

Zur Umsetzung des Phosphaallylkomplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Fe}\{\eta^3\text{-P}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CHC}=\text{O})\}$ mit Chalcogenen und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Lothar Weber*, Uwe Nolte, Hans-Georg Stammmer²⁾ und Beate Neumann²⁾

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Ein eingegangen am 12. Oktober 1990

Key Words: Phosphaallyl complexes / Chalcogenes / Diiron, enneacarbonyl

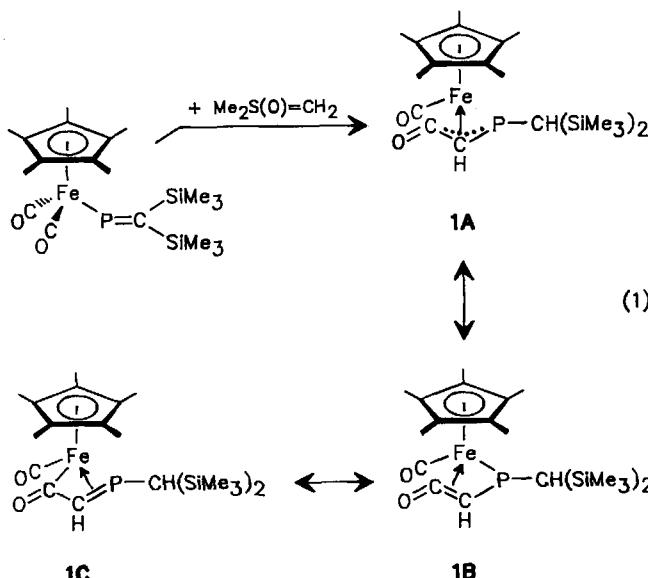
Transition-Metal-Substituted Acylphosphanes and Phosphaalkenes, XV¹⁾. – Reaction of the Phosphaallyl Complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Fe}\{\eta^3\text{-P}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CHC}=\text{O})\}$ with Chalcogenes as well as with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

The $(\eta^3\text{-phosphaallyl})\text{iron}$ complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Fe}\{\eta^3\text{-P}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CHC}=\text{O})\}$ (**1**) is oxidized by sulfur and selenium to afford the methylenethioxo- and methyleneselenoxo-phosphorane complexes **4** and **5** with an *anti*-configuration of the $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ substituent relative to iron. The chalcogene atoms are attached to the phosphorus atom of the ligand and do not participate in the bonding to the metal. Equivalent amounts of **1** and $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ lead to the phosphaalkenyl com-

plex **6** with an $\text{Fe} - \text{C} \sigma$ bond. On the other hand, a large excess of $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ converts **1** as well as **6** into the cluster compound **7** featuring the bridging 1-oxa-4-phosphabutadiene ligand $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH} = \text{P} - \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$. Constitution and configuration of all compounds have been elucidated by spectroscopic methods (IR, ¹H, ¹³C, ³¹P NMR, and MS). In addition complexes **5** and **7** have been characterized by single crystal X-ray diffraction analyses.

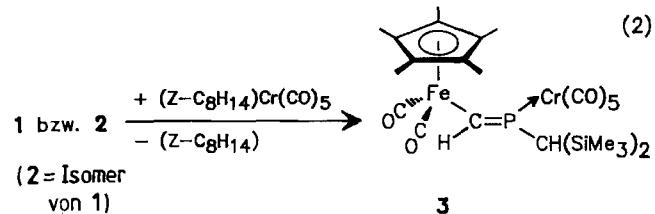
Kürzlich erhielten wir bei der Umsetzung des metallsubstituierten Phosphaalkens $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe} - \text{P} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit dem Schwefelylid $\text{Me}_2\text{S}(\text{O}) = \text{CH}_2$ den Komplex **1**, dessen phosphororganischer Ligand als $\eta^3\text{-Phosphaallyl}$ - (**1A**) bzw. Ketenylphosphido- (**1B**) oder 1-Phosphaacryl-System (**1C**) aufgefaßt werden kann³⁾.

tronenpaar aufweisen, das prinzipiell basische Eigenschaften besitzen sollte. Erste orientierende Versuche haben gezeigt, daß **1** bzw. **2** bei der Reaktion mit $(Z\text{-Cycloocten})\text{Cr}(\text{CO})_5$ eine Umlagerung zu dem metallierten Phosphaalken **3** erfahren⁴⁾.



