

## (Phosphinocarbonyl)eisen-Komplexe – eine neuartige Komplexklasse

Lothar Weber\*, Klaus Reizig und Roland Boese<sup>1)</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen-GHS,  
Universitätsstr. 5 – 7, D-4300 Essen 1

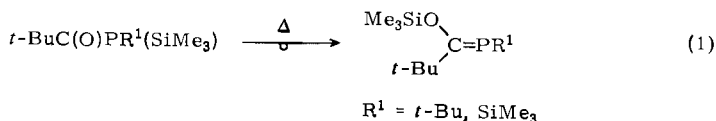
Eingegangen am 21. März 1984

Die neuartigen Phosphinocarbonyl-Komplexe  $(C_5Me_5)(CO)_2FeC(O)PR^1R^2$  (**3a–c**) sind durch Reaktion von  $[(C_5Me_5)Fe(CO)_3]^+ BF_4^-$  (**1**) mit den Lithiumphosphiden **2a–c** zugänglich. Bei der Umsetzung von **1** mit  $LiPPh_2$  entsteht der Komplex  $(C_5Me_5)(CO)_2FePPh_2$  (**4d**) als ein Vertreter der monomeren Metalliodiorganylphosphane. Weitere Komplexe dieses Typs werden aus  $(C_5Me_5)(CO)_2FeBr$  und **2a–c** synthetisiert. Von **4d** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

### (Phosphinocarbonyl)iron Complexes – a Novel Class of Complexes

The novel phosphinocarbonyl complexes  $(C_5Me_5)(CO)_2FeC(O)PR^1R^2$  (**3a–c**) are obtained from the reaction of  $[(C_5Me_5)Fe(CO)_3]^+ BF_4^-$  (**1**) with the lithium phosphides **2a–c**. **1** reacts with  $LiPPh_2$  to yield  $(C_5Me_5)(CO)_2FePPh_2$  (**4d**) which is a member of the monomer metalliodiorganylphosphanes. Other compounds of this type are synthesized from  $(C_5Me_5)(CO)_2FeBr$  and **2a–c**. The molecular structure of **4d** is elucidated by X-ray analysis.

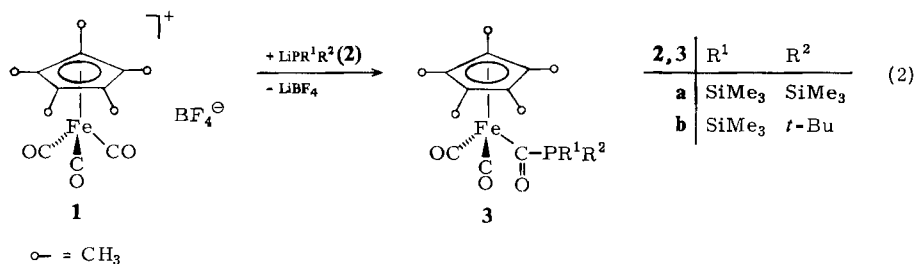
Im Gegensatz zu zahlreichen Carbamoylkomplexen von  $Mo^{2)}$ ,  $W^{2)}$ ,  $Mn^{3)}$ ,  $Re^{3d,4)}$ ,  $Fe^{5)}$ ,  $Ru^{5e,6a)}$ ,  $Os^{5c)}$ ,  $Co^{7a,b)}$ ,  $Pd^{7c)}$  und  $Pt^{7c)}$  sind die homologen Phosphinocarbonyl-Komplexe vom Typ  $L_nM-C(O)PR^1R^2$  unbekannt<sup>8)</sup>. Gerade aber die *P*-silylierten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind im Hinblick auf die Synthese Metall-substituierter Phosphaalkene von besonderem Interesse. Für diesen Reaktionstyp besitzt die von Becker entdeckte Phospha-Keto-Enol-Umlagerung Modellcharakter [Gl. (1)]<sup>9)</sup>.



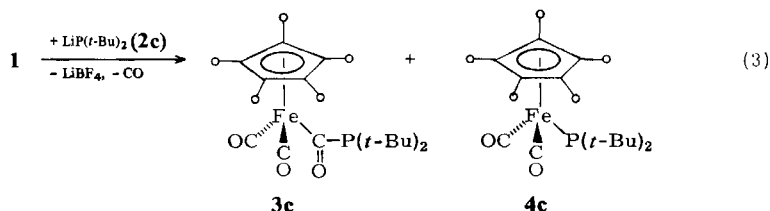
### Präparative Ergebnisse

In Anlehnung an die Synthese von Carbamoylkomplexen aus kationischen Carbonylkomplexen und Ammoniak bzw. Aminen bot sich für die Synthese der Phosphorhomologen die Umsetzung der gleichen Carbonylsysteme mit Lithiumphosphiden an.

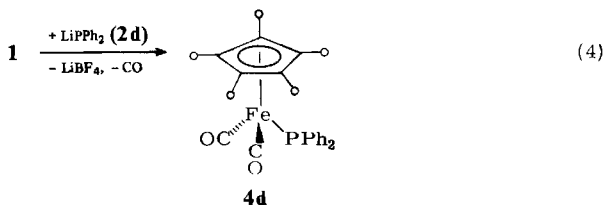
$[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_3]^+ BF_4^-$  (**1**) reagiert mit den Lithiumphosphiden  $LiP(SiMe_3)_2 \cdot 2 THF$  (**2a**) und  $LiP(t-Bu)(SiMe_3)$  (**2b**) in Ether bei 0°C zu den Komplexen **3a, b**, die den neuartigen Phosphinocarbonyl-Liganden  $-C(O)PR^1R^2$  tragen [Gl. (2)].



Demgegenüber bilden **1** und LiP(*t*-Bu)<sub>2</sub> (**2c**) unter analogen Bedingungen ein Gemisch aus Phosphinocarbonyl-Komplex **3c** und Metall-substituiertem Phosphan bzw. Phosphidokomplex **4c**, aus welchem **4c** als Hauptbestandteil rein isolierbar ist. Wird diese Umsetzung bei  $-78^\circ\text{C}$  durchgeführt, so verschiebt sich das Produktverhältnis **3c**/**4c** zugunsten der Phosphinocarbonyl-Verbindung, die durch fraktionierende Kristallisation abgetrennt wird [Gl. (3)].



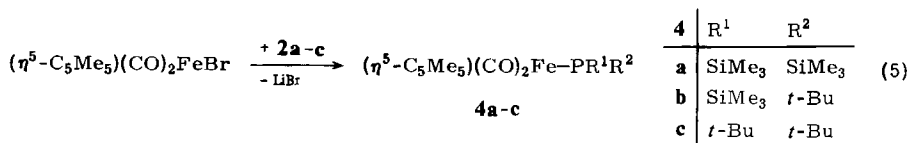
Bei der Reaktion von **1** mit LiPPh<sub>2</sub> (**2d**) entsteht unabhängig von der Reaktionstemperatur nach Gl. (4) nur noch der Phosphidokomplex **4d**, über dessen Synthese aus Na[Fe(CO)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)] und Ph<sub>2</sub>PCl von Malisch et al. bereits berichtet wurde<sup>(10)</sup>.



