	72(9)	72(7)	6(6)	13(5)	4(6)
C(91)	50(9)	83(11)	91(9)	13(7)	-2(6)	2(8)
C(92)	44(8)	76(9)	61(6)	-15(6)	13(5)	-6(6)
C(93)	60(8)	62(7)	45(5)	-15(5)	7(5)	4(6)
C(94)	74(10)	65(8)	61(6)	-8(6)	19(6)	-5(7)
C(95)	67(10)	79(10)	69(7)	-4(6)	18(6)	4(8)
C(96)	76(10)	65(8)	58(6)	-8(6)	10(6)	-10(7)
O(87)	72(9)	91(9)	166(11)	-1(7)	-23(7)	-30(7)
O(88)	114(10)	135(11)	59(5)	-9(5)	27(5)	-23(8)
O(89)	85(8)	57(6)	100(6)	0(5)	19(5)	3(5)
O(90)	85(8)	78(7)	94(6)	8(5)	35(5)	6(5)
O(91)	93(10)	80(8)	164(11)	10(7)	-27(8)	12(7)
O(92)	103(9)	72(6)	101(6)	-32(5)	48(6)	0(6)
O(93)	68(7)	78(7)	85(6)	-15(5)	14(4)	-19(5)
O(94)	107(9)	111(9)	68(5)	15(5)	-12(5)	22(7)
O(95)	95(10)	105(9)	138(9)	-5(7)	49(7)	-39(8)
O(96)	101(9)	140(10)	52(5)	29(5)	-13(5)	-11(7)

Tabelle 7.9.5

H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 31.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	6697	5934	6762	65
H(6)	3569	5400	7914	88
H(7)	3760	5641	8947	105
H(8)	5166	6308	9420	115
H(9)	6512	6719	8896	80
H(11A)	7627	7749	7911	114
H(11B)	8699	7484	8318	114
H(11C)	7543	7323	8518	114
H(12A)	8162	6014	8599	113

H(12B)	9264	6216	8352	113
H(12C)	8495	5622	8016	113
H(13A)	8334	6324	6973	117
H(13B)	9225	6823	7340	117
H(13C)	8143	7155	6994	117
H(15A)	5103	4282	7304	126
H(15B)	6029	4448	6897	126
H(15C)	4970	4029	6614	126
H(16A)	3132	4812	6360	110
H(16B)	3180	5536	6732	110
H(16C)	3340	4804	7082	110
H(17A)	4591	4944	5746	109
H(17B)	5706	5305	6022	109
H(17C)	4624	5761	5922	109
H(22)	4456	7566	8559	83
H(23)	4757	8202	9474	122
H(24)	5592	9302	9515	134
H(25)	6095	9793	8649	123
H(26)	5869	9137	7715	98
H(32)	2716	6600	7717	82
H(33)	1111	6739	8190	115
H(34)	614	7866	8419	131
H(35)	1361	8862	8063	130
H(36)	2914	8705	7526	79
H(53)	2321	6592	2519	46
H(56)	-549	7364	3747	82
H(57)	-399	8443	4267	98
H(58)	975	9274	4075	108
H(59)	2261	8980	3452	81
H(61A)	3517	7546	1843	114
H(61B)	3879	6951	2330	114
H(61C)	4698	7568	2219	114
H(62A)	5012	7858	3296	134
H(62B)	4187	7274	3468	134
H(62C)	4059	8074	3670	134
H(63A)	3263	8765	2165	116
H(63B)	4370	8815	2614	116
H(63C)	3251	8979	2857	116
H(65A)	924	6149	4046	120
H(65B)	1899	5865	3718	120
H(65C)	907	5358	3796	120
H(66A)	-898	6471	3374	90
H(66B)	-972	5656	3191	90
H(66C)	-1063	6244	2678	90
H(67A)	482	5105	2657	102
H(67B)	1554	5539	2589	102
H(67C)	441	5738	2188	102
H(72)	1483	9658	1398	72
H(73)	1836	10813	1744	94
H(74)	1169	11216	2625	96
H(75)	158	10448	3155	91
H(76)	-261	9307	2779	67
H(82)	-1795	7943	2807	74
H(83)	-3346	8553	3042	110
H(84)	-4024	9522	2471	127
H(85)	-3232	9917	1636	117
H(86)	-1695	9305	1379	93

Tabelle 7.10.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [In^{III}Fe(η⁵-P₃(CPh)₂){Cr(CO)₅}₂] (32).

Summenformel	C ₄₄ H ₄₀ Cr ₂ FeO ₁₀ P ₃	
Molmasse	981.52	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	a = 12.0321(9) Å	α = 90°
	b = 20.7647(15) Å	β = 98.917(8)°
	c = 18.5475(12) Å	γ = 90°
Zellvolumen	4578.0(6) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.424 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.938 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.40 x 0.22 x 0.10 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.73 bis 25.68°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	63723	
Unabhängige Reflexe	8450 (Rint = 0.1373)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.92031 und 0.77005	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	8450 / 14 / 551	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0435, wR2 = 0.0895	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1040, wR2 = 0.1032	
Wichtungsschema	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0469P) ² + 0.0000P] mit P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
GooF (alle Daten)	0.743	
Größtes Maximum und Minimum	0.606 und -0.458 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F² > 2σ(F²) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Je Formeleinheit befindet sich 1/2 fehlgeordnetes Lösemittelmolekül auf einem Inversionszentrum in der Elementarzelle. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H oder Ar-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 7.10.2

Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 32.U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe (1)	7502 (1)	2517 (1)	8109 (1)	37 (1)
Cr (1)	4534 (1)	1153 (1)	8338 (1)	65 (1)
Cr (2)	4599 (1)	3738 (1)	8629 (1)	50 (1)
P (1)	6049 (1)	1916 (1)	8519 (1)	45 (1)
P (2)	5989 (1)	2919 (1)	8667 (1)	40 (1)
P (3)	7642 (1)	3104 (1)	9188 (1)	42 (1)
C (1)	7849 (3)	2166 (2)	7062 (3)	49 (1)
C (2)	7097 (3)	2711 (2)	6984 (2)	48 (1)
C (3)	7693 (3)	3224 (2)	7348 (2)	45 (1)
C (4)	8790 (3)	3036 (2)	7674 (2)	43 (1)
C (5)	8899 (3)	2367 (2)	7489 (2)	44 (1)
C (6)	9821 (4)	1934 (2)	7584 (3)	59 (1)
C (7)	9725 (4)	1354 (2)	7249 (3)	74 (2)
C (8)	8696 (4)	1159 (2)	6821 (3)	73 (2)
C (9)	7783 (4)	1539 (2)	6735 (3)	59 (1)
C (10)	7448 (3)	1784 (2)	8938 (2)	41 (1)
C (11)	8126 (3)	2297 (2)	9248 (2)	44 (1)
C (21)	6040 (4)	2796 (3)	6425 (3)	59 (1)
C (22)	5114 (4)	2328 (3)	6530 (3)	91 (2)
C (23)	6375 (5)	2677 (3)	5659 (3)	86 (2)
C (24)	5594 (4)	3484 (3)	6443 (3)	83 (2)
C (31)	9730 (4)	3506 (2)	7937 (3)	52 (1)
C (32)	10452 (5)	3546 (3)	7323 (3)	89 (2)
C (33)	9249 (4)	4178 (2)	8051 (3)	76 (2)
C (34)	10471 (4)	3316 (3)	8639 (3)	76 (2)
C (41)	7820 (3)	1095 (2)	9007 (3)	53 (1)
C (42)	7840 (4)	718 (2)	8398 (3)	69 (2)
C (43)	8175 (6)	80 (3)	8467 (5)	103 (2)
C (44)	8486 (6)	-180 (3)	9137 (6)	115 (3)
C (45)	8460 (6)	187 (3)	9763 (5)	104 (2)
C (46)	8118 (4)	830 (2)	9692 (4)	77 (2)
C (51)	9296 (3)	2199 (2)	9657 (3)	48 (1)
C (52)	10065 (3)	1780 (2)	9408 (3)	59 (1)
C (53)	11135 (4)	1720 (3)	9796 (4)	79 (2)
C (54)	11457 (5)	2062 (3)	10422 (4)	87 (2)
C (55)	10716 (4)	2466 (3)	10675 (3)	80 (2)
C (56)	9628 (4)	2535 (3)	10290 (3)	60 (1)
C (60)	3325 (5)	607 (3)	8236 (4)	96 (2)
C (61)	5341 (5)	473 (3)	8823 (5)	110 (3)
C (62)	4153 (4)	1396 (3)	9241 (4)	68 (2)
C (63)	3513 (4)	1744 (3)	7849 (3)	76 (2)
C (64)	4981 (5)	871 (3)	7453 (4)	95 (2)
C (70)	3567 (4)	4394 (3)	8657 (3)	68 (2)
C (71)	5296 (5)	3993 (3)	9556 (4)	77 (2)
C (72)	3704 (4)	3175 (3)	9081 (3)	75 (2)
C (73)	3781 (4)	3552 (3)	7701 (4)	73 (2)
C (74)	5603 (4)	4273 (2)	8223 (3)	67 (2)
O (60)	2545 (4)	276 (3)	8185 (4)	161 (3)
O (61)	5704 (4)	17 (3)	9145 (4)	174 (3)
O (62)	3889 (3)	1509 (2)	9797 (3)	97 (1)
O (63)	2808 (4)	2076 (3)	7560 (3)	120 (2)
O (64)	5280 (5)	689 (2)	6934 (3)	136 (2)
O (70)	2905 (4)	4794 (2)	8658 (3)	108 (2)
O (71)	5696 (4)	4155 (2)	10138 (3)	123 (2)
O (72)	3140 (4)	2843 (2)	9362 (3)	129 (2)
O (73)	3210 (3)	3477 (2)	7150 (3)	110 (2)
O (74)	6257 (3)	4580 (2)	7998 (3)	103 (2)
C (80)	2535 (19)	4012 (19)	930 (2)	179 (18)
C (81)	1911 (9)	4553 (10)	463 (13)	174 (9)
C (82)	641 (10)	4471 (10)	456 (16)	95 (9)
C (83)	0	5000	0	118 (7)
C (84)	1252 (8)	5016 (19)	-90 (2)	203 (19)

C (91)	2256 (12)	4234 (10)	588 (13)	158 (7)
C (92)	1021 (13)	4411 (13)	600 (15)	229 (12)
C (93)	632 (4)	4929 (7)	38 (9)	135 (6)

Tabelle 7.10.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 32.

Fe (1) -C (3)	2.075 (4)	C (11) -C (51)	1.507 (5)
Fe (1) -C (2)	2.108 (5)	C (21) -C (22)	1.513 (7)
Fe (1) -C (4)	2.145 (4)	C (21) -C (24)	1.528 (7)
Fe (1) -C (10)	2.172 (4)	C (21) -C (23)	1.557 (7)
Fe (1) -C (1)	2.175 (5)	C (31) -C (34)	1.512 (7)
Fe (1) -C (11)	2.177 (4)	C (31) -C (33)	1.537 (6)
Fe (1) -C (5)	2.201 (4)	C (31) -C (32)	1.539 (7)
Fe (1) -P (3)	2.3261 (13)	C (41) -C (42)	1.377 (7)
Fe (1) -P (1)	2.3665 (12)	C (41) -C (46)	1.381 (7)
Fe (1) -P (2)	2.3809 (12)	C (42) -C (43)	1.384 (7)
Cr (1) -C (60)	1.831 (6)	C (43) -C (44)	1.353 (10)
Cr (1) -C (61)	1.865 (8)	C (44) -C (45)	1.393 (10)
Cr (1) -C (63)	1.869 (6)	C (45) -C (46)	1.397 (7)
Cr (1) -C (62)	1.872 (7)	C (51) -C (56)	1.371 (6)
Cr (1) -C (64)	1.898 (7)	C (51) -C (52)	1.400 (6)
Cr (1) -P (1)	2.3987 (13)	C (52) -C (53)	1.379 (7)
Cr (2) -C (70)	1.850 (5)	C (53) -C (54)	1.365 (8)
Cr (2) -C (71)	1.870 (7)	C (54) -C (55)	1.359 (8)
Cr (2) -C (72)	1.873 (6)	C (55) -C (56)	1.398 (6)
Cr (2) -C (74)	1.882 (6)	C (60) -O (60)	1.156 (6)
Cr (2) -C (73)	1.885 (6)	C (61) -O (61)	1.167 (7)
Cr (2) -P (2)	2.3780 (12)	C (62) -O (62)	1.149 (6)
P (1) -C (10)	1.763 (4)	C (63) -O (63)	1.157 (6)
P (1) -P (2)	2.1028 (15)	C (64) -O (64)	1.143 (7)
P (2) -P (3)	2.1080 (15)	C (70) -O (70)	1.152 (5)
P (3) -C (11)	1.771 (4)	C (71) -O (71)	1.161 (7)
C (1) -C (9)	1.432 (6)	C (72) -O (72)	1.148 (6)
C (1) -C (2)	1.442 (6)	C (73) -O (73)	1.151 (6)
C (1) -C (5)	1.445 (6)	C (74) -O (74)	1.141 (6)
C (2) -C (3)	1.397 (6)	C (80) -C (81)	1.538 (5)
C (2) -C (21)	1.521 (6)	C (81) -C (84)	1.529 (5)
C (3) -C (4)	1.419 (5)	C (81) -C (82)	1.535 (5)
C (4) -C (5)	1.442 (6)	C (82) -C (83)	1.521 (5)
C (4) -C (31)	1.515 (5)	C (83) -C (82) #1	1.522 (5)
C (5) -C (6)	1.417 (6)	C (83) -C (84)	1.539 (4)
C (6) -C (7)	1.352 (6)	C (83) -C (84) #1	1.539 (4)
C (7) -C (8)	1.423 (7)	C (91) -C (92)	1.535 (5)
C (8) -C (9)	1.343 (6)	C (92) -C (93)	1.520 (5)
C (10) -C (11)	1.410 (5)	C (93) -C (93) #1	1.535 (5)
C (10) -C (41)	1.498 (5)		
C (3) -Fe (1) -C (2)	39.02 (16)		
C (3) -Fe (1) -C (4)	39.26 (15)		
C (2) -Fe (1) -C (4)	66.46 (16)		
C (3) -Fe (1) -C (10)	175.34 (15)		
C (2) -Fe (1) -C (10)	143.89 (17)		
C (4) -Fe (1) -C (10)	136.16 (15)		
C (3) -Fe (1) -C (1)	64.67 (17)		
C (2) -Fe (1) -C (1)	39.31 (16)		
C (4) -Fe (1) -C (1)	65.32 (16)		
C (10) -Fe (1) -C (1)	115.40 (16)		
C (3) -Fe (1) -C (11)	138.64 (16)		
C (2) -Fe (1) -C (11)	173.14 (15)		
C (4) -Fe (1) -C (11)	108.04 (16)		
C (10) -Fe (1) -C (11)	37.83 (14)		
C (1) -Fe (1) -C (11)	135.37 (16)		
C (3) -Fe (1) -C (5)	64.56 (16)		
C (2) -Fe (1) -C (5)	65.63 (16)		
C (4) -Fe (1) -C (5)	38.73 (15)		
C (10) -Fe (1) -C (5)	112.34 (15)		