In Lösung isomerisiert **1** zu **2**, bei dem der Disilylmethyl-Substituent nahezu orthogonal zur Ebene des η^3 -Liganden steht³⁾.

Wir haben uns für die chemische Reaktivität von **1** und **2** interessiert, die beide am Phosphoratom ein freies Elek-



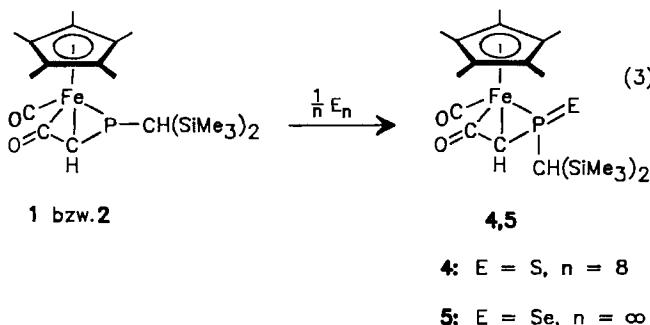
Dieser Befund hat uns veranlaßt, die Chemie von **1** und **2** gegenüber Elektrophilen eingehender zu studieren. Wir berichten hier über Umsetzungen von **1** bzw. **2** mit Schwefel, grauem Selen und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

Ergebnisse

Bei der Reaktion von **1** mit äquivalenten Mengen Schwefel in Toluol verfärbt sich die Lösung innerhalb weniger Minuten von orangerot nach braun. Nach 24 Stunden Reaktionszeit läßt sich der Methylenethioxophosphoran-Komplex **4** in orangegelben Nadeln isolieren.

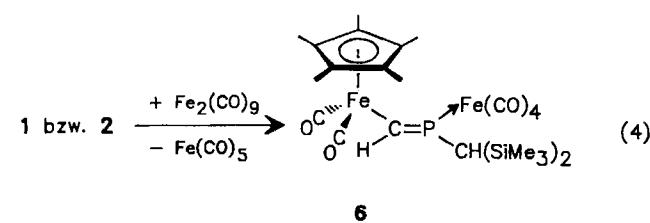
Bei der Zugabe von grauem Selen zur Lösung von **1** in THF ändert sich die Farbe ebenfalls spontan nach braun. Nach zwei Tagen wird aus der dunkelbraunen Reaktionslösung der dunkelrote Methyleneselenoxophosphoran-Komplex **5** isoliert. Der Ablauf beider Prozesse wurde mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgt. Im Falle der Schwefelung tritt intermedial ein Singulett bei $\delta = 86.5$ auf, das

möglicherweise von einer schwefelreicherem Verbindung herührt, die im Verlauf der Umsetzung durch noch vorhandenes **1** abgebaut wird. Die gleiche Spezies entsteht bei der Behandlung von **1** mit überschüssigem Schwefel, kann aber nicht unzersetzt isoliert werden. Bei der Selenübertragungsreaktion können keine Intermediate nachgewiesen werden.



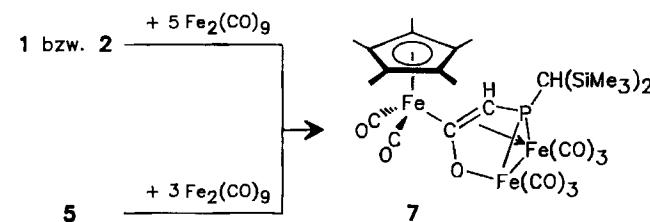
3 und **4** lösen sich gut in polaren Solventien (THF, Aceton) sowie in Aromaten. In Ether und gesättigten Kohlenwasserstoffen sind die Komplexe nur mäßig löslich. Während festes **4** in Lösung unter Inertgas mehrere Tage bei Raumtemperatur haltbar ist, zersetzt sich eine Lösung von **5** langsam unter Selenabscheidung.