Die Verbindungen **3** bilden sich durch den nucleophilen Angriff des Phosphids auf einen Carbonylliganden. Hierbei ist für die Stabilität der erzeugten Phosphinocarbonyl-Liganden die Raumerfüllung des pentamethylierten Cyclopentadienylringes wie auch der Substituenten am Phosphor notwendig. Das sterisch relativ anspruchslose PPh<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ion findet offensichtlich unter CO-Verdrängung problemlos den Weg zum Zentralatom. Die Bildung eines reaktiven Phosphinocarbonyl-Komplexes wird zwar nicht beobachtet, kann jedoch auch nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden.

Ein Angriff des Phosphids am  $\pi$ -gebundenen Ringliganden, wie es für  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Fe(CO)}_3]^+$  und **2a**, **b** gefunden wird<sup>(11)</sup>, ist hier nicht zu beobachten. Offenbar wird durch den positiven induktiven Effekt der fünf Methylgruppen die Elektrophilie des Ringes in **1** soweit abgesenkt, daß der Angriff von Phosphiden an dieser Position des Kations zu keinen stabilen Bindungen führt.

Die Phosphidokomplexe **4a–c** waren als Vergleichssubstanzen von Interesse und wurden daher in Anlehnung an eine von *Schäfer* beschriebene Methode<sup>12)</sup> synthetisiert [Gl. (5)].



**4a–c** sind weitere Beispiele für die Substanzklasse solcher Phosphane<sup>10,12–14)</sup>, in denen der dreiwertige Phosphor neben einer  $\sigma$ -gebundenen Metallgruppierung Organo-substituenten trägt.

Die Phosphinocarbonyl-Komplexe **3a–c** sind ockerfarbene bis rotbraune diamagnetische, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe, die sich in Ether, Benzol und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gut und in gesättigten Kohlenwasserstoffen mäßig lösen. Kryoskopische Molmassenbestimmungen in Benzol beweisen den monomeren Aufbau dieser Komplexe in Lösung. Lösungen von **3a** zersetzen sich bei Raumtemperatur rasch unter Gasentwicklung. Die tiefroten, ebenfalls monomeren Phosphidokomplexe **4a–d** besitzen ähnliche Lösungseigenschaften.

## Spektren

Die Phosphinocarbonyl-Komplexe **3a–c** zeigen im *IR-Spektrum* (Cyclopentanlösung) (Tab. 1) zwei starke Banden bei ca. 2000 und 1950 cm<sup>–1</sup> für die terminalen Carbonylliganden. Die Bande der antisymmetrischen CO-Schwingung von **3a** und beide CO-Banden von **3b** sind zu Dubletts ( $\Delta\nu = 5$  bzw. 10 cm<sup>–1</sup>) aufgespalten. Als Strukturbeweis für **3** dient eine mittelstarke Bande bei 1620 cm<sup>–1</sup>, die allen drei Komplexen gemeinsam ist und der Carbonylschwingung des Phosphinocarbonyl-Liganden zugeordnet wird. Die Ladungsübertragung Ligand→Metall→CO wird aus der Lage der terminalen CO-Valenzschwingungen abgeschätzt. Dabei zeigt sich, daß das  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhältnis der Phosphinocarbonyl-Liganden in **3a–c** von den Resten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> kaum beeinflusst wird und darüber hinaus deutlich geringer ist als das der entsprechenden Phosphidogruppen in **4a–c**. Dort sind die Banden der symmetrischen CO-Valenzschwingungen um 8 bis 20 cm<sup>–1</sup> langwellig verschoben. Aus der Lage der symmetrischen CO-Valenzschwingungen läßt sich für das  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhältnis der Phosphidoreste in **4a–d** die Abstufung P(*t*-Bu)<sub>2</sub> > P(*t*-Bu)(SiMe<sub>3</sub>) > P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > PPh<sub>2</sub> herleiten.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe **3a–c** und **4a–d** (Tab. 2) zeigen zwei bzw. drei Resonanzen, die aufgrund ihrer Lage, Multiplizität und Intensität problemlos zugeordnet werden können. Die C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Protonen absorbieren in allen Verbindungen als Singulettis lagekonstant bei 1.44 bis 1.47 ppm. Die Signale der Trimethylsilyl- bzw. *tert*-Butylgruppen sind wegen der <sup>31</sup>P-Kopplung zu Dubletts aufgespalten ( $J = 2.8\text{--}4.0$  bzw.  $9.7\text{--}10.7$  Hz). Aus Vergleichsdaten von organischen Acylsilylphosphanen wird geschlossen, daß sich die Silylreste in **3a, b** noch am Phosphor befinden, also die von *Becker* beschriebene „Phospha-Keto-Enol-Umlagerung“<sup>9)</sup> noch nicht erfolgt ist. Die Dubletts der Me<sub>3</sub>Si- bzw. *tert*-Butylgruppen in **4a–c** sind im Vergleich zu jenen in **3a–c** um 0.10–0.13 bzw. 0.16–0.19 ppm entschirmt.

Möglicherweise ist die Elektronendichteübertragung vom Phosphor auf das Eisen in **4a–c** aufgrund von  $\sigma$ - wie auch  $\pi$ -Donorwechselwirkungen besser als jene in **3a–c** zur Acyl-CO-Gruppe.

Tab. 1. CO-Valenzschwingungen der Komplexe **3a–c** und **4a–d** in  $\text{cm}^{-1}$  (Cyclopentanlösung)

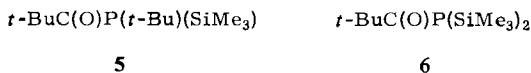
Verbindung	(CO) <sub>term</sub>	(CO) <sub>acyl</sub>
<b>3a</b>	2000 st, 1950 st, 1945 st	1620 m – st
<b>3b</b>	2000 st, 1990 st, 1948 st, 1938 st	1620 m – st
<b>3c</b>	2000 st, 1950 st	1620 m – st
<b>4a</b>	1990 st, 1945 st	
<b>4b</b>	1987 st, 1940 st	
<b>4c</b>	1980 st, 1930 st	
<b>4d</b>	2000 st, 1953 st	

Tab. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **3a–c** und **4a–d**<sup>a)</sup>

Verb.	$\text{C}_3\text{Me}_5$ (s, 15 H)	P – <i>t</i> -Bu	PSiMe <sub>3</sub>
<b>3a</b>	1.47		0.40 (d, <i>J</i> = 4.0, 18H)
<b>3b</b>	1.46	1.32 (d, <i>J</i> = 10.7, 9H)	0.42 (d, <i>J</i> = 2.8, 9H)
<b>3c</b>	1.47	1.34 (d, <i>J</i> = 9.7, 18H)	
<b>4a</b>	1.47		0.50 (d, <i>J</i> = 4.0, 18H)
<b>4b</b>	1.47	1.48 (d, <i>J</i> = 10.0, 9H)	0.55 (d, <i>J</i> = 4.0, 9H)
<b>4c</b>	1.46	1.53 (d, <i>J</i> = 10.0, 18H)	
<b>4d</b> <sup>b)</sup>	1.44		

<sup>a)</sup>  $\delta$ -Werte in ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung, interner TMS-Standard, *J* in Hz. – <sup>b)</sup>  $\text{PPh}_2$  7.20–7.90 (m, 10H).

