

Abb. 1. Molekülstruktur von 3 in einer Aufsicht (a, ohne H-Atome der  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen) und einer Seitenansicht (b, ohne H-Atome, mit Interplanarwinkeln). Die angegebenen Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] sind über die spiegelsymmetrischen Molekülteile gemittelt und zur besseren Übersicht mit einer Stelle weniger als die signifikante Stelle angegeben (Standardabweichungen der Einzelwerte: 0.004–0.008  $\text{\AA}$  bzw. 0.2–0.5°).

1.45–1.47  $\text{\AA}$  lang, die Doppelbindungen 1.35–1.36  $\text{\AA}$ . Die beiden Siebenringe haben nicht die gleiche Konformation: Der Cycloheptatrienring A liegt in einer Wannen-, der Cycloheptadienring B in einer Briefumschlagkonformation vor. In Ring B sind die silylsubstituierten Atome C7 und C10 merklich von  $\text{sp}^2$  in Richtung  $\text{sp}^3$  umhybridisiert (Winkelsumme: 356.2°). Die Atome Si3 und Si4 liegen 0.75  $\text{\AA}$  außerhalb der Ebene der sechs coplanaren C-Atome des Ringes B. Die Umhybridisierung der analogen C-Atome des wattenförmigen Ringes A ist vergleichsweise gering (Winkelsumme: 358.9°). In beiden Fällen aber wird durch die Umhybridisierung die sterische Spannung zwischen den „peri“-Silylgruppen vermindert. Die Silylgruppen an Ring A einerseits und Ring B andererseits befinden sich auf verschiedenen Seiten des [10]Annulengangs (Abb. 1b). Die Aromatizität von 1,6-Methano[10]Annulen wird durch die sterischen Effekte der Substituenten aufgehoben, die eine starke Torsion um die C6–C7- und C1–C10-Bindung bewirken. Der Torsionswinkel C5–C6–C7–C8 beträgt  $-127.5^\circ$ , der spiegelsymmetriekomplementäre Winkel 126.7°. Berücksichtigt man noch die Umhybridisierung an C7 und C10, dann sind die  $p_z$ -Orbitale an diesen Bindungen um  $61.4^\circ$  gegeneinander verdreht. Der transanulare C1–C6-Abstand beträgt 2.298  $\text{\AA}$ .

Bei der reversiblen Valenzisomerisierung in Lösung findet auch eine gegenseitige Konformationsumwandlung der Siebenringe statt; es entstehen gleiche Strukturen.

#### Arbeitsvorschrift

Zu 20 mL TMEDA werden 5 g (33 mmol) 1, 1 g Kalium-*tert*-butylalkoholat und 84 mL (210 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan gegeben. Man erhitzt 1 h auf 50°C, gibt anschließend unter Eiskühlung 25 g (230 mmol) Trimethylsilylchlorid zu, röhrt 1 h bei Raumtemperatur und hydrolysiert mit verdünnter Salzsäure. Durch Extraktion mit Ether, Trocknen

über wasserfreiem  $\text{MgSO}_4$ , Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographische Reinigung (Silicagel, 30 cm,  $\varnothing$  3 cm, Laufmittel Hexan) werden 910 mg (6%) 3 erhalten, farblose Kristalle von  $\text{Fp} = 128^\circ\text{C}$ . UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 240$  (4.15), 320 nm (3.88). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CCl}_3\text{F}_2/\text{D}_6\text{JAceton}$ ): 293 K:  $\delta$  (bez. auf  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ) = 0.30 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.53 (s,  $\text{CH}_2$ ), 6.84 (s, H-3, 4, 8, 9), 128 K:  $\delta$  = 0.11, 0.31 ( $\text{CH}_3$ ), 0.82, 1.66 ( $\text{CH}_2$ ), 6.47, 7.03 (Perimeter-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.87 (q,  $\text{CH}_3$ ), 39.7 (t, C-11), 132.4 (d, C-3, 4, 8, 9), 138.3 (s, C-2, 5, 7, 10).