Die Reaktion des Phosphaallylkomplexes **1** mit einem Äquivalent $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ liefert den Phosphaalkenylkomplex **6**, bei dessen Bildung wie im Falle der Umsetzung mit $(Z\text{-Cycloocten})\text{Cr}(\text{CO})_5$ eine Gerüstumlagerung stattgefunden hat. Im Vergleich zum Edukt ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $(\text{CO})_2\text{FeP=CH(SiMe}_3)_2$ ⁵⁾ ist in **6** die Sequenz Metall-C=P vertauscht.



Verbindung **6** wird in 71proz. Ausbeute in orangegegelben Nadeln isoliert. Sie löst sich gut in THF und Aceton, mäßig in Ether und ist in Aliphaten schlecht löslich. Benzolische Lösungen von **6** zersetzen sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden, während der kristalline Festkörper unter Inertgas bei 20°C längere Zeit stabil ist.

Bei der Behandlung von **1** mit mindestens fünf Äquivalenten $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ entsteht der neuartige Eisenkomplex **7** mit einem 1-Oxa-4-phosphabutadien-Liganden, der drei Eisenatome überbrückt. Das gleiche Produkt entsteht bei der Reaktion von **6** mit dem dreifachen Überschuss an $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.



Offensichtlich ist **6** ein Zwischenprodukt auf dem Weg von **1** bzw. **2** zum Cluster **7**. Verbindung **7** ist unter Inertgas sowohl als Feststoff wie auch in Lösung längere Zeit unzersetzt haltbar. Die Löslichkeit von **7** entspricht der von **6**.

Spektren

Die IR-Spektren (Cyclopentan-Lösung) der Komplexe **4** und **5** zeigen die Valenzschwingungen der terminalen CO-Liganden als intensive Banden bei 1967 cm^{-1} . Die $\nu(\text{CO})$ -Banden des Organophosphor-Liganden wurden dagegen bei 1818 (**4**) bzw. 1819 cm^{-1} (**5**) registriert. Im *anti*-konfigurierten $\eta^3\text{-Phosphaallylkomplex } \mathbf{2}$, der stereochemisch mit **4** und **5** verwandt ist, finden sich die entsprechenden $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1957 und 1816 cm^{-1} ³⁾.

Beurteilt man das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhalten der neuartigen Liganden anhand der $\nu(\text{CO})$ -Bandenlage, so wird von den am Phosphor durch Schwefel bzw. Selen oxidierten Liganden in **4** und **5** weniger Elektronendichte auf das Fe(CO)-Fragment übertragen als in Edukt **2**. Zum gleichen Ergebnis gelangt man bei der Analyse der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2**, **4** und **5**. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal der terminalen CO-Liganden in **4** ($\delta = 215.7 \text{ d}$, $J_{\text{PC}} = 22.5 \text{ Hz}$) und **5** ($\delta = 215.9 \text{ d}$, $J_{\text{PC}} = 21.2 \text{ Hz}$) ist gegenüber jenem in **2** ($\delta = 218.6 \text{ s}$) stärker abgeschirmt. Auch die Resonanz der acylischen Carbonylgruppe wird in **4** und **5** ($\delta = 225.1$) bei höherem Feld beobachtet als in Edukt **2** ($\delta = 233.0$). Be merkenswert ist die starke Abschirmung des Methin-Kohlenstoff-Atoms des $\text{PCH}=\text{C}(\text{O})$ -Liganden in **5**, dessen Signal als Dublett bei $\delta = 10.0$ ($J_{\text{PC}} = 32.7 \text{ Hz}$) erscheint. In **2** wird für diesen Kern ein Dublett bei $\delta = -6.1$ mit einer mehr als doppelt so großen Kopplungskonstanten ($^1J_{\text{PC}} = 80.1 \text{ Hz}$) gefunden³⁾. In **4** lässt sich die Resonanz für diesen Methin-Kohlenstoff nicht lokalisieren. Möglicherweise wird sie durch das Signal der Methylgruppen am Ringliganden bei $\delta = 8.2$ verdeckt. In **2** wurde ein Dublett bei $\delta = 13.5$ ($J_{\text{PC}} = 78.5 \text{ Hz}$) dem Methin-Kohlenstoff-Atom der Disilylmethylgruppe zugeordnet³⁾. In **4** und **5** ist das Signal für dieses Kohlenstoffatom bei tieferem Feld ($\delta = 29.4$ bzw. 29.1) mit einer deutlich kleineren Kopplungskonstanten ($^1J_{\text{PC}} = 6.4$ bzw. **5**: $^1J_{\text{PC}} = 0 \text{ Hz}$) zu beobachten.