C(1) -Fe(1) -C(5)	38.56 (15)
C(11) -Fe(1) -C(5)	107.53 (15)
C(3) -Fe(1) -P(3)	102.32 (13)
C(2) -Fe(1) -P(3)	136.54 (13)
C(4) -Fe(1) -P(3)	95.74 (12)
C(10) -Fe(1) -P(3)	76.39 (11)
C(1) -Fe(1) -P(3)	160.96 (11)
C(11) -Fe(1) -P(3)	46.17 (11)
C(5) -Fe(1) -P(3)	124.36 (11)
C(3) -Fe(1) -P(1)	139.17 (11)
C(2) -Fe(1) -P(1)	110.48 (12)
C(4) -Fe(1) -P(1)	176.52 (12)
C(10) -Fe(1) -P(1)	45.47 (10)
C(1) -Fe(1) -P(1)	111.31 (12)
C(11) -Fe(1) -P(1)	74.89 (11)
C(5) -Fe(1) -P(1)	139.02 (11)
P(3) -Fe(1) -P(1)	87.66 (4)
C(3) -Fe(1) -P(2)	102.74 (12)
C(2) -Fe(1) -P(2)	106.76 (12)
C(4) -Fe(1) -P(2)	129.29 (11)
C(10) -Fe(1) -P(2)	80.15 (10)
C(1) -Fe(1) -P(2)	140.44 (12)
C(11) -Fe(1) -P(2)	79.84 (11)
C(5) -Fe(1) -P(2)	166.99 (11)
P(3) -Fe(1) -P(2)	53.19 (4)
P(1) -Fe(1) -P(2)	52.58 (4)
C(60) -Cr(1) -C(61)	85.8 (3)
C(60) -Cr(1) -C(63)	84.5 (3)
C(61) -Cr(1) -C(63)	170.3 (2)
C(60) -Cr(1) -C(62)	87.6 (2)
C(61) -Cr(1) -C(62)	87.4 (3)
C(63) -Cr(1) -C(62)	91.3 (2)
C(60) -Cr(1) -C(64)	92.7 (3)
C(61) -Cr(1) -C(64)	89.3 (3)
C(63) -Cr(1) -C(64)	92.0 (3)
C(62) -Cr(1) -C(64)	176.6 (3)
C(60) -Cr(1) -P(1)	176.12 (19)
C(61) -Cr(1) -P(1)	96.06 (18)
C(63) -Cr(1) -P(1)	93.57 (17)
C(62) -Cr(1) -P(1)	89.07 (15)
C(64) -Cr(1) -P(1)	90.78 (16)
C(70) -Cr(2) -C(71)	88.4 (2)
C(70) -Cr(2) -C(72)	90.7 (2)
C(71) -Cr(2) -C(72)	88.4 (3)
C(70) -Cr(2) -C(74)	93.0 (2)
C(71) -Cr(2) -C(74)	88.6 (3)
C(72) -Cr(2) -C(74)	175.2 (2)
C(70) -Cr(2) -C(73)	85.3 (2)
C(71) -Cr(2) -C(73)	173.7 (2)
C(72) -Cr(2) -C(73)	91.5 (3)
C(74) -Cr(2) -C(73)	91.9 (3)
C(70) -Cr(2) -P(2)	176.27 (19)
C(71) -Cr(2) -P(2)	87.84 (16)
C(72) -Cr(2) -P(2)	89.49 (15)
C(74) -Cr(2) -P(2)	86.69 (14)
C(73) -Cr(2) -P(2)	98.43 (15)
C(10) -P(1) -P(2)	98.43 (14)
C(10) -P(1) -Fe(1)	61.42 (14)
P(2) -P(1) -Fe(1)	64.06 (5)
C(10) -P(1) -Cr(1)	127.70 (14)
P(2) -P(1) -Cr(1)	129.12 (6)
Fe(1) -P(1) -Cr(1)	152.44 (6)
P(1) -P(2) -P(3)	101.03 (6)
P(1) -P(2) -Cr(2)	137.96 (6)
P(3) -P(2) -Cr(2)	119.50 (6)
P(1) -P(2) -Fe(1)	63.36 (5)
P(3) -P(2) -Fe(1)	62.07 (4)
Cr(2) -P(2) -Fe(1)	145.01 (6)
C(11) -P(3) -P(2)	97.69 (14)
C(11) -P(3) -Fe(1)	62.46 (15)
P(2) -P(3) -Fe(1)	64.73 (5)