In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **3a–c** (Tab. 3) wird mit zunehmender Silylsubstitution eine Hochfeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals beobachtet. Diese beträgt beim Übergang von **3b** zu **3a**  $\Delta\delta^{31}\text{P} = 68.9$  ppm und läßt sich gut mit dem Wert  $\Delta\delta^{31}\text{P} = 73$  ppm korrelieren, der von



Becker für den Übergang von  $t\text{-BuC(O)P}(t\text{-Bu})(\text{SiMe}_3)$  (**5**)<sup>15)</sup> zu  $t\text{-BuC(O)P}(\text{SiMe}_3)_2$  (**6**)<sup>16)</sup> gefunden wurde. Bei den Komplexen **4a–c** fallen diese relativen Verschiebungen deutlich größer aus ( $\delta^{31}\text{P}(\mathbf{4b}) - \delta^{31}\text{P}(\mathbf{4a}) = 204.0$  ppm;  $\delta^{31}\text{P}(\mathbf{4c}) - \delta^{31}\text{P}(\mathbf{4b}) = 167.1$  ppm).

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Tab. 4) der Phosphinocarbonyl-Verbindungen **3a–c** zeigen für die  $^{13}\text{C}$ -Kerne des Ringliganden Singulett bei 97.2–97.6 bzw. 9.1–9.7 ppm. Die Signale der Substituenten am Phosphor treten als Dubletts auf. Die terminalen  $^{13}\text{CO}$ -Gruppen in **3a** und **3c** geben Anlaß zu zwei eng beieinanderliegenden Signalen (217.3, 217.1 bzw. 217.2, 217.0 ppm), was möglicherweise auf der Prochiralität des Phosphinocarbonyl-Restes beruht. In **3b** wird für die CO-Liganden ein breites Singulett bei 217.2 ppm registriert.

Tab. 3.  $^1\text{H}$ / $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von **3a** – **c**, **4a** – **d**,  $\iota$ -BuC(O)P( $\iota$ -Bu)(SiMe<sub>3</sub>) (**5**) und  $\iota$ -BuC(O)P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**6**)<sup>a)</sup>

Verbindung	$\delta^{31}\text{P(s)}$	$\Delta\delta^{31}\text{P}$
<b>3a</b>	6.2	} 68.9 } 54.7
<b>3b</b>	75.1	
<b>3c</b>	129.8	
<b>4a</b>	-216.8	} 204.0 } 167.1
<b>4b</b>	-12.8	
<b>4c</b>	154.3	
<b>4d</b>	40.5	} 73
<b>5</b>	-107	
<b>6</b>	-34	

a)  $\delta$ -Werte in ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung, externer 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Standard.Tab. 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen der Komplexe **3a** – **c** und **4a** – **d**<sup>a)</sup>

Verb.	$\delta(\text{CO})_{\text{acyl}}$	$\delta(\text{CO})_{\text{term}}$	$\delta\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	$\delta\text{PCCCH}_3$	$\delta\text{PC}(\text{CH}_3)$	$\delta\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	$\delta\text{SiCH}_3$
<b>3a</b>	266.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 121.1$ )	217.3 s 217.1 s	97.6 s		9.7 s		3.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.6$ )
<b>3b</b>	272.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 120.2$ )	217.2 s	97.2 s	36.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 30.9$ )	31.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.9$ )	9.2 s	2.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.4$ )
<b>3c</b>	280.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 111.3$ )	217.2 s 217.0 s	97.3 s	36.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 35.4$ )	31.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.9$ )	9.1 s	
<b>4a</b>		218.5 s	96.4 s				9.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.4$ )
<b>4b</b>		219.8 s	96.8 s	32.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 34.1$ )	35.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.4$ )	9.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.5$ )	5.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.1$ )
<b>4c</b>		220.9 s	97.0 s	35.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 46.0$ )	34.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14.4$ )	9.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.1$ )	4.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.4$ )
<b>4d</b>		217.7	96.3 s			9.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.4$ )	

a)  $\delta$ -Werte in ppm,  $^1\text{H}$ , C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 22°C, bezogen auf  $^{13}\text{C}_6\text{D}_6 = 128.0$  ppm. – b)  $^{13}\text{C}$ -Phenyl = 127.2; 128.0; 134.9; 147.3 ppm.

Die konstante Lage der  $^{13}\text{C}$ O-Signale belegt den geringen Einfluß der Phosphorsubstituenten auf das  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhältnis des  $\text{R}^1\text{R}^2\text{PC}(\text{O})$ -Liganden. Der Vergleich mit den Komplexen **4a–c**, wo die  $^{13}\text{C}$ O-Resonanzen als Singulets bei 218.5–220.9 ppm auftreten, untermauert den aus den IR-Spektren gewonnenen Befund, daß die Phosphidoliganden in **4a–c** stärkere Elektronendonoren darstellen ( $\text{P}(t\text{-Bu})_2 > \text{P}(t\text{-Bu})(\text{SiMe}_3) > \text{P}(\text{SiMe}_3)_2 > \text{PPh}_2$ ).

Charakteristisch und zugleich strukturbeweisend für **3a–c** sind die Dubletts für die „Acyl“-Carbonylgruppen bei 266.3–280.8 ppm. Wie der Vergleich mit  $(\text{Et}_4\text{P})[(\text{MeC}_3\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{Me})=\text{PEt}_3]$ <sup>17)</sup> zeigt ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{O}_{\text{Acyl}}} = 259.8$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{O}_{\text{term}}} = 226.5$ ), werden die  $^{13}\text{C}$ -Kerne von „acylischen“ Metallcarbonylgruppen stärker entschirmt als jene der terminalen  $^{13}\text{C}$ O-Liganden. Es sind dies im übrigen die einzigen metallgebundenen Kohlenstoffatome in **3a–c**, die das verschiedenartige Substitutionsmuster am Phosphoratom registrieren. Beim Gang von **3a** über **3b** nach **3c** wird dieses Signal um 5.9 bzw. 8.6 ppm tieffeldverschoben. Die Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{P-CO}}$  sind mit 111.3 bis 121.1 Hz etwa doppelt so groß wie in den Pivaloylphosphanen  $t\text{-BuC}(\text{O})\text{P}(\text{CH}_3)(\text{SiMe}_3)$  ( $\delta(\text{CO}) = 229.0$ ,  $^1J_{\text{P-CO}} = 61$  Hz)<sup>9)</sup> und  $t\text{-BuC}(\text{O})\text{PH}(t\text{-Bu})$  ( $\delta(\text{CO}) = 229.5$ ,  $^1J_{\text{P-CO}} = 50$  Hz)<sup>15)</sup>.