Die Resonanzen für die CH-Protonen des $\text{PCH}(\text{O})$ -Bausteins in **4** und **5** treten als Doublets bei $\delta = 0.24$ ($^2J_{\text{PH}} = 14.3 \text{ Hz}$) (**4**) und $\delta = 0.71$ ($^2J_{\text{PH}} = 15.6 \text{ Hz}$) (**5**) auf. Gegenüber dem Dublett des entsprechenden Protons in **2** ($\delta = 0.16$, $J_{\text{PH}} = 35.6 \text{ Hz}$) bedeutet dies eine geringfügige Entschirmung bei einer Abnahme der Kopplung auf etwa die Hälfte. Das Signal des Methinprotons der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Gruppe im Edukt **2** ($\delta = -0.25 \text{ s}$, br) wird besonders stark abgeschirmt, wofür wir die Wechselwirkung mit dem π -System des $\eta^3\text{-Phosphaallyl-Liganden}$, unter dessen Ebene sich dieses Proton befindet, verantwortlich gemacht haben. Dieser Effekt wird bei den Oxidationsprodukten **4** ($\delta = -0.97$, d, $^2J_{\text{PH}} = 4.1 \text{ Hz}$) und **5** ($\delta = -0.71$, d, $^2J_{\text{PH}} = 6.0 \text{ Hz}$) noch verstärkt.

Der Phosphaalkenylkomplex **6** zeigt im IR-Spektrum (Cyclopentan-Lösung) im Bereich der CO-Valenzschwingungen vier intensive Banden, von denen wir jene bei 2046 , 1970 und 1939 cm^{-1} dem $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment zuordnen. Ent-