C(9) -C(1) -C(2)	132.7 (4)
C(9) -C(1) -C(5)	118.7 (4)
C(2) -C(1) -C(5)	108.1 (4)
C(9) -C(1) -Fe(1)	132.5 (3)
C(2) -C(1) -Fe(1)	67.8 (2)
C(5) -C(1) -Fe(1)	71.7 (2)
C(3) -C(2) -C(1)	106.4 (4)
C(3) -C(2) -C(21)	123.6 (4)
C(1) -C(2) -C(21)	127.2 (4)
C(3) -C(2) -Fe(1)	69.2 (3)
C(1) -C(2) -Fe(1)	72.8 (3)
C(21) -C(2) -Fe(1)	137.5 (3)
C(2) -C(3) -C(4)	111.7 (4)
C(2) -C(3) -Fe(1)	71.8 (3)
C(4) -C(3) -Fe(1)	73.1 (2)
C(3) -C(4) -C(5)	106.1 (4)
C(3) -C(4) -C(31)	123.9 (4)
C(5) -C(4) -C(31)	127.3 (4)
C(3) -C(4) -Fe(1)	67.7 (2)
C(5) -C(4) -Fe(1)	72.7 (2)
C(31) -C(4) -Fe(1)	138.4 (3)
C(6) -C(5) -C(4)	132.8 (4)
C(6) -C(5) -C(1)	119.1 (4)
C(4) -C(5) -C(1)	107.7 (3)
C(6) -C(5) -Fe(1)	132.1 (3)
C(4) -C(5) -Fe(1)	68.5 (2)
C(1) -C(5) -Fe(1)	69.7 (2)
C(7) -C(6) -C(5)	119.9 (5)
C(6) -C(7) -C(8)	121.0 (5)
C(9) -C(8) -C(7)	121.6 (5)
C(8) -C(9) -C(1)	119.6 (4)
C(11) -C(10) -C(41)	122.8 (4)
C(11) -C(10) -P(1)	121.0 (3)
C(41) -C(10) -P(1)	116.0 (3)
C(11) -C(10) -Fe(1)	71.3 (2)
C(41) -C(10) -Fe(1)	133.4 (3)
P(1) -C(10) -Fe(1)	73.11 (15)
C(10) -C(11) -C(51)	122.6 (3)
C(10) -C(11) -P(3)	121.8 (3)
C(51) -C(11) -P(3)	115.6 (3)
C(10) -C(11) -Fe(1)	70.9 (2)
C(51) -C(11) -Fe(1)	132.2 (3)
P(3) -C(11) -Fe(1)	71.37 (14)
C(22) -C(21) -C(2)	113.1 (4)
C(22) -C(21) -C(24)	109.2 (4)
C(2) -C(21) -C(24)	110.7 (4)
C(22) -C(21) -C(23)	108.4 (4)
C(2) -C(21) -C(23)	107.2 (4)
C(24) -C(21) -C(23)	108.0 (5)
C(34) -C(31) -C(4)	114.9 (4)
C(34) -C(31) -C(33)	107.6 (4)
C(4) -C(31) -C(33)	110.6 (4)
C(34) -C(31) -C(32)	109.0 (4)
C(4) -C(31) -C(32)	106.0 (4)
C(33) -C(31) -C(32)	108.6 (4)
C(42) -C(41) -C(46)	119.5 (5)
C(42) -C(41) -C(10)	121.1 (5)
C(46) -C(41) -C(10)	119.3 (5)
C(41) -C(42) -C(43)	120.7 (6)
C(44) -C(43) -C(42)	120.1 (7)
C(43) -C(44) -C(45)	120.6 (7)
C(46) -C(45) -C(44)	119.2 (7)
C(41) -C(46) -C(45)	119.9 (6)
C(56) -C(51) -C(52)	118.6 (4)
C(56) -C(51) -C(11)	119.2 (4)
C(52) -C(51) -C(11)	122.1 (4)
C(53) -C(52) -C(51)	119.6 (5)
C(54) -C(53) -C(52)	121.1 (6)
C(55) -C(54) -C(53)	120.0 (5)
C(54) -C(55) -C(56)	119.9 (6)
C(51) -C(56) -C(55)	120.7 (5)

O(60)-C(60)-Cr(1)	177.8(5)
O(61)-C(61)-Cr(1)	170.6(5)
O(62)-C(62)-Cr(1)	175.8(5)
O(63)-C(63)-Cr(1)	174.1(5)
O(64)-C(64)-Cr(1)	177.5(7)
O(70)-C(70)-Cr(2)	178.1(6)
O(71)-C(71)-Cr(2)	177.9(6)
O(72)-C(72)-Cr(2)	178.3(5)
O(73)-C(73)-Cr(2)	173.9(5)
O(74)-C(74)-Cr(2)	176.4(5)
C(84)-C(81)-C(80)	171(3)
C(84)-C(81)-C(82)	69.6(6)
C(80)-C(81)-C(82)	108.9(7)
C(83)-C(82)-C(81)	110.0(6)
C(82)-C(83)-C(82)#1	179.997(2)
C(82)-C(83)-C(84)	69.7(5)
C(82)#1-C(83)-C(84)	110.3(6)
C(82)-C(83)-C(84)#1	110.3(6)
C(82)#1-C(83)-C(84)#1	69.7(5)
C(84)-C(83)-C(84)#1	180.000(1)
C(81)-C(84)-C(83)	109.4(6)
C(93)-C(92)-C(91)	110.8(7)
C(92)-C(93)-C(93)#1	113.2(8)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x, -y+1, -z

Tabelle 7.10.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 32.

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe(1)	33(1)	41(1)	40(1)	-3(1)	9(1)	0(1)
Cr(1)	51(1)	59(1)	90(1)	-21(1)	26(1)	-17(1)
Cr(2)	45(1)	50(1)	56(1)	5(1)	13(1)	12(1)
P(1)	35(1)	41(1)	59(1)	-5(1)	11(1)	-3(1)
P(2)	37(1)	41(1)	44(1)	-1(1)	9(1)	4(1)
P(3)	42(1)	41(1)	42(1)	-4(1)	7(1)	0(1)
C(1)	48(2)	52(3)	49(3)	-5(2)	14(2)	-4(2)
C(2)	42(2)	68(3)	37(3)	0(2)	13(2)	4(2)
C(3)	48(2)	53(3)	34(3)	4(2)	10(2)	4(2)
C(4)	46(2)	45(2)	40(3)	0(2)	15(2)	-4(2)
C(5)	41(2)	51(3)	43(3)	-8(2)	16(2)	-2(2)
C(6)	46(3)	64(3)	70(4)	-3(3)	21(2)	2(2)
C(7)	64(3)	62(3)	105(5)	-16(3)	39(3)	9(3)
C(8)	76(4)	54(3)	95(5)	-23(3)	35(3)	-3(3)
C(9)	56(3)	67(3)	57(4)	-17(3)	18(2)	-13(2)
C(10)	39(2)	40(2)	47(3)	-4(2)	13(2)	0(2)
C(11)	37(2)	50(3)	44(3)	9(2)	10(2)	4(2)
C(21)	51(3)	87(4)	39(3)	-4(2)	6(2)	10(2)
C(22)	57(3)	146(6)	68(4)	-3(4)	-1(3)	-19(3)
C(23)	90(4)	134(5)	35(4)	-7(3)	13(3)	17(4)
C(24)	70(4)	113(5)	61(4)	-5(3)	-7(3)	32(3)
C(31)	47(2)	45(2)	66(4)	6(2)	12(2)	-10(2)
C(32)	83(4)	96(4)	100(5)	-3(4)	53(4)	-29(3)
C(33)	78(4)	51(3)	98(5)	-2(3)	14(3)	-10(3)
C(34)	64(3)	69(3)	89(5)	3(3)	-8(3)	-21(3)
C(41)	49(3)	36(2)	76(4)	9(2)	22(2)	8(2)
C(42)	66(3)	49(3)	98(5)	-2(3)	29(3)	8(2)
C(43)	133(6)	54(4)	135(7)	1(4)	55(5)	25(4)
C(44)	130(6)	63(4)	159(9)	24(5)	43(6)	28(4)
C(45)	111(5)	68(4)	137(7)	44(4)	29(5)	23(4)
C(46)	71(3)	63(3)	97(5)	31(3)	15(3)	16(3)
C(51)	37(2)	56(3)	49(3)	17(2)	7(2)	2(2)