Eingegangen am 27. März 1985 [Z 1241]

- [1] E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* 76 (1964) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 228.
- [2] a) ESR: F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll, E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1494; b) Elektronenbeugung: L. K. Montgomery, J. Croetzer, als persönliche Mitteilung zitiert in H. Günther, H. Schmickler, W. Bremser, F. A. Straube, E. Vogel, *Angew. Chem.* 85 (1973) 585; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 570; c)  $^1\text{H-NMR}$ : H. Günther, *Z. Naturforsch. B* 20 (1965) 948; d) Röntgen-Strukturanalyse: M. Dobler, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1429; e) Photoelektronenspektrum: R. Boschi, W. Schmidt, J.-C. Gfeller, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4107; f) UV: H.-R. Blattmann, W. A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel, J.-P. Weber, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 2017; g) Bildungsenthalpie: W. Bremser, R. Hagen, E. Heilbronner, E. Vogel, *ibid.* 52 (1969) 418; h) Dipolmomente: W. Bremser, H. T. Grunder, E. Heilbronner, E. Vogel, *ibid.* 50 (1967) 84.
- [3] E. Vogel, T. Scholl, J. Lex, G. Hohlneicher, *Angew. Chem.* 94 (1982) 878; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 869; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1882.
- [4] Monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 9.933(4)$ ,  $b = 25.449(7)$ ,  $c = 11.654(4)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 108.92(3)^\circ$ ,  $V = 2786.8$   $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.027$   $\text{g cm}^{-3}$ ; CAD4, Mo $K\alpha$ , Graphitmonochromator, 3251 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $0^\circ < \theta < 26.5^\circ$ ,  $\omega/2\theta$ -Abstreuung, direkte Methoden,  $R = 0.073$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51356, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### Bis(dihydro-1,2-azaborolyl)zinn – ein neuartiges Bor-Stickstoff-Stannocen\*\*

Von Günter Schmid\*, Dagmar Zaika und Roland Boese

Dihydro-1,2-azaborolyl-Liganden können Übergangsmetallen ein differenzierteres elektronisches „Angebot“ machen als die isoelektronischen Cyclopentadienyl(Cp)-Systeme. Neben der  $\eta^5$ - werden auch  $\eta^4$ - und  $\eta^3$ -Koordination beobachtet<sup>[1]</sup>. Entsprechend seiner Elektronenkonfiguration sucht das Metall stärkeren Kontakt zum Acceptoratom Bor, zum Donoratom Stickstoff, zum  $C_3$ -Allylteil oder gleichermaßen zu allen fünf Ringatomen. In den Stannocenen, die in den letzten Jahren synthetisiert und strukturell untersucht werden konnten, finden sich interessanterweise relativ starke Abweichungen von der  $\eta^5$ -Anordnung der Cp-Liganden. Außerdem sind die Cp-Ringe in der Regel nicht coplanar, sondern gewinkelt angeordnet.

In Bis(1-*tert*-butyl-2,3-dimethyl-dihydro-1,2-azaborolyl)zinn 1 konnten wir nun erstmals ein Hauptgruppenmetall an einen Dihydro-1,2-azaborolyl-Liganden binden (außer Li in 1-*tert*-Butyl-2,3-dimethyl-dihydro-1,2-azaborolyl 2), das Verhalten des Metalls bezüglich seiner bevorzugten Koordinationsstelle studieren und Vergleiche mit Stannocenen anstellen.

[\*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. D. Zaika, Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[\*\*] Azaborolinyl-Komplexe, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – Anmerkung zur Nomenklatur: Die traditionelle Bezeichnung „Azaborolinyl“ ist nach der IUPAC-Regel RB-1.2 durch „Dihydroazaboroly!“ zu ersetzen (*Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 409). – 18. Mitteilung: G. Schmid, G. Barbenheim, R. Boese, Z. *Naturforsch. B*, im Druck.

Die Reaktion von **2** mit  $\text{SnCl}_2$  bei  $-45^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran (THF) liefert in 49% Ausbeute orange-gelbes **1**, das sich oberhalb  $-20^\circ\text{C}$  unter Zinnausscheidung zerstellt<sup>[2]</sup>. Die Molekülstruktur des BN/NB-Isomers<sup>[3]</sup> (Abb. 1) weist planare Ringe in gewinkelten Anordnung auf und

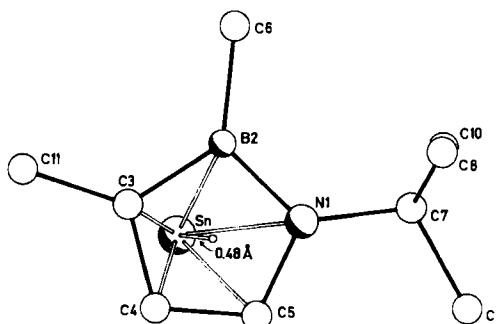


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: Sn-C3 2.489(9), Sn-C4 2.592(10), Sn-B2 2.742(10), Sn-C5 2.810(10), Sn-N1 2.917(9), N1-B2 1.480(7), B2-C3 1.511(7), C3-C4 1.422(6), C4-C5 1.377(8), N1-C5 1.399(4).