sprechende Banden im $\nu(\text{CO})$ -Bereich von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SbMe}_3)$ wurden bei 2046, 1972 und 1938 cm^{-1} (Cetan-Lösung) gemessen⁶. Im Phosphaalkenylkomplex **3** geben die symmetrischen und antisymmetrischen CO-Valenzschwingungen der $\text{Fe}(\text{CO})_2$ Gruppe Anlaß zu Banden bei 2017 und 1967 cm^{-1} ⁴. Wir ordnen daher die sehr starke Bande bei 2011 cm^{-1} der symmetrischen Schwingung des $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Fragments zu. Jene für die antisymmetrische CO-Valenzschwingung fällt möglicherweise mit der Bande bei 1970 cm^{-1} zusammen. Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums (Cyclopentan-Lösung) von **7** ordnen wir die sehr starken Banden bei 2016 und 1966 cm^{-1} den CO-Valenzschwingungen des $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Fragments zu, während starke bis sehr starke Banden bei 2053, 2004, 1986, 1947 und 1929 cm^{-1} von der $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Gruppe herrühren. Eine starke Bande im Spektrum einer Nujol-Verreibung von **7** bei 1415 cm^{-1} weisen wir der Valenzschwingung der acyclischen Carbonylfunktionen zu. Ihre langwellige Lage ist mit der Koordination eines Eisenzentrums an den Carbonylsauerstoff vereinbar.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **6** findet sich das Signal des Methinprotons am $\text{P}=\text{C}$ -Fragment als Dublett im typischen Tiefeldbereich ($\delta = 8.75$, $^2J_{\text{PH}} = 18.7$ Hz). Im vergleichbaren Komplex **3** wurde diese Resonanz bei $\delta = 9.26$ ($^2J_{\text{PH}} = 26.3$ Hz) beobachtet⁴. Das Kohlenstoffatom der $\text{C}=\text{P}$ -Bindung gibt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6** zu einem Singulett bei $\delta = 196.3$ Anlaß. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Resonanz des entsprechenden ^{13}C -Kerns in **3** ($\delta = 202.4$), die allerdings dort als Dublett ($^1J_{\text{PC}} = 19.8$ Hz) registriert wird. Gut vergleichbar sind die Parameter des Methin-Kohlenstoff-Atoms an der Disilylmethylgruppe in **3** ($\delta = 42.2$, d, $^1J_{\text{PC}} = 30.8$ Hz) und **6** ($\delta = 42.5$, d, $^1J_{\text{PC}} = 32.7$ Hz). Ein Dublett im Spektrum von **6** bei $\delta = 216.3$ ($^2J_{\text{PC}} = 5.1$ Hz) ordnen wir den CO-Liganden des $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Fragments zu, während die CO-Gruppen des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Bausteins als Dublett bei $\delta = 215.7$ ($^2J_{\text{PC}} = 25.0$ Hz) auftreten.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **7** wird die Nichtäquivalenz der beiden Me_3Si -Reste durch das Auftreten zweier Singulets bei $\delta = 0.28$ und 0.30 deutlich. Das Methinproton im PCHCO-Baustein ruft ein Dublett bei $\delta = 1.35$ ($^2J_{\text{PH}} = 18.8$ Hz) hervor, während jenes im $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten als Dublett bei $\delta = 2.50$ ($^2J_{\text{PH}} = 2.9$ Hz) zu erkennen ist. Hier bietet sich der Vergleich mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ an, dessen Methinproton bei $\delta = 2.80$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 3.0$ Hz) absorbiert⁷. Gemäß der Nichtäquivalenz der Trimethylsilylgruppen in **7** zeigt das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes zwei Absorptionen für diese Methylkohlenstoff-Atome ($\delta = 1.45$ s, 1.55 s). Ein Dublett bei $\delta = 53.0$ ($^1J_{\text{PC}} = 40.1$ Hz) röhrt vom ^{13}C -Kern der CHSi_2 -Gruppe her, während wir das Signal des Methin-Kohlenstoff-Atoms des PCHCO-Bausteins nicht lokalisieren können. Im Bereich der Carbonylresonanzen ordnen wir ein Singulett bei $\delta = 215.8$ der $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Gruppe und eines bei $\delta = 216.9$ dem $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Baustein zu. Ein Singulett bei $\delta = 275.4$ wird von der acyclischen Carbonylgruppe verursacht.

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **6** und **7** beobachtet man Singulets bei $\delta = 245.4$ bzw. 213.0 .

Röntgenstrukturanalysen von **5** und **7**

Zur widerspruchsfreien Charakterisierung der Komplexe **5** und **7** wurden Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Dabei erweist sich **5** als ein Derivat des *anti*-konfigurierten **2**. Wie dort ist ein η^3 -Phosphaallyl-Ligand an das Metallatom des $(\eta^5\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Fragments koordiniert. Das Selenatom ist mit dem Phosphor über eine $\text{P}=\text{Se}$ -Bindung von $211.0(5)$ pm verknüpft. In Trialkylselenophosphoranen werden Werte von 208 bis 212 pm gefunden⁸. In **5** liegt keine Wechselwirkung des Se-Atoms oder der $\text{P}=\text{Se}$ -Einheit mit dem Eisen vor⁹. Die Ebene, die durch die Atome C(12), C(13) und P definiert ist, schließt mit der besten Ebene durch die fünf Ringkohlenstoffatome einen Winkel von 8.5° ein. Im Edukt **2** beträgt der entsprechende Interplanarwinkel 12° . Das Selenatom ist aus der Ligandebene um 52 pm in Richtung auf das Metall verschoben, während das Sauerstoffatom O(2) um 40 pm auf die dem Eisen abgewandten Seite ausgelenkt wird. Die entsprechenden Torsionswinkel Se-P-C(13)-C(12) und O(2)-C(12)-C(13)-P betragen dabei 164.2 bzw. 143.3° . Das Kohlenstoffatom der Disilylmethylgruppe C(14) ist 145 pm unter der Ligandebene lokalisiert. Für den Torsionswinkel C(14)-P-C(13)-C(12) werden -65.2° gemessen. In **2** wurde dieser Winkel zu -56.5° bestimmt. Der Abstand Fe-P [222.9(5) pm] ist deutlich kürzer als jener in den zwei