Im Gegensatz zu den Phosphinocarbonyl-Verbindungen **3a–c** werden die Ringmethylgruppen in **4a–d** aufgrund einer  $^{31}\text{P}$ -Kopplung zu Dubletts ( $^3J_{\text{PC}} = 7.4\text{--}9.1$  Hz) aufgespalten. Weiterhin fällt auf, daß die Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{PC}}$  der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Signale von **4a, b** mit 11.1–11.4 Hz gegenüber jenen in **3a, b** (7.4–8.6 Hz) vergrößert sind. Ähnliches gilt für  $^1J_{\text{PC}}$  und  $^2J_{\text{PC}}$  bei den *tert*-Butylsignalen. Dieser Effekt läßt sich mit einer Vergrößerung des Winkels am Phosphor und der damit vermehrten s-Elektronendichte in den Bindungen zum Silicium und Kohlenstoff deuten. Möglicherweise kommt diese Winkelerweiterung durch geringe (Fe–P)  $\pi$ -Wechselwirkungen zustande.

In den Massenspektren von **4a–c** sind die Peaks größter Masse den Molekül-Ionen der Komplexe zuzuordnen. Diese verlieren zuerst die CO-Liganden, bevor die Eisen-Phosphor- bzw. Eisen-Ringbindungen brechen. Daneben werden jedoch auch die Fragmente  $[\text{C}_3\text{Me}_3\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$  und  $[\text{C}_3\text{Me}_3\text{Fe}(\text{CO})]^+$  beobachtet, die darauf schließen lassen, daß hierbei zuerst die Eisen-Phosphorbindung des Molekül-Ions zerbricht. Die Spektren der Phosphinocarbonyl-Komplexe **3a–c** entsprechen denen von **4a–c** weitgehend. Die Peaks der Molekül-Ionen besitzen nur sehr geringe Intensität. Wegen Zersetzung weisen die Spektren von **3a–c** auch die Abbaureihen von  $[(\text{C}_3\text{Me}_3\text{Fe}(\text{CO})_2)_2]$  auf.

## Röntgenstrukturanalyse von **4d**\*)

Kristalle von **4d** wurden aus einer Cyclopentanlösung bei  $-25^\circ\text{C}$  gezüchtet. Ein Kristall mit den Abmessungen  $0.30 \times 0.25 \times 0.15$  mm wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Syntex R3-Vierkreisdiffraktometer vermessen. Die Verfeinerung von 25 zentrierten und automatisch indizierten Reflexen ergab die Zelldimension von  $a = 8.776(1)$ ,  $b = 15.025(3)$ ,  $c = 16.713(2)$  Å;  $\beta = 99.63(1)^\circ$ ,  $V = 2172.7(5)$  Å<sup>3</sup>. Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ;  $Z = 4$ ;  $d_r = 1.32$  g/cm<sup>3</sup>;  $F_{000} = 904$ ;  $\mu(\text{Mo-K}\alpha, \text{Graphitmonochromator}) = 7.8$  cm<sup>-1</sup>. Die Datensammlung nach der  $2\theta$ :  $\omega$ -96-step-scan-Methode mit variabler Scan-Geschwindigkeit von 3–30°/min (Minimum bei  $I = 150$  counts/s, Maximum bei  $I \geq 2500$  counts/s) und einem Verhältnis der Meßzeit Peak zu Untergrund wie 1:0.2 erbrachte einen Datensatz, ausgewertet mit Profilfitting nach einem erlernten Profil<sup>18,19)</sup>, von 6089 unabhängigen Intensitäten ( $3 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ ), von denen 4743 als beobachtet behandelt wurden ( $F_o \geq 3.5 \sigma(F_o)$ ). Die Strukturlösung nach Direkten Methoden, die Strukturverfeinerung nach der Block-Kaskaden-Methode und die Darstellung erfolgten mit dem

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50952, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

SHELXTL-Programmsystem<sup>20)</sup> auf einem NOVA 3/12-Rechner (Data General). Die Atomlagen aller Wasserstoffatome wurden berechnet und als starre Gruppen (C–H-Abstand 0.96 Å, H–C–H-Winkel 109.5°) sowie separaten isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.045$ ,  $w^{-1} = \sigma(F) + 0.0004 F^2$ . Die maximale Restelektronendichte betrug 0.49 e/Å<sup>3</sup>.

Tab. 5. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$  von **4d** (die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen)