ähnelt darin den meisten bisher untersuchten Stannozen<sup>[4-7]</sup>. Nur im sterisch stark gehinderten  $[(\text{Ph}_5\text{C}_5)_2\text{Sn}]$  sind die Ringe coplanar angeordnet<sup>[8]</sup>. Das Molekül hat  $\text{C}_2$ -Symmetrie, die durch die kristallographische Achse in 0/Y/0.25 verursacht ist. Der Öffnungswinkel der beiden Ringe in **1** beträgt  $46.5^\circ$  und liegt damit zwischen den entsprechenden Winkeln in Stannocen mit  $55^\circ$ <sup>[4]</sup> und in Decamethylstannocen mit  $36^\circ$ <sup>[5]</sup>. Nach MO-Rechnungen resultiert für eine gewinkelte Struktur ein Energiegewinn (Energieminimum bei  $60^\circ$ ) gegenüber der coplanaren Anordnung<sup>[5]</sup>. Aus Abbildung 2 ist die Verschiebung von Zinn aus der Ringmitte in Richtung der Atome C3 und C4 um

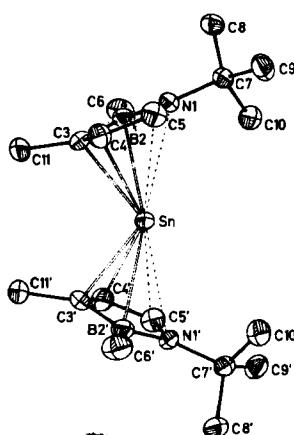
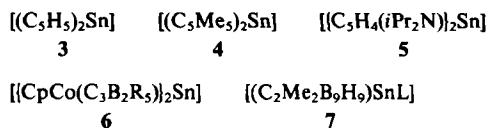


Abb. 2. Verschiebung des Sn-Atoms aus der Ringmitte in **1**.

0.48  $\text{\AA}$  zu erkennen. Dementsprechend sind die Sn-C5- und Sn-N1-Abstände mit 2.810 bzw. 2.917  $\text{\AA}$  ungewöhnlich lang. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Bindungsverhältnissen in Stannocenen oder Stannozen-ähnlichen Komplexen, in denen sich ebenfalls merkliche Unterschiede in den Sn-C-Bindungslängen finden: 2.56–2.85  $\text{\AA}$  in **3**<sup>[4]</sup>, 2.59–2.74  $\text{\AA}$  in **4**<sup>[9]</sup> oder 2.53–2.81  $\text{\AA}$  in **5**<sup>[6]</sup>. In den Bor-haltigen Komplextypen **6**<sup>[9]</sup> und **7**<sup>[10]</sup> sind die Zinnatome deutlich aus den Ringmittnen in Richtung der Boratome verschoben.



Während Metall-Bor-Bindungen in Übergangsmetallkomplexen zu Hochfeldverschiebungen der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale gegenüber denjenigen in den freien Liganden führen, beobachtet man in **1** eine Tieffeldverschiebung von  $\delta = 24.5$  (in **2**) nach  $\delta = 31.5$ . Dies ist auf die verminderte Rückbindungs-fähigkeit von Hauptgruppenmetallen mangels verfügbarer d-Elektronen zurückzuführen.

Wie auch bei den Dihydro-1,2-azaborolyl-Komplexen mit Übergangsmetallen lassen sich bei **1**  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch die beiden zu erwartenden Diastereomere, deren Bildung durch den prochiralen Charakter der Ringe bedingt ist, erkennen. Die Protonensignale der Diastereomere stehen im Intensitätsverhältnis von ca. 10 : 1, wobei nicht geklärt ist, ob die Anreicherung der einen Form erst im Verlaufe der Aufarbeitung eingetreten ist, oder ob bereits bei der Entstehung der Komplexe ein Isomer bevorzugt wird. Im Falle der Übergangsmetallkomplexe wird in der Regel ein Isomerenverhältnis von ca. 1 : 1 gefunden. Möglicherweise spielen im vorliegenden Fall die besonderen Bindungs- und Strukturverhältnisse eine Rolle. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale liegen in den zu erwartenden Bereichen, wobei die Ringprotonen H4 und H5 durch die gegenseitige Kopplung je als Dublett auftreten.