Tab. 1. Atomkoordination ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] von **5**. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Se	1887(2)	12371(1)	736(1)	66(1)
Fe	851(2)	9775(2)	-27(1)	48(1)
P	1080(5)	10853(3)	783(2)	49(1)
Si(1)	-99(7)	10847(6)	2153(3)	92(3)
Si(2)	3185(6)	10228(4)	1822(2)	63(2)
O(1)	1470(13)	8014(10)	782(6)	74(5)
O(2)	-2137(14)	9134(11)	270(7)	88(6)
C(1)	195(18)	9801(13)	-980(7)	50(5)
C(2)	955(22)	8888(15)	-866(7)	62(7)
C(3)	2387(17)	9223(13)	-673(8)	54(6)
C(4)	2470(18)	10296(12)	-670(8)	53(6)
C(5)	1090(20)	10650(11)	-833(7)	50(6)
C(6)	-1318(19)	9890(20)	-1237(8)	102(10)
C(7)	399(22)	7898(13)	-949(9)	79(8)
C(8)	3599(20)	8501(14)	-545(8)	73(7)
C(9)	3754(18)	10941(12)	-567(10)	68(7)
C(10)	825(21)	11812(12)	-963(7)	64(6)
C(11)	1200(18)	8734(14)	460(8)	57(6)
C(12)	-1134(19)	9754(17)	299(8)	65(7)
C(13)	-625(17)	10698(13)	433(8)	52(6)
C(14)	1234(16)	10303(16)	1528(7)	61(6)
C(15)	255(24)	10241(16)	2929(7)	100
C(16)	-1868(17)	10482(17)	1877(10)	100
C(17)	-29(26)	12283(11)	2260(10)	100
C(18)	3741(24)	11380(15)	2266(10)	102(10)
C(19)	4364(17)	9978(16)	1143(9)	83(8)
C(20)	3375(24)	9047(15)	2308(10)	98(10)

unabhängigen Molekülen von **2** [234.7(7) bzw. 229.4(7) pm], was sicherlich mit dem Anwachsen der Oxidationsstufe vom Phosphor von + III auf + V zusammenhängt. Auf eine weitergehende Diskussion der Strukturparameter muß wegen der zu großen Standardabweichungen verzichtet werden (Tab. 1–3, Abb. 1, 2).

Tab. 2. Bindungsabstände [pm] von 5. Cp* bezeichnet die Mitte des Fünfringes

Se-P	211.0 (5)	Fe-P	222.9 (5)
Fe-C(1)	212.0 (15)	Fe-C(2)	212.7 (17)
Fe-C(3)	211.3 (16)	Fe-C(4)	215.0 (17)
Fe-C(5)	206.9 (16)	Fe-C(11)	173.3 (18)
Fe-C(12)	198.1 (18)	Fe-C(13)	207.2 (16)
P-C(13)	177.0 (16)	P-C(14)	174.4 (17)
Si(1)-C(14)	195.4 (17)	Si(1)-C(15)	185.9 (18)
Si(1)-C(16)	181.8 (18)	Si(1)-C(17)	187.7 (16)
Si(2)-C(14)	193.1 (16)	Si(2)-C(18)	184.3 (21)
Si(2)-C(19)	184.6 (19)	Si(2)-C(20)	185.7 (21)
O(1)-C(11)	118.5 (22)	O(2)-C(12)	123.7 (23)
C(1)-C(2)	140.2 (26)	C(1)-C(5)	141.7 (23)
C(1)-C(6)	152.0 (24)	C(2)-C(3)	146.6 (26)
C(2)-C(7)	139.6 (26)	C(3)-C(4)	139.4 (23)
C(3)-C(8)	149.5 (25)	C(84)-C(5)	141.3 (24)
C(4)-C(9)	147.9 (23)	C(5)-C(10)	155.2 (21)
C(12)-C(13)	134.4 (27)	Cp*-Fe	175.4