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Fe	0.39771(3)	-0.01761(2)	0.32054(2)	0.0320(1)	0.0325(1)	0.0325(1)	-0.0002(1)	0.0028(1)	0.0038(1)
P	0.44193(6)	-0.15549(4)	0.26642(3)	0.0338(3)	0.0339(3)	0.0384(3)	-0.0013(2)	0.0045(2)	0.0010(2)
O(1)	0.1192(2)	0.0344(2)	0.3473(2)	0.037(1)	0.078(2)	0.132(2)	-0.019(1)	0.000(1)	-0.010(1)
O(2)	0.3979(3)	-0.1047(2)	0.4751(1)	0.131(2)	0.091(2)	0.046(1)	0.026(1)	0.029(1)	0.046(2)
C(1)	0.5926(3)	0.0111(2)	0.3367(2)	0.044(1)	0.040(1)	0.061(2)	-0.007(1)	0.001(1)	0.005(1)
C(2)	0.4026(3)	-0.0718(2)	0.4138(2)	0.064(2)	0.054(2)	0.040(1)	0.003(1)	0.010(1)	0.024(1)
C(3)	0.3056(3)	0.1128(2)	0.3210(1)	0.044(1)	0.035(1)	0.049(1)	-0.003(1)	-0.006(1)	0.011(1)
C(4)	0.3286(3)	0.0908(2)	0.2407(1)	0.039(1)	0.036(1)	0.046(1)	0.008(1)	0.001(1)	0.004(1)
C(5)	0.2350(3)	0.0152(2)	0.2142(1)	0.038(1)	0.039(1)	0.035(1)	0.004(1)	0.000(1)	0.007(1)
C(6)	0.1573(2)	-0.0103(2)	0.2785(1)	0.030(1)	0.041(1)	0.048(1)	0.002(1)	0.004(1)	0.004(1)
C(7)	0.1992(3)	0.0511(2)	0.3436(1)	0.042(1)	0.050(1)	0.043(1)	0.002(1)	0.009(1)	0.016(1)
C(8)	0.3711(4)	0.1921(2)	0.3689(2)	0.079(2)	0.041(1)	0.076(2)	-0.014(1)	-0.020(2)	0.014(1)
C(9)	0.4205(4)	0.1451(2)	0.1909(2)	0.061(2)	0.055(2)	0.080(2)	0.026(2)	0.014(2)	-0.003(1)
C(10)	0.2083(4)	-0.0252(2)	0.1315(2)	0.064(2)	0.063(2)	0.040(1)	-0.007(1)	-0.006(1)	0.010(1)
C(11)	0.0414(3)	-0.0838(2)	0.2750(2)	0.040(1)	0.062(2)	0.101(2)	0.010(2)	0.011(2)	-0.008(1)
C(12)	0.1317(4)	0.0531(3)	0.4207(2)	0.076(2)	0.093(3)	0.057(2)	0.003(2)	0.030(2)	0.033(2)
C(13)	0.5677(2)	-0.1503(1)	0.1874(1)	0.038(1)	0.045(1)	0.036(1)	-0.003(1)	0.004(1)	0.005(1)
C(14)	0.6082(2)	-0.0716(1)	0.1570(1)	0.060(2)	0.055(2)	0.055(1)	0.005(1)	0.021(1)	0.004(1)
C(15)	0.6909(2)	-0.0749(1)	0.0876(1)	0.081(2)	0.085(2)	0.063(2)	0.008(2)	0.035(2)	-0.003(2)
C(16)	0.7330(2)	-0.1568(1)	0.0587(1)	0.061(2)	0.106(3)	0.050(2)	-0.003(2)	0.021(1)	0.009(2)
C(17)	0.6924(2)	-0.2355(1)	0.0942(1)	0.076(2)	0.085(2)	0.050(2)	-0.013(2)	0.015(1)	0.027(2)
C(18)	0.6098(2)	-0.2322(1)	0.1585(1)	0.067(2)	0.054(2)	0.045(1)	-0.007(1)	0.012(1)	0.011(1)
C(19)	0.5778(2)	-0.2180(1)	0.3437(1)	0.038(1)	0.032(1)	0.040(1)	0.001(1)	0.010(1)	0.004(1)
C(20)	0.7342(2)	-0.1964(1)	0.3628(1)	0.040(1)	0.048(1)	0.054(1)	0.011(1)	0.010(1)	0.003(1)
C(21)	0.8310(2)	-0.2447(1)	0.4219(1)	0.044(1)	0.062(2)	0.050(1)	0.003(1)	0.006(1)	0.012(1)
C(22)	0.7715(2)	-0.3147(1)	0.4620(1)	0.068(2)	0.054(2)	0.051(1)	0.010(1)	0.005(1)	0.018(1)
C(23)	0.6150(2)	-0.3363(1)	0.4430(1)	0.080(2)	0.061(2)	0.074(2)	0.030(2)	0.006(2)	-0.003(2)
C(24)	0.5182(2)	-0.2880(1)	0.3838(1)	0.051(2)	0.046(1)	0.075(2)	0.018(1)	0.007(1)	-0.005(1)

Tab. 6. Atomabstände (pm) und wichtige Winkel (°) von **4d**

Abstände	Winkel
Fe–P	231.9(1)
Fe–C(1)	174.0(2)
Fe–C(2)	175.2(3)
C(1)–O(1)	115.1(3)
C(2)–O(2)	114.4(3)
Fe–C(3)	212.0(2)
Fe–C(4)	212.8(2)
Fe–C(5)	214.2(2)
Fe–C(6)	211.3(2)
Fe–C(7)	211.6(2)
P–C(13)	185.9(2)
P–C(19)	185.9(1)
C–C–Phenyl	139.5(1)
Fe–P–C(13)	149.5(4)
Fe–P–C(19)	149.5(4)
C(13)–P–C(19)	149.3(3)
P–Fe–C(1)	149.5(4)
P–Fe–C(2)	150.5(4)
P–Fe–C(5)	143.0(3)
C(1)–Fe–C(2)	142.7(3)
C(3)–C(4)–C(5)	141.8(3)
C(4)–C(5)–C(6)	142.9(3)
C(5)–C(6)–C(7)	141.1(3)
C(3)–C(7)–C(6)	141.1(3)
C(3)–C(7)–C(6)	108.6(2)
C(4)–C(3)–C(7)	107.6(2)
Fe–C(5)–C(10)	130.9(2)
Fe–C(4)–C(9)	130.1(2)
Fe–C(3)–C(8)	128.7(2)
Fe–C(7)–C(12)	128.3(2)
Fe–C(6)–C(11)	127.5(2)

Die Molekülstruktur von **4d** (Abb. 1, Tab. 5, 6) beweist zweifelsfrei den monomeren Charakter des Metall-substituierten Phosphans im Kristall. Der Phosphor ist verzerrt trigonal-pyramidal konfiguriert, wobei sein freies Elektronenpaar in Richtung auf den planaren  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Liganden weist. Der Eisen-Phosphor-Abstand von 231.9(1) pm liegt zwischen jenen in **7** (220.1(1) und 220.8(1) pm)<sup>21)</sup> und **8** (224, 225 und 228 pm)<sup>22)</sup> einerseits und **9** (233 und 235 pm)<sup>23)</sup> andererseits. Dies spricht für eine Fe – P-Einfachbindung ohne signifikante  $\pi$ -Anteile.

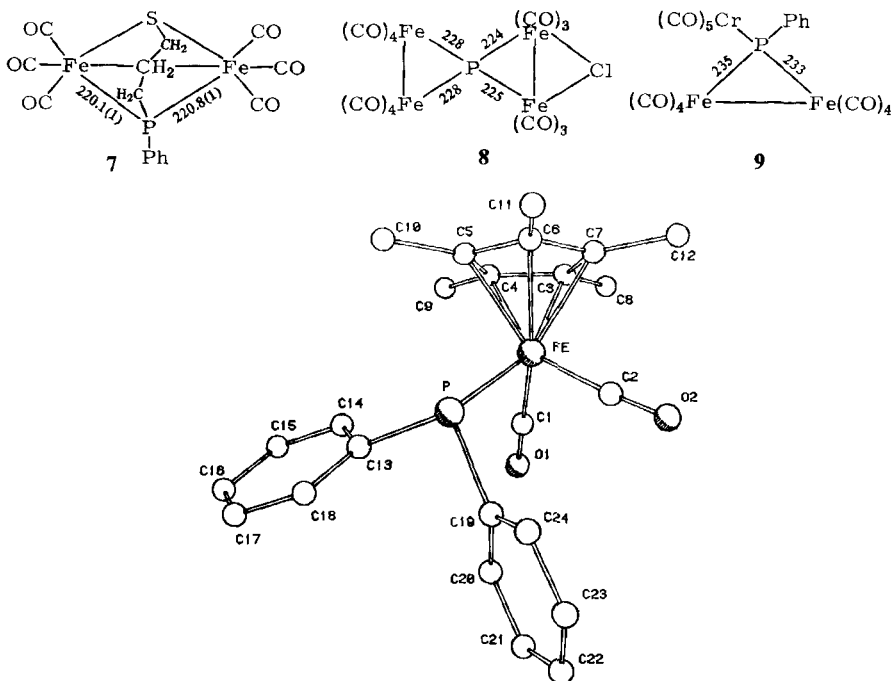


Abb. 1. Molekülstruktur von **4d**

Die Phosphor-Kohlenstoff-Abstände innerhalb der PPh<sub>2</sub>-Einheit (185.9(1) pm) sind gegenüber jenen in Ph<sub>3</sub>P=C(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>24)</sup> (183.0(5) bis 184.1(4) pm) und Fe( $\eta^2$ -CS<sub>2</sub>)-(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sup>25)</sup> (182.1(7) bis 183.6(6) pm) geringfügig aufgeweitet. Der Winkel C(13) – P – C(19) am Phosphor zu den beiden Phenylsubstituenten ist mit 97.3(1)° auffallend kleiner als in Ph<sub>3</sub>P=C(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (101.6(2)° und 102.6(2)°).