Eingegangen am 1. März 1985 [Z 1198]

[1] G. Schmid, *Comm. Inorg. Chem.*, im Druck.

[2] Arbeitsvorschrift: 1-*tert*-Butyl-2,3-dimethyl-1*H*-2,3-dihydro-1,2-azaborol **8**: 8.55 g (59.8 mmol) 1-*tert*-Butyl-2-methyl-1*H*-2,3-dihydro-1,2-azaborolylolithium [11] werden in 90 mL THF gelöst und bei  $-50^\circ\text{C}$  tropfenweise mit einer Lösung von 8.49 g (59.8 mmol) Iodmethan in Pentan versetzt. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur und röhrt 1 h. LiI wird durch Absaugen über eine Fritte abgetrennt. Die Destillation liefert bei 163–165  $^\circ\text{C}$  6.86 g (75.9%) farbloses **8**.  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta = 0.69$  (s, 3 H,  $\text{BCH}_3$ ), 1.15 (d,  $J = 7$ –8 Hz, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.16 (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.78 (m, 1 H, H3), 5.41 (dd,  $J = 4$  Hz,  $J = 2$  Hz, 1 H, H4), 6.47 (dd,  $J = 4$  Hz,  $J = 2$  Hz, 1 H, H5);  $^{11}\text{B}$ -NMR (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta = 50.8 \pm 1$ ;  $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta = 0.8$  (br. s,  $\text{BCH}_3$ ), 13.01 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 31.35 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.6 (br. s, C3), 53.52 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 118.21 (s, C4), 136.4 (s, C5). Korrekte C-H-N-Analyse. **2**: Analog zur Darstellung anderer Dihydroazaborolylolithium-Salze aus Lithium-tetramethylpiperidin und **8** [11]. Ausbeute: 76.0%.  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta = 0.47$  (s, 3 H,  $\text{BCH}_3$ ), 1.34 (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.82 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 5.54 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1 H, H4), 5.73 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1 H, H5);  $^{11}\text{B}$ -NMR (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta = 24.5 \pm 1$ ;  $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta = 0.6$  (br. s,  $\text{BCH}_3$ ), 15.25 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 32.56 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 53.64 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 103.28 (s, C4), 113.31 (s, C5). Das Signal für C3 kann wegen der Nachbarschaft zum Boratom nicht erkannt werden. Korrekte C-H-N-Li-Analyse. **1**: Zu einer Lösung von 1.23 g (7.8 mmol) **2** tropft man bei  $-45^\circ\text{C}$  langsam 0.74 g (3.9 mmol) wasserfreies  $\text{SnCl}_2$  in 25 mL THF. Nach 1 h wird das Lösungsmittel in der Kälte abgezogen. Man behandelt den Rückstand mit 20 mL kaltem Pentan. Absaugen durch eine mit Trockeneis gekühlte Fritte liefert eine orangefarbene Lösung, die das Lösungsmittel bei  $-20^\circ\text{C}$  entzogen wird. Wiederholtes Waschen mit Pentan bei  $-20^\circ\text{C}$  und anschließendes Trocknen im Vakuum ergibt 0.79 g (48.6%) analysenreines **1** als Diastereomerengemisch, das bei  $-78^\circ\text{C}$  gelagert wird. Laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum enthält die Probe die beiden Diastereomere im Verhältnis 10 (**a**) : 1 (**b**). Eine Zuordnung von **a** und **b** zum BN/BN- oder BN/NB-Isomer gelang bislang nicht, da eine präparative Trennung nicht möglich war.  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = (\text{a})$  1.02, (**b**) von  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  verdeckt, (s, 6 H,  $\text{BCH}_3$ ), 1.10 (1.16) (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.28 (2.42) (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 5.39 (5.52) (d,  $J = 3$  Hz, 2 H, H4), 6.80 (6.70) (d,  $J = 3$  Hz, 2 H, H5);  $^{11}\text{B}$ -NMR (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 31.5 \pm 1$  (**a** = **b**);  $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = (\text{a})$  13.41 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 31.22 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 54.22 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 103.89 (s, C4), 117.94 (s, C5). Die Signale für C3 und C6 können wegen der Nachbarschaft zum Boratom nicht erkannt werden. Wegen des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses können die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von **b** nicht mehr beobachtet werden. Korrekte C-H-N-Sn-Analyse.