C(52)	36(2)	64(3)	77(4)	18(3)	10(2)	10(2)
C(53)	49(3)	89(4)	99(5)	40(4)	8(3)	11(3)
C(54)	44(3)	121(5)	90(5)	48(4)	-9(3)	-2(3)
C(55)	64(3)	115(5)	54(4)	15(3)	-9(3)	-19(4)
C(56)	50(2)	84(3)	45(3)	12(3)	2(2)	-4(3)
C(60)	76(4)	105(5)	113(6)	-51(4)	38(4)	-33(4)
C(61)	69(4)	64(4)	203(9)	11(5)	38(5)	-15(3)
C(62)	49(3)	85(4)	70(5)	-4(3)	7(3)	-15(3)
C(63)	42(3)	104(5)	80(5)	-6(3)	9(3)	-5(3)
C(64)	94(4)	65(4)	138(7)	-53(4)	59(4)	-35(3)
C(70)	68(3)	69(3)	72(4)	16(3)	22(3)	16(3)
C(71)	83(4)	70(4)	80(5)	-10(3)	15(3)	20(3)
C(72)	62(3)	68(3)	102(5)	21(3)	31(3)	20(3)
C(73)	49(3)	88(4)	81(5)	-6(3)	7(3)	17(3)
C(74)	67(3)	48(3)	92(5)	12(3)	29(3)	16(2)
O(60)	120(4)	173(5)	206(6)	-85(4)	75(4)	-106(4)
O(61)	108(4)	96(4)	328(10)	82(5)	62(5)	2(3)
O(62)	84(3)	141(4)	69(3)	-8(3)	17(2)	-2(3)
O(63)	65(3)	151(4)	135(5)	9(3)	-9(3)	2(3)
O(64)	182(5)	98(3)	152(5)	-65(3)	103(4)	-49(3)
O(70)	98(3)	87(3)	145(5)	18(3)	40(3)	54(3)
O(71)	142(4)	141(4)	78(4)	-40(3)	-7(3)	21(3)
O(72)	103(3)	114(4)	186(6)	56(4)	76(3)	7(3)
O(73)	65(3)	176(5)	80(3)	-24(3)	-13(2)	19(3)
O(74)	93(3)	64(2)	163(5)	34(3)	58(3)	6(2)

Tabelle 7.10.5

H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 32.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	7406	3638	7373	53
H(6)	10490	2049	7877	71
H(7)	10342	1079	7299	89
H(8)	8654	758	6595	87
H(9)	7111	1397	6465	71
H(22A)	5386	1895	6508	137
H(22B)	4482	2392	6152	137
H(22C)	4887	2401	6997	137
H(23A)	6634	2242	5629	129
H(23B)	6965	2970	5584	129
H(23C)	5734	2747	5290	129
H(24A)	4887	3516	6124	125
H(24B)	6123	3777	6284	125
H(24C)	5490	3591	6932	125
H(32A)	11054	3847	7457	133
H(32B)	9994	3688	6881	133
H(32C)	10758	3129	7247	133
H(33A)	8778	4157	8423	114
H(33B)	8815	4323	7602	114
H(33C)	9856	4473	8198	114
H(34A)	10033	3310	9030	114
H(34B)	11072	3622	8748	114
H(34C)	10779	2895	8585	114
H(42)	7626	893	7936	83
H(43)	8186	-170	8052	124
H(44)	8720	-607	9179	138
H(45)	8668	5	10223	125
H(46)	8092	1079	10106	92
H(52)	9856	1542	8984	70
H(53)	11645	1442	9629	95
H(54)	12183	2019	10676	104
H(55)	10933	2696	11104	96
H(56)	9125	2813	10465	72
H(80A)	2278	3993	1390	268
H(80B)	3329	4097	999	268
H(80C)	2388	3608	678	268

H(82A)	402	4054	254	114
H(82B)	476	4490	951	114
H(84A)	1336	4890	-578	243
H(84B)	1544	5449	-2	243
H(91A)	2511	4440	179	237
H(91B)	2324	3776	545	237
H(91C)	2708	4377	1032	237
H(92A)	555	4031	497	274
H(92B)	936	4566	1082	274
H(93A)	808	4793	-432	162
H(93B)	1047	5322	175	162

Tabelle 7.11.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [In^{III}Fe(η⁵-{P(C₂PhH)₂}{W(CO)₅})] (33).

Summenformel	C ₃₈ H ₃₅ FeO ₅ PW	
Molmasse	842.33	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Oszillation	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Zelldimensionen	$a = 18.3268(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.5303(9)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 24.6872(14)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	7026.5(7) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	
Berechnete Dichte	1.593 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.771 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.32 x 0.16 x 0.16 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.75 bis 25.68°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	47562	
Unabhängige Reflexe	6656 (Rint = 0.1831)	
Absorptionskorrektur	Analytical (ABST/PLATON 98)	
Max. und min. Transmission	0.59911 und 0.49735	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	6656 / 0 / 421	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0565	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1370, wR2 = 0.0691	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0139P)^2 + 0.0000P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Goof (alle Daten)	0.687	
Größtes Maximum und Minimum	0.459 und -0.538 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle Goof's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H oder Ar-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 7.11.2

Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 33.U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
W	1381 (1)	7333 (1)	3388 (1)	55 (1)
Fe	3558 (1)	7352 (1)	4256 (1)	36 (1)
P	2513 (1)	6888 (1)	3868 (1)	43 (1)
C (1)	3314 (4)	6297 (4)	3736 (3)	38 (2)
C (2)	3633 (5)	6036 (4)	4222 (3)	42 (2)
C (3)	3250 (4)	6281 (4)	4702 (3)	41 (2)
C (4)	2611 (4)	6767 (4)	4559 (3)	38 (2)
C (5)	4126 (4)	8327 (5)	3837 (3)	47 (2)
C (6)	4609 (4)	7835 (4)	4158 (3)	43 (2)
C (7)	4367 (4)	7935 (4)	4703 (3)	46 (2)
C (8)	3731 (5)	8453 (4)	4726 (3)	43 (2)
C (9)	3568 (5)	8712 (4)	4186 (3)	43 (2)
C (10)	3043 (5)	9278 (5)	3960 (4)	53 (2)
C (11)	3058 (5)	9458 (5)	3413 (5)	69 (2)
C (12)	3577 (7)	9053 (6)	3083 (4)	74 (3)
C (13)	4097 (5)	8509 (5)	3263 (3)	53 (2)
C (21)	5354 (3)	7478 (6)	3993 (3)	59 (2)
C (22)	5850 (6)	8252 (7)	3873 (6)	129 (5)
C (23)	5704 (5)	6972 (8)	4454 (5)	114 (4)
C (24)	5325 (5)	6890 (5)	3510 (4)	84 (3)
C (31)	3419 (5)	8809 (6)	5250 (4)	58 (3)
C (32)	3701 (6)	9746 (5)	5296 (3)	76 (3)
C (33)	2573 (5)	8814 (6)	5256 (4)	94 (4)
C (34)	3676 (7)	8305 (6)	5736 (3)	98 (3)
C (41)	3592 (5)	6076 (5)	3194 (3)	39 (2)
C (42)	3993 (5)	5319 (5)	3103 (4)	58 (2)
C (43)	4251 (6)	5125 (6)	2594 (5)	86 (3)
C (44)	4126 (7)	5663 (9)	2173 (5)	103 (4)
C (45)	3706 (7)	6405 (7)	2245 (4)	92 (3)
C (46)	3466 (6)	6594 (6)	2752 (4)	70 (3)
C (51)	3450 (5)	6041 (5)	5262 (3)	43 (2)
C (52)	2942 (5)	6078 (5)	5667 (4)	60 (2)
C (53)	3119 (6)	5836 (6)	6187 (4)	82 (3)
C (54)	3809 (7)	5573 (7)	6314 (4)	87 (3)
C (55)	4309 (6)	5549 (7)	5923 (5)	96 (4)
C (56)	4147 (5)	5771 (6)	5390 (4)	66 (3)
C (71)	422 (6)	7701 (7)	3098 (3)	79 (3)
C (72)	1861 (5)	8109 (6)	2834 (5)	73 (3)
C (73)	1469 (7)	6415 (7)	2808 (5)	94 (4)
C (74)	882 (6)	6491 (7)	3870 (5)	86 (4)
C (75)	1280 (6)	8261 (7)	3951 (4)	67 (3)
O (71)	-135 (4)	7956 (5)	2938 (3)	112 (3)
O (72)	2082 (4)	8527 (5)	2488 (3)	100 (3)
O (73)	1517 (6)	5924 (4)	2466 (3)	129 (4)
O (74)	577 (4)	5989 (6)	4140 (5)	148 (4)
O (75)	1195 (4)	8815 (4)	4254 (3)	83 (2)

Tabelle 7.11.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 33.

W-C(71)	1.982 (10)	C(8) -C(9)	1.425 (10)
W-C(74)	1.991 (13)	C(8) -C(31)	1.519 (11)
W-C(75)	2.011 (12)	C(9) -C(10)	1.418 (11)
W-C(73)	2.026 (14)	C(10) -C(11)	1.378 (12)
W-C(72)	2.024 (13)	C(11) -C(12)	1.401 (13)
W-P	2.487 (2)	C(12) -C(13)	1.350 (13)
Fe-C(2)	2.051 (6)	C(21) -C(24)	1.504 (11)
Fe-C(7)	2.059 (7)	C(21) -C(23)	1.524 (12)
Fe-C(3)	2.073 (7)	C(21) -C(22)	1.537 (12)
Fe-C(6)	2.081 (7)	C(31) -C(34)	1.506 (12)
Fe-C(8)	2.091 (7)	C(31) -C(32)	1.548 (10)
Fe-C(4)	2.098 (7)	C(31) -C(33)	1.549 (12)
Fe-C(5)	2.107 (7)	C(41) -C(46)	1.376 (10)
Fe-C(9)	2.119 (7)	C(41) -C(42)	1.405 (11)
Fe-C(1)	2.128 (7)	C(42) -C(43)	1.377 (12)
Fe-P	2.260 (2)	C(43) -C(44)	1.353 (14)
P-C(4)	1.726 (7)	C(44) -C(45)	1.397 (14)
P-C(1)	1.760 (7)	C(45) -C(46)	1.359 (12)
C(1) -C(2)	1.394 (10)	C(51) -C(52)	1.368 (11)
C(1) -C(41)	1.473 (10)	C(51) -C(56)	1.379 (12)
C(2) -C(3)	1.429 (10)	C(52) -C(53)	1.375 (12)
C(3) -C(4)	1.438 (9)	C(53) -C(54)	1.366 (13)
C(3) -C(51)	1.480 (10)	C(54) -C(55)	1.331 (13)
C(5) -C(6)	1.412 (10)	C(55) -C(56)	1.394 (13)
C(5) -C(13)	1.446 (11)	C(71) -O(71)	1.164 (10)
C(5) -C(9)	1.465 (10)	C(72) -O(72)	1.145 (11)
C(6) -C(7)	1.426 (10)	C(73) -O(73)	1.141 (13)
C(6) -C(21)	1.528 (9)	C(74) -O(74)	1.170 (12)
C(7) -C(8)	1.418 (10)	C(75) -O(75)	1.152 (10)
C(71) -W-C(74)	89.8 (4)	C(4) -Fe-C(5)	153.5 (3)
C(71) -W-C(75)	87.7 (4)	C(2) -Fe-C(9)	171.8 (2)
C(74) -W-C(75)	90.9 (4)	C(7) -Fe-C(9)	66.4 (3)
C(71) -W-C(73)	91.1 (4)	C(3) -Fe-C(9)	147.7 (3)
C(74) -W-C(73)	89.8 (4)	C(6) -Fe-C(9)	67.9 (3)
C(75) -W-C(73)	178.6 (4)	C(8) -Fe-C(9)	39.6 (3)
C(71) -W-C(72)	88.3 (4)	C(4) -Fe-C(9)	117.9 (3)
C(74) -W-C(72)	174.1 (4)	C(5) -Fe-C(9)	40.6 (3)
C(75) -W-C(72)	94.6 (4)	C(2) -Fe-C(1)	38.9 (3)
C(73) -W-C(72)	84.7 (4)	C(7) -Fe-C(1)	144.4 (3)
C(71) -W-P	172.7 (2)	C(3) -Fe-C(1)	69.2 (3)
C(74) -W-P	85.2 (3)	C(6) -Fe-C(1)	113.8 (3)
C(75) -W-P	87.0 (3)	C(8) -Fe-C(1)	174.9 (3)
C(73) -W-P	94.3 (3)	C(4) -Fe-C(1)	72.9 (3)
C(72) -W-P	97.2 (2)	C(5) -Fe-C(1)	111.2 (3)
C(2) -Fe-C(7)	114.3 (3)	C(9) -Fe-C(1)	136.1 (3)
C(2) -Fe-C(3)	40.6 (3)	C(2) -Fe-P	73.8 (3)
C(7) -Fe-C(3)	105.3 (3)	C(7) -Fe-P	168.0 (2)
C(2) -Fe-C(6)	107.0 (3)	C(3) -Fe-P	74.8 (2)
C(7) -Fe-C(6)	40.3 (3)	C(6) -Fe-P	148.3 (2)
C(3) -Fe-C(6)	127.1 (3)	C(8) -Fe-P	128.7 (2)
C(2) -Fe-C(8)	145.8 (3)	C(4) -Fe-P	46.5 (2)
C(7) -Fe-C(8)	39.9 (3)	C(5) -Fe-P	116.1 (2)
C(3) -Fe-C(8)	113.7 (3)	C(9) -Fe-P	106.9 (3)
C(6) -Fe-C(8)	68.3 (3)	C(1) -Fe-P	47.2 (2)
C(2) -Fe-C(4)	68.8 (3)	C(4) -P-C(1)	92.2 (4)
C(7) -Fe-C(4)	126.5 (3)	C(4) -P-Fe	61.8 (2)
C(3) -Fe-C(4)	40.3 (3)	C(1) -P-Fe	62.5 (3)
C(6) -Fe-C(4)	164.5 (3)	C(4) -P-W	126.0 (3)
C(8) -Fe-C(4)	106.3 (3)	C(1) -P-W	138.8 (3)
C(2) -Fe-C(5)	131.5 (3)	Fe-P-W	145.09 (9)
C(7) -Fe-C(5)	65.9 (3)	C(2) -C(1) -C(41)	124.6 (7)
C(3) -Fe-C(5)	166.2 (3)	C(2) -C(1) -P	110.1 (6)
C(6) -Fe-C(5)	39.4 (3)	C(41) -C(1) -P	125.2 (6)
C(8) -Fe-C(5)	67.1 (3)	C(2) -C(1) -Fe	67.5 (4)