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgten unter N<sub>2</sub>-Schutzgas in stickstoffgesättigten, absolut wasserfreien Lösungsmitteln. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift erhalten: [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub> (**1**)<sup>26)</sup>, (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>FeBr<sup>27)</sup>, LiP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2 THF (**2a**)<sup>28)</sup>, LiP(*t*-Bu)(SiMe<sub>3</sub>) (**2b**)<sup>29)</sup>, *t*-Bu<sub>2</sub>PH<sup>30)</sup>. LiPPh<sub>2</sub> (**2d**) wurde abweichend von Lit.<sup>31)</sup> aus äquimolaren Mengen Ph<sub>2</sub>PH und *n*-BuLi in Ether bei 0°C gewonnen. Ähnlich wurden etherische Lösungen von LiP(*t*-Bu)<sub>2</sub> (**2c**) hergestellt.



IR-Spektren: Perkin-Elmer 597. –  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Varian XL 200. – Massenspektren: Varian MAT 312. – Schmelzpunkte: Bestimmungsgesetz Electrothermal der Fa. Brand, unkorrigiert.

*Umsetzung von  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+ \text{BF}_4^-$  (**1**) mit **2***

*[Bis(trimethylsilyl)phosphinocarbonyl]dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)eisen (**3a**):* Zu einer Suspension von 1.915 g (5.29 mmol) **1** in 40 ml Ether wird bei  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung von 1.771 g (5.40 mmol) **2a** in 20 ml Ether langsam zugetropft, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt. Nach 15 min Rühren wird i. Vak. zur Trockne eingengt und der dunkelrotbraune feste Rückstand in 40 ml Cyclopentan aufgenommen. Von Ungelöstem wird abgefrüht. Das Filtrat wird zur Trockne eingengt und der rotbraune Rückstand in 30 ml Pentan aufgenommen. Während 12 h bei  $-78^\circ\text{C}$  bildet sich ein ockerfarbener Feststoff, der in der Kälte abgefrüht und i. Vak. getrocknet wird. Dabei werden 0.740 g (31%) **3a** erhalten. Wird die Umsetzung bei  $-30^\circ\text{C}$  durchgeführt, erhöht sich die Ausbeute auf 62%. Schmp.  $48^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (Nujol): 1990 st, 1940 st, 1610 st, 1245 st, 835 m, 701 s, 692 s, 640 s, 630 s,  $599\text{ cm}^{-1}$  s. – MS (70 eV,  $70^\circ\text{C}$ ):  $m/e = 452$  ( $\text{M}^+$ ), 424 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 396 ( $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ), 368 ( $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ), 247 ( $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})_2^+$ ), 219 ( $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})^+$ ), 191 ( $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}^+$ ), 133 ( $\text{C}_5\text{Me}_5^+ - 2\text{H}$ ), 120 ( $\text{C}_5\text{Me}_4^+$ ), 105 ( $\text{C}_5\text{Me}_3^+$ ), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}^+$ ), 56 ( $\text{Fe}^+$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{FeO}_3\text{PSi}_2$  (452.5) Ber. C 50.44 H 7.30 Fe 12.39

Gef. C 50.49 H 7.49 Fe 13.10 Molmasse 448 (kryoskop. in  $\text{C}_6\text{H}_6$ )

*[tert-Butyl(trimethylsilyl)phosphinocarbonyl]dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)eisen (**3b**):* Zu einer Suspension von 1.808 g (5.48 mmol) **1** in 50 ml Ether werden bei  $0^\circ\text{C}$  11.1 ml einer 0.494 M etherischen Lösung (5.48 mmol) von **2b** langsam zugetropft, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt. Nach 15 min wird i. Vak. zur Trockne eingengt und der dunkelbraunrote feste Rückstand in 40 ml Cyclopentan aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren wird das dunkelrote Filtrat zur Trockne eingengt und der dunkelrote ölige Rückstand in 30 ml Pentan aufgenommen. Während 12 h bei  $-78^\circ\text{C}$  bildet sich ein rotbrauner Niederschlag, der in der Kälte abgefrüht und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0.751 g (34%) **3b**. Schmp.  $65^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (Nujol): 1995 Sch, 1990 st, 1945 Sch, 1940 st, 1620 st, 1460 st, 1248 st, 1173 s, 1032 s, 842 st, 755 s, 710 m, 642 m, 599 m, 575 s, 530 s, 495 s,  $400\text{ cm}^{-1}$  s. – MS (70 eV,  $70^\circ\text{C}$ ):  $m/e = 436$  ( $\text{M}^+$ ), 408 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 380 ( $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ), 352 ( $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ), 247 ( $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})_2^+$ ), 219 ( $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})^+$ ), 191 ( $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}^+$ ), 133 ( $\text{C}_5\text{Me}_5^+ - 2\text{H}$ ), 105 ( $\text{C}_5\text{Me}_3^+$ ), 73 ( $\text{SiMe}_3^+$ ), 57 ( $t\text{-Bu}^+$ ), 56 ( $\text{Fe}^+$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{FeO}_3\text{PSi}$  (436.4) Ber. C 55.05 H 7.57 Fe 12.84

Gef. C 55.01 H 8.10 Fe 12.80 Molmasse 429 (kryoskop. in  $\text{C}_6\text{H}_6$ )