[3] BN/NB-Isomer bedeutet, daß die Ringe mit gleichen, BN/BN-Isomer, daß sie mit verschiedenen Ringseiten an Zinn koordiniert sind. BN/NB-

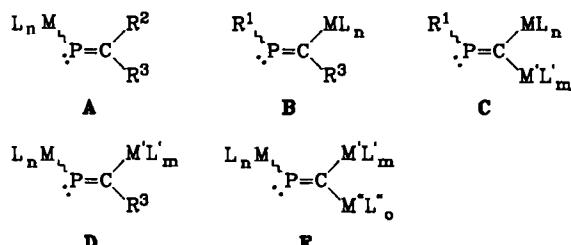
- 1 (-120°C): aus Pentan in der Kälte: C2/c;  $Z=4$ ;  $a=20.972(4)$ ,  $b=9.266(2)$ ,  $c=18.137(5)$  Å;  $\beta=144.01(1)$ °;  $V=2071.2(9)$  Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber.}}=1.34$  g/cm<sup>3</sup>;  $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  (Mo $\kappa\alpha$ ,  $\lambda=0.71069$  Å, Graphitmonochromator),  $\mu=12.4$  cm<sup>-1</sup>; 2469 unabhängige Intensitäten, davon 2320 mit  $F \geq 3.5\sigma(F)$ . Strukturlösung mit Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden, Verfeinerung nach der Block-Kaskaden-Methode mit SHELXTL. Die Wasserstoffatome der CH<sub>3</sub>-Gruppen wurden als „riding group“ verfeinert, die Ring-Wasserstoffatome aus einer Differenz-Fourier-Synthese ermittelt und bis  $R=0.066$  verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51413, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 925.  
 [5] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* 113 (1980) 757.  
 [6] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Steward, T. C. Wright, *Organometallics* 2 (1983) 1691.  
 [7] A. H. Cowley, P. Jutzi, F. X. Kohl, J. G. Lasch, N. C. Norman, E. Schlüter, *Angew. Chem.* 96 (1984) 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 616.  
 [8] M. J. Heeg, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4259.  
 [9] H. Wadeohl, H. Pritzkow, W. Siebert, *Organometallics* 2 (1983) 1899.  
 [10] A. H. Cowley, P. Galow, N. S. Hosmane, P. Jutzi, N. C. Norman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1564.  
 [11] G. Schmid, S. Amirkhalili, U. Höhner, D. Kampmann, R. Boese, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3830.

**Z-[ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P=C(OSiMe}_3\text{)(t-Bu)}$ ],  
ein Phosphaalkenylkomplex mit  
FeP-Einfachbindung\*\***

Von Lothar Weber\*, Klaus Reizig, Roland Boese und Michael Polk

Mehrgebundungssysteme mit Elementen höherer Perioden ( $n \geq 3$ ) sind sowohl präparativ als auch theoretisch sehr interessant<sup>[1]</sup>; auch die Ligandeneigenschaften von Verbindungen mit derartigen Baugruppen wurden untersucht<sup>[1c, 2]</sup>. So sind z. B. von Phosphaalkenen und -alkinen  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -Komplexe bekannt; Phosphaalkene können terminale oder verbrückende Liganden sein<sup>[3]</sup>. Alle Phosphaalkenkomplexe weisen das intakte  $\text{R}^1\text{P=CR}^2\text{R}^3$ -Grundgerüst auf.

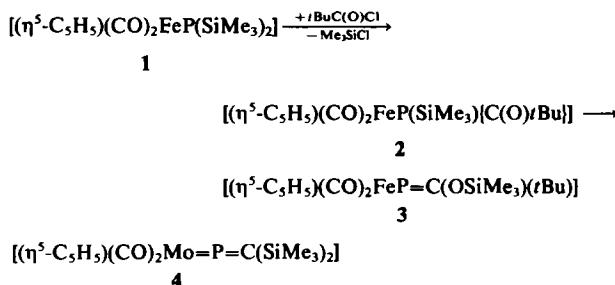
Prinzipiell ist denkbar, die Gruppen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  eines Phosphaalkens durch Übergangsmetallkomplexfragmente zu ersetzen, was zu den Komplextypen A–E führen würde.