C(41) -C(1) -Fe	130.8 (5)	C(54) -C(55) -C(56)	122.1 (10)
P-C(1) -Fe	70.3 (3)	C(51) -C(56) -C(55)	119.2 (9)
C(1) -C(2) -C(3)	115.3 (8)	O(71) -C(71) -W	176.8 (9)
C(1) -C(2) -Fe	73.6 (4)	O(72) -C(72) -W	173.7 (8)
C(3) -C(2) -Fe	70.6 (4)	O(73) -C(73) -W	177.1 (9)
C(2) -C(3) -C(4)	109.7 (7)	O(74) -C(74) -W	178.1 (11)
C(2) -C(3) -C(51)	125.9 (7)	O(75) -C(75) -W	176.2 (8)
C(4) -C(3) -C(51)	124.4 (7)		
C(2) -C(3) -Fe	68.9 (4)		
C(4) -C(3) -Fe	70.8 (4)		
C(51) -C(3) -Fe	129.2 (5)		
C(3) -C(4) -P	112.6 (5)		
C(3) -C(4) -Fe	68.9 (4)		
P-C(4) -Fe	71.7 (3)		
C(6) -C(5) -C(13)	132.7 (8)		
C(6) -C(5) -C(9)	109.1 (7)		
C(13) -C(5) -C(9)	118.1 (7)		
C(6) -C(5) -Fe	69.3 (4)		
C(13) -C(5) -Fe	127.1 (6)		
C(9) -C(5) -Fe	70.2 (4)		
C(5) -C(6) -C(7)	106.1 (6)		
C(5) -C(6) -C(21)	127.4 (7)		
C(7) -C(6) -C(21)	124.6 (7)		
C(5) -C(6) -Fe	71.3 (4)		
C(7) -C(6) -Fe	69.0 (4)		
C(21) -C(6) -Fe	136.6 (5)		
C(8) -C(7) -C(6)	110.8 (7)		
C(8) -C(7) -Fe	71.3 (4)		
C(6) -C(7) -Fe	70.7 (4)		
C(7) -C(8) -C(9)	107.2 (7)		
C(7) -C(8) -C(31)	123.4 (8)		
C(9) -C(8) -C(31)	128.0 (8)		
C(7) -C(8) -Fe	68.8 (4)		
C(9) -C(8) -Fe	71.3 (4)		
C(31) -C(8) -Fe	135.5 (6)		
C(10) -C(9) -C(8)	133.3 (8)		
C(10) -C(9) -C(5)	119.7 (7)		
C(8) -C(9) -C(5)	106.8 (8)		
C(10) -C(9) -Fe	130.1 (6)		
C(8) -C(9) -Fe	69.2 (4)		
C(5) -C(9) -Fe	69.3 (4)		
C(11) -C(10) -C(9)	119.9 (8)		
C(10) -C(11) -C(12)	119.4 (8)		
C(13) -C(12) -C(11)	124.8 (9)		
C(12) -C(13) -C(5)	118.0 (8)		
C(24) -C(21) -C(23)	107.1 (8)		
C(24) -C(21) -C(6)	113.6 (6)		
C(23) -C(21) -C(6)	111.4 (7)		
C(24) -C(21) -C(22)	110.0 (8)		
C(23) -C(21) -C(22)	107.4 (8)		
C(6) -C(21) -C(22)	107.2 (7)		
C(34) -C(31) -C(8)	111.7 (8)		
C(34) -C(31) -C(32)	108.9 (7)		
C(8) -C(31) -C(32)	106.1 (7)		
C(34) -C(31) -C(33)	108.0 (9)		
C(8) -C(31) -C(33)	112.8 (8)		
C(32) -C(31) -C(33)	109.2 (8)		
C(46) -C(41) -C(42)	116.8 (8)		
C(46) -C(41) -C(1)	121.8 (8)		
C(42) -C(41) -C(1)	121.4 (6)		
C(43) -C(42) -C(41)	120.6 (8)		
C(44) -C(43) -C(42)	120.5 (10)		
C(43) -C(44) -C(45)	120.3 (10)		
C(46) -C(45) -C(44)	118.3 (10)		
C(45) -C(46) -C(41)	123.4 (9)		
C(52) -C(51) -C(56)	118.4 (8)		
C(52) -C(51) -C(3)	120.3 (8)		
C(56) -C(51) -C(3)	121.3 (8)		
C(51) -C(52) -C(53)	120.6 (9)		
C(54) -C(53) -C(52)	121.0 (10)		
C(55) -C(54) -C(53)	118.6 (10)		