*Umsetzung von **1** mit  $\text{LiP}(t\text{-Bu})_2$  (**2c**) bei  $0^\circ\text{C}$ :* Zu einer Suspension von 1.556 g (4.30 mmol) **1** in 45 ml Ether werden bei  $0^\circ\text{C}$  10.0 ml einer 0.45 M etherischen Lösung (4.50 mmol) von **2c** langsam zugetropft, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt. Nach 15 min wird zur Trockne eingengt und der dunkelrotbraune Rückstand in 40 ml Pentan aufgenommen. Nach dem Abfrühen wird das dunkelrote Filtrat auf ca. 10 ml eingengt. Nach 72 h bei  $-25^\circ\text{C}$  bildet sich ein rotbrauner Feststoff, von dem die Mutterlauge in der Kälte abgehebert wird. Nach dem Trocknen i. Vak. werden 0.200 g (12%) *Dicarbonyl(di-tert-butylphosphino)(pentamethylcyclopentadienyl)eisen* (**4c**) erhalten. Schmp.  $108 - 110^\circ\text{C}$ . – IR (Nujol): 1978 st, 1968 st, 1930 st, 1920 st, 1170 m, 1075 s, 1035 s, 845 m, 642 m, 595 m, 548 s,  $535\text{ cm}^{-1}$  s. – MS (70 eV,  $70^\circ\text{C}$ ):  $m/e = 392$  ( $\text{M}^+$ ), 364 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 336 ( $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ), 247 ( $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})_2^+$ ), 219 ( $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})^+$ ), 191 ( $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}^+$ ), 133 ( $\text{C}_5\text{Me}_5^+ - 2\text{H}$ ), 120 ( $\text{C}_5\text{Me}_4^+$ ), 105 ( $\text{C}_5\text{Me}_3^+$ ), 57 ( $t\text{-Bu}^+$ ), 56 ( $\text{Fe}^+$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{FeO}_2\text{P}$  (392.3) Ber. C 61.22 H 8.42 Fe 14.29

Gef. C 61.09 H 8.37 Fe 13.84 Molmasse 388 (kryoskop. in  $\text{C}_6\text{H}_6$ )

*Umsetzung von **1** mit  $\text{LiP}(t\text{-Bu})_2$  (**2c**) bei  $-78^\circ\text{C}$ :* 1.567 g (4.33 mmol) **1** und 4.50 mmol **2c** werden wie vorstehend beschrieben in 60 ml Ether bei  $-78^\circ\text{C}$  miteinander umgesetzt. Analoges Auf-

arbeiten liefert 0.463 g (25%) dunkelrotbraunes *Dicarbonyl(di-tert-butylphosphinocarbonyl)-(pentamethylcyclopentadienyl)eisen* (**3c**). Schmp. 75°C (Zers.). – IR (Nujol): 1995 st, 1945 st, 1620 st, 1030 s, 835 s, 725 m, 635 s, 615 s, 570 cm<sup>-1</sup> m. – MS (70 eV, 70°C):  $m/e = 420$  (M<sup>+</sup>), 392 (M<sup>+</sup> – CO), 364 (M<sup>+</sup> – 2 CO), 336 (M<sup>+</sup> – 3 CO), 279 (M<sup>+</sup> – 3 CO – *t*-Bu), 247 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub><sup>+</sup>), 219 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Fe(CO)<sup>+</sup>), 191 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Fe<sup>+</sup>), 133 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub><sup>+</sup> – 2 H), 120 (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub><sup>+</sup>), 105 (C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub><sup>+</sup>), 57 (*t*-Bu<sup>+</sup>), 56 (Fe<sup>+</sup>).

C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>FeO<sub>3</sub>P (420.3) Ber. C 60.00 H 7.86 Fe 13.33

Gef. C 60.04 H 8.40 Fe 13.04 Molmasse 425 (kryoskop. in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

*Dicarbonyl(diphenylphosphino)(pentamethylcyclopentadienyl)eisen* (**4d**): Zu einer Suspension von 1.184 g (3.27 mmol) **1** in 40 ml Ether werden bei 0°C 15 ml einer Lösung von 0.658 g (3.43 mmol) **2d** in Ether getropft, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt. Nach dem Einengen zur Trockne wird der dunkelrote Rückstand in 30 ml Cyclopentan aufgenommen. Es wird abgefrittet und das Filtrat auf 20 ml eingengt. Während 12 h bei –25°C bildet sich ein roter kristalliner Feststoff, der durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt und im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet wird. Ausb. 0.470 g (33%) **4d** vom Schmp. 184 – 186°C.

#### Umsetzungen von (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>FeBr mit **2**

*[Bis(trimethylsilyl)phosphino]dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)eisen* (**4a**): Zu einer Lösung von 1.580 g (4.83 mmol) (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>FeBr in 50 ml Cyclopentan werden bei –30°C portionsweise 1.585 g (4.83 mmol) **2a** · 2 THF gegeben. Hierbei entsteht eine dunkelrote Lösung, die nach 1 stdg. Rühren bei –20°C vom Lösungsmittel befreit wird. Der feste Rückstand wird in 30 ml Pentan aufgenommen. Nach dem Abfritten wird das Filtrat auf ca. 10 ml eingengt. Während 12 h bei –78°C bildet sich ein rotbrauner Feststoff, der in der Kälte abgefrittet und getrocknet (0.1 Torr) wird. Man erhält 0.950 g (46%) **4a** vom Schmp. 45°C (Zers.). – IR (Nujol): 1980 sst, 1945 sst, 1255 Sch, 1245 st, 1080 m, 1030 m, 850 Sch, 835 sst, 755 m, 685 st, 640 st, 630 st, 590 st, 550 st, 523 m, 470 s, 450 m, 430 cm<sup>-1</sup> s. – MS (70 eV, 70°C):  $m/e = 424$  (M<sup>+</sup>), 396 (M<sup>+</sup> – CO), 368 (M<sup>+</sup> – 2 CO), 247 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub><sup>+</sup>), 219 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Fe(CO)<sup>+</sup>), 191 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Fe<sup>+</sup>), 133 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub><sup>+</sup> – 2 H), 120 (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub><sup>+</sup>), 105 (C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub><sup>+</sup>), 73 (SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>), 56 (Fe<sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>FeO<sub>2</sub>PSi<sub>2</sub> (424.5) Ber. C 50.94 H 7.78 Fe 13.21

Gef. C 50.75 H 7.67 Fe 13.30 Molmasse 418 (kryoskop. in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

*[tert-Butyl(trimethylsilyl)phosphino]dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)eisen* (**4b**): Zu 1.570 g (4.80 mmol) (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>FeBr, gelöst in 50 ml Cyclopentan, werden bei –30°C langsam 10 ml einer 0.48 M Lösung (4.80 mmol) von **2b** getropft, wobei sich eine tiefrote Lösung bildet. Nach 15 min wird i. Vak. zur Trockne eingengt und der feste Rückstand in 30 ml Pentan aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren wird das Filtrat auf 10 ml eingengt. Während 12 h bei –78°C bildet sich ein rotbrauner Feststoff, der abgefrittet und getrocknet wird. Man erhält 0.980 g (50%) **4b**. Schmp. 55°C. – IR (Nujol): 1982 st, 1938 st, 1245 m, 1030 s, 842 st, 750 s, 680 s, 640 m, 590 st, 545 s, 530 cm<sup>-1</sup> s. – MS (70 eV, 70°C):  $m/e = 408$  (M<sup>+</sup>), 380 (M<sup>+</sup> – CO), 352 (M<sup>+</sup> – 2 CO), 247 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub><sup>+</sup>), 219 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>FeCO<sup>+</sup>), 191 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Fe<sup>+</sup>), 133 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub><sup>+</sup> – 2 H), 120 (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub><sup>+</sup>), 105 (C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub><sup>+</sup>), 73 (SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>), 57 (*t*-Bu<sup>+</sup>), 56 (Fe<sup>+</sup>).