Kürzlich haben wir über die Synthese und Struktur von Rheniumkomplexen des Typs B berichtet<sup>[4]</sup>, während von Cowley et al. der erste Phosphavinylidenkomplex 4 beschrieben wurde<sup>[5]</sup>. Hier soll nun erstmals ein Phospha-

kenylkomplex von Eisen, der dem Typ A angehört, vorgestellt werden.

Wir haben hierzu die von Becker entwickelte Synthese von Phosphaalkenen aus Disilylphosphanen und Pivaloylchlorid<sup>[6]</sup> auf den Disilylphosphido-eisenkomplex 1<sup>[7]</sup> übertragen. 1 reagiert mit Pivaloylchlorid zur braunen Titelverbindung 3<sup>[8]</sup>. <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch ist dabei von -70 bis 22°C keine Zwischenstufe wie 2 nachweisbar.



Konstitution und Konfiguration des isolierten Komplexes 3 wurden durch Elementaranalyse und spektroskopische Methoden gesichert<sup>[8]</sup>. Die Fe(CO)<sub>2</sub>-Gruppe gibt sich im IR-Spektrum durch zwei intensive  $\nu(\text{CO})$ -Banden zu erkennen. Die charakteristischen Tieffeldverschiebungen der Resonanzen der (C=P)-Einheit und das  $M^+$ -Ion im Massenspektrum sind mit dem monomeren Bau des Komplexes vereinbar. Die Konfiguration an der P=C-Bindung wurde durch Analyse der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ermittelt. Die Protonen der Me<sub>2</sub>SiO-Einheit wurden als Singulett bei  $\delta=0.44$  registriert, während die Resonanzen der *tert*-Butylprotonen wegen der Kopplung mit dem Phosphoratom als Dublett auftreten. Das Dublett bei  $\delta=4.15$  wird dem Cyclopentadienyliganden zugeordnet. Aufgrund von Vergleichsdaten<sup>[9]</sup> und der Tatsache, daß Kopplungen zu Resten, die ekliptisch zum freien Elektronenpaar des Phosphoratoms angeordnet sind, größer sind, muß für 3 Z-Konfiguration angenommen werden. Dieser Befund wird durch die Röntgen-Strukturanalyse von 3 bei

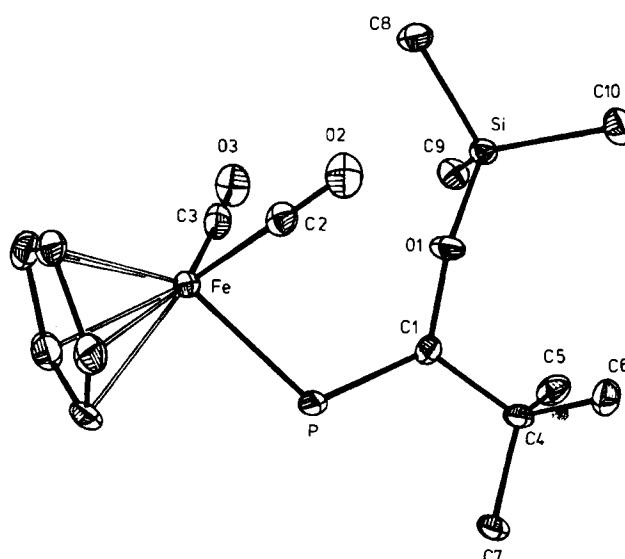


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Fe-P 229.8(1), P-C1 170.1(4), C1-O1 136.5(5), C1-C4 152.9(6), Fe-C2 175.3(5), Fe-C3 178.3(5), C2-O2 115.1(6), C3-O3 110.8(7), Fe-C(Ring) 211.2(3) bis 211.9(3); C2-Fe-P 86.2(1), P-Fe-C3 88.8(2), C2-Fe-C3 96.5(2), Fe-P-C1 113.8(2), P-C1-O1 123.9(3), P-C1-C4 120.5(3), O1-C1-C4 115.3(4), C1-O1-Si 144.7(3).

[\*] Priv.-Doz. Dr. L. Weber, Dipl.-Chem. K. Reizig, Dr. R. Boese, Dipl.-Chem. M. Polk

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.