Tab. 3. Ausgewählte Bindungswinkel [$^{\circ}$] von 5. Cp* bezeichnet die Mitte des Fünfringes

P-Fe-C(11)	90.5(6)	C(11)-Fe-C(13)	107.1(7)
C(12)-Fe-C(13)	38.7(8)	Se-P-Fe	125.7(2)
Se-P-C(13)	114.1(6)	Se-P-C(14)	113.2(7)
Fe-P-C(13)	61.2(6)	Fe-P-C(14)	117.0(7)
C(13)-P-C(14)	114.2(8)	Fe-C(11)	O(11)
Fe-C(12)-O(12)	134.5(15)	Fe-C(12)-C(13)	74.4(11)
O(2)-C(12)-C(13)	150.6(19)	Fe-C(13)-P	70.4(6)
Fe-C(13)-C(12)	67.0(19)	P-C(13)-C(12)	120.7(13)
Cp*-Fe-C(11)	120.2	Cp*-Fe-C(12)	128.9
Cp*-Fe-C(13)	131.4	Cp*-Fe-P	134.9

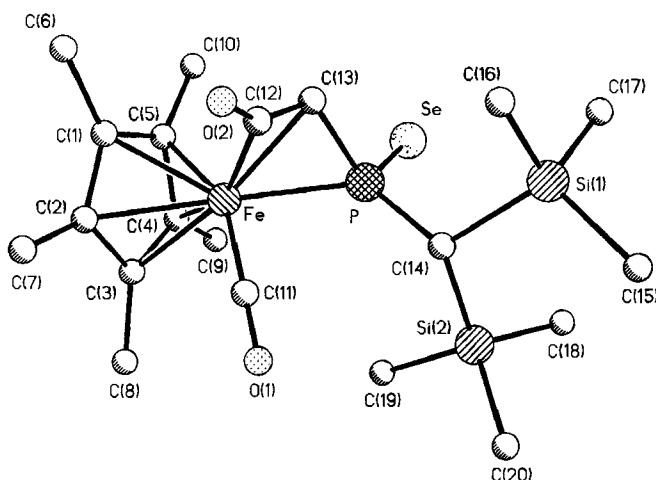


Abb. 1. Molekülstruktur von 5 im Kristall

Die Röntgenstrukturanalyse von 7 (Tab. 4–6, Abb. 3) zeigt das Vorliegen eines Metallacyclus, der von den Atomen C(13) und C(14), O(3), P und Fe(2) gebildet wird. Die Ansicht

parallel zum Heterocyclus zeigt, daß der leicht gewellte Fünfring über die Atome C(14), P und Fe(2) als η^3 -Ligand gegenüber einer Fe(CO)₃-Gruppe fungiert. Bildet man die beste Ebene durch alle 5 Ringatome, so liegen die Atome Fe(2) und C(14) um 16 bzw. 18 pm unter dieser Ebene, während die Atome P, O(3) und C(13) um 18.7, 13.5 und 1.9 pm über dieser Ebene lokalisiert sind. Die Bindung C(13)–C(14) zeigt mit 144.6(7) pm wie die entsprechenden Abstände in 1 [143.1(3) pm] und 2 [149.4(36) pm] partiellen Mehrfachbindungscharakter. Die Bindung P–C(14) fällt mit 177.6(5) pm in den Bereich für Carbonyleisenfragment- η^2 -gebundene Phosphaalkene.