Tabelle 7.11.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 33.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W	53 (1)	59 (1)	52 (1)	8 (1)	-18 (1)	-1 (1)
Fe	37 (1)	39 (1)	32 (1)	-1 (1)	-2 (1)	-2 (1)
P	45 (1)	48 (1)	35 (1)	2 (1)	-7 (1)	-1 (1)
C (1)	50 (5)	28 (4)	35 (5)	12 (4)	0 (4)	-4 (3)
C (2)	38 (5)	44 (5)	44 (5)	-5 (4)	-6 (5)	6 (5)
C (3)	48 (5)	38 (5)	36 (5)	3 (4)	-3 (4)	-3 (4)
C (4)	34 (4)	50 (5)	31 (4)	0 (3)	2 (4)	2 (4)
C (5)	59 (6)	37 (5)	44 (5)	-2 (4)	13 (5)	-4 (4)
C (6)	36 (4)	33 (5)	60 (5)	-12 (4)	1 (4)	-2 (3)
C (7)	48 (5)	52 (6)	39 (5)	0 (4)	-2 (4)	-6 (4)
C (8)	44 (6)	41 (4)	44 (5)	-4 (4)	6 (4)	-13 (4)
C (9)	53 (6)	35 (5)	42 (6)	4 (3)	17 (5)	-12 (5)
C (10)	62 (6)	38 (5)	58 (7)	-6 (4)	2 (5)	-2 (4)
C (11)	83 (7)	46 (5)	77 (7)	20 (6)	-6 (7)	6 (4)
C (12)	112 (9)	66 (7)	45 (6)	12 (5)	-12 (8)	-8 (7)
C (13)	75 (6)	46 (5)	38 (6)	8 (4)	11 (5)	-1 (4)
C (21)	28 (4)	67 (6)	83 (6)	-11 (5)	0 (4)	1 (5)
C (22)	61 (7)	102 (9)	224 (16)	-20 (9)	49 (10)	-16 (7)
C (23)	54 (7)	181 (13)	106 (9)	-1 (8)	-11 (7)	33 (7)
C (24)	68 (6)	80 (6)	105 (9)	-27 (6)	5 (6)	21 (5)
C (31)	59 (8)	67 (6)	48 (7)	-18 (5)	16 (5)	-15 (5)
C (32)	93 (8)	68 (6)	66 (6)	-36 (5)	18 (6)	-22 (6)
C (33)	77 (8)	104 (8)	102 (9)	-52 (6)	39 (7)	-29 (6)
C (34)	151 (10)	92 (7)	50 (6)	-12 (5)	14 (8)	-16 (9)
C (41)	45 (5)	39 (4)	34 (5)	3 (3)	1 (5)	-11 (5)
C (42)	79 (7)	47 (5)	48 (6)	-6 (4)	-2 (5)	1 (5)
C (43)	123 (9)	65 (7)	71 (8)	-20 (6)	22 (7)	7 (6)
C (44)	131 (11)	123 (10)	55 (8)	-32 (7)	39 (8)	-15 (9)
C (45)	131 (10)	93 (8)	50 (7)	-7 (5)	-17 (8)	12 (8)
C (46)	83 (8)	76 (6)	53 (7)	-7 (5)	0 (6)	-3 (6)
C (51)	56 (7)	40 (5)	32 (5)	0 (4)	0 (5)	-5 (4)
C (52)	63 (6)	74 (6)	44 (6)	3 (5)	5 (5)	-6 (5)
C (53)	93 (9)	105 (8)	50 (7)	10 (6)	7 (7)	-18 (7)
C (54)	97 (10)	122 (9)	41 (6)	25 (6)	-5 (6)	-3 (7)
C (55)	88 (8)	121 (10)	80 (9)	24 (7)	-22 (8)	29 (7)
C (56)	63 (7)	93 (7)	42 (6)	12 (5)	-1 (5)	15 (5)
C (71)	104 (8)	80 (6)	54 (5)	-1 (6)	-3 (5)	17 (7)
C (72)	62 (7)	73 (7)	83 (8)	-22 (6)	-51 (6)	13 (5)
C (73)	83 (8)	71 (7)	127 (11)	46 (7)	-48 (9)	-4 (7)
C (74)	49 (7)	99 (9)	112 (10)	-3 (7)	-42 (7)	21 (6)
C (75)	56 (7)	82 (7)	64 (7)	26 (5)	-27 (6)	15 (6)
O (71)	82 (5)	150 (7)	104 (6)	8 (5)	-54 (5)	33 (5)
O (72)	128 (7)	105 (6)	68 (5)	32 (4)	6 (5)	-11 (5)
O (73)	235 (11)	69 (5)	84 (6)	-16 (4)	-65 (8)	11 (6)
O (74)	79 (6)	170 (9)	197 (10)	102 (8)	12 (6)	-18 (5)
O (75)	93 (6)	86 (5)	70 (5)	-11 (4)	1 (4)	13 (4)

Tabelle 7.11.5
H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 33.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	4066	5724	4232	51
H(4)	2285	6992	4811	46
H(7)	4596	7693	5003	56
H(10)	2689	9527	4179	63
H(11)	2726	9845	3264	82
H(12)	3561	9168	2714	89
H(13)	4428	8258	3024	63
H(22A)	6343	8057	3826	194
H(22B)	5829	8652	4169	194
H(22C)	5689	8531	3547	194
H(23A)	5383	6515	4563	170
H(23B)	5790	7348	4755	170
H(23C)	6159	6733	4333	170
H(24A)	5812	6752	3397	126
H(24B)	5072	7172	3219	126
H(24C)	5072	6370	3605	126
H(32A)	3495	10012	5612	114
H(32B)	3560	10063	4980	114
H(32C)	4223	9742	5326	114
H(33A)	2394	8287	5103	141
H(33B)	2398	9292	5047	141
H(33C)	2403	8868	5623	141
H(34A)	3571	7705	5683	147
H(34B)	3428	8507	6054	147
H(34C)	4192	8382	5779	147
H(42)	4086	4946	3390	70
H(43)	4512	4620	2538	103
H(44)	4322	5539	1834	124
H(45)	3593	6760	1953	110
H(46)	3203	7100	2803	85
H(52)	2472	6269	5591	72
H(53)	2763	5852	6456	99
H(54)	3927	5414	6667	104
H(55)	4781	5378	6009	115
H(56)	4504	5737	5123	79

Dank

Mein Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders bedanken möchte ich mich bei:

- Herrn Dr. G. Wolmershäuser und Herrn Dipl. Chem. T. Sögding für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen und Ihre große Hilfsbereitschaft bei der Strukturauflösung
- Frau Dr. G. Hornung für die Aufnahme der Massenspektren
- Frau H. Ruzek, Frau Dr. B. Koch, Herrn T. Sögding, Herrn J. Ertl, Herrn Dr. F. Fuchs, Herrn Dr. J. Meiers und Herrn Dr. G. Schmitt für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren
- Herrn Dr. U. Gumsheimer und Herrn Dipl. Chem. T. Sögding für das gewissenhafte Korrekturlesen dieser Arbeit
- Herrn C. Rauber und Frau S. Fritzen für die engagierte und gute Zusammenarbeit im Rahmen des AC II (Teil II)-Praktikums
- bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitskreise Scherer und Sitzmann für das äußerst angenehme Arbeitsklima
- bei Dr. U. Gumsheimer für die zahllosen, unterhaltsamen Diskussionen
- bei meinen Eltern und meinem Bruder, die mich stets unterstützt und ermutigt haben
- und bei Thorsten einfach für alles.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name, Vorname: Eichhorn Christine
Geburtsdatum: 18.08.1972
Geburtsort: Landau
Nationalität: deutsch
Familienstand: ledig
Eltern: Rudi Eichhorn, Dipl.-Ing. (FH), Verm. Oberamtsrat
Marliese Eichhorn geb. Rummel, Einzelhandelskauffrau
Anschrift: Bauerngasse 4
76829 Landau

Schulbildung:

01.08.1979 bis 31.07.1983: Grundschule Nußdorf
01.08.1983 bis 31.07.1992: Max-Slevogt-Gymnasium Landau, Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung:

01.04.1993 bis 30.09.1993: Grundstudium Lebensmittelchemie an der Universität Frankfurt
01.10.1993 bis 14.11.1995: Grundstudium Chemie mit Vordiplom an der Universität Kaiserslautern
15.11.1995 bis 05.07.2000: Hauptstudium Chemie mit Diplom an der Universität Kaiserslautern
01.08.2000 bis 26.03.2003: Promotionsarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. O. J. Scherer