C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>FeO<sub>2</sub>PSi (408.4) Ber. C 55.88 H 8.09 Fe 13.73

Gef. C 55.69 H 8.15 Fe 13.96 Molmasse 399 (kryoskop. in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

*Dicarbonyl(di-tert-butylphosphino)(pentamethylcyclopentadienyl)eisen* (**4c**): Zu 1.462 g (4.47 mmol) (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>FeBr, gelöst in 50 ml Cyclopentan, werden bei –45°C 9.3 ml einer 0.484 M etherischen Lösung (4.50 mmol) von **2c** zugetropft, wobei sich die Lösung tiefrot färbt. Nach 30 min wird i. Vak. zur Trockne eingengt und der rotbraune Rückstand in 30 ml Pentan aufgenommen. Nach dem Abfritten wird das Filtrat auf ca. 5 ml eingengt. Während 12 h bei –78°C kristallisieren 0.484 g (28%) **4c** aus.

- 1) Röntgenstrukturanalyse.
- 2) W. Jetz und R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3799 (1972).
- 3) <sup>3a)</sup> R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **5**, 335 (1972). – <sup>3b)</sup> R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta* **2**, 3 (1968). – <sup>3c)</sup> H. Behrens, E. Lindner, D. Maertens, P. Wild und R. J. Lampe, *J. Organomet. Chem.* **34**, 367 (1972). – <sup>3d)</sup> R. J. Angelici und R. W. Brink, *Inorg. Chim. Acta* **12**, 1063, 1067 (1972).
- 4) H. Behrens, E. Lindner und P. Pässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **365**, 137 (1969).
- 5) <sup>5a)</sup> R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1918 (1963). – <sup>5b)</sup> L. Busetto und R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta* **2**, 391 (1968). – <sup>5c)</sup> J. Ellermann, H. Behrens und H. Krohberger, *J. Organomet. Chem.* **46**, 119 (1972). – <sup>5d)</sup> R. J. Angelici, P. A. Christian, B. Duane Dombek und G. A. Pfeffer, *J. Organomet. Chem.* **67**, 287 (1974). – <sup>5e)</sup> H. Behrens und A. Jungbauer, *Z. Naturforsch.*, Teil B **34**, 1477 (1979).
- 6) <sup>6a)</sup> H. Wagner, A. Jungbauer, G. Thiele und H. Behrens, *Z. Naturforsch.*, Teil B **34**, 1487 (1979). – <sup>6b)</sup> A. E. Kruse und R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **24**, 231 (1970).
- 7) <sup>7a)</sup> J. Palagyi und L. Marko, *J. Organomet. Chem.* **17**, 453 (1969). – <sup>7b)</sup> H. Krohberger, H. Behrens und J. Ellermann, *J. Organomet. Chem.* **46**, 139 (1972). – <sup>7c)</sup> C. R. Green und R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta* **11**, 2095 (1972).
- 8) Bei der Synthese von  $(\text{CO})_4\text{M}[\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{OEt})_2]$  (M = Cr, W) (1.5% Ausb.) werden vermutlich als Primärprodukte anionische (Phosphinocarbonyl)-Komplexe gebildet, die jedoch weder isoliert noch charakterisiert wurden (E. O. Fischer, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter und E. Meinel, *Chem. Ber.* **105**, 2558 (1972)).
- 9) G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **423**, 242 (1976).
- 10) W. Angerer, W. Malisch und W. S. Sheldrick, 29<sup>th</sup> IUPAC Congress, 1983, Köln, Abstracts, P2; W. Angerer, W. S. Sheldrick und W. Malisch, *Chem. Ber.* **118**, 1261 (1985).
- 11) L. Weber und K. Reizig, *Z. Naturforsch.*, Teil B **39**, 1350 (1984).
- 12) H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **467**, 105 (1981).
- 13) <sup>13a)</sup> M. Cooke, M. Green und D. Kirkpatrick, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1507. – <sup>13b)</sup> R. C. Dobbie und P. R. Mason, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1124. – <sup>13c)</sup> R. J. Haines, C. R. Nolte, R. Greatrex und N. N. Greenwood, *J. Organomet. Chem.* **26**, C45 (1971). – <sup>13d)</sup> R. J. Haines und C. R. Nolte, *J. Organomet. Chem.* **36**, 163 (1972). – <sup>13e)</sup> R. J. Haines, A. L. Du Preez und C. R. Nolte, *J. Organomet. Chem.* **55**, 199 (1973). – <sup>13f)</sup> W. Malisch und M. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **73**, C1 (1974). – <sup>13g)</sup> W. Malisch und R. Alsmann, *Angew. Chem.* **88**, 809 (1976); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **15**, 769 (1976). – <sup>13h)</sup> W. Malisch und P. Panster, *Angew. Chem.* **89**, 421 (1977); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **16**, 408 (1977). – <sup>13i)</sup> W. Malisch, R. Maisch, I. J. Colquhoun und W. C. McFarlane, *J. Organomet. Chem.* **220**, C1 (1981). – <sup>13j)</sup> R. W. Light und R. T. Paine, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2230 (1978).
- 14) R. Maisch, M. Barth und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **260**, C35 (1984).
- 15) G. Becker, M. Rössler und E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **439**, 121 (1978).
- 16) G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 66 (1977).
- 17) W. Malisch, H. Blau und W. Schubert, *Chem. Ber.* **116**, 690 (1983).
- 18) W. Clegg, *Acta Crystallogr.*, Sect. A **27**, 22 (1981).
- 19) R. Diamond, *Acta Crystallogr.*, Sect. A **25**, 43 (1969).
- 20) G. M. Sheldrick, SHELXTL, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Univ. Göttingen, 1981.
- 21) F. Mathey, M. B. Comarmond und D. Moras, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 417.
- 22) G. Huttner, G. Mohr, B. Pritzlaff, J. v. Seyerl und L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **115**, 2044 (1982).
- 23) G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich und H. G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **160**, 59 (1978).
- 24) H. Schmidbaur, U. Deschler und B. Milewski-Mahr, *Chem. Ber.* **116**, 1393 (1983).
- 25) H. Le Bozec, P. H. Dixneuf, A. J. Carty und N. J. Taylor, *Inorg. Chim. Acta* **17**, 2568 (1978).
- 26) A. Stasunik und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **247**, C47 (1983).
- 27) R. B. King, W. M. Douglas und A. Efraty, *J. Organomet. Chem.* **69**, 131 (1974).
- 28) G. Fritz und W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422**, 104 (1976).
- 29) G. Becker, O. Mundt, M. Rössler und E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443**, 42 (1978).
- 30) H. Hoffmann und P. Schellenbeck, *Chem. Ber.* **99**, 1134 (1966).
- 31) F. G. Mann und M. J. Pragnell, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4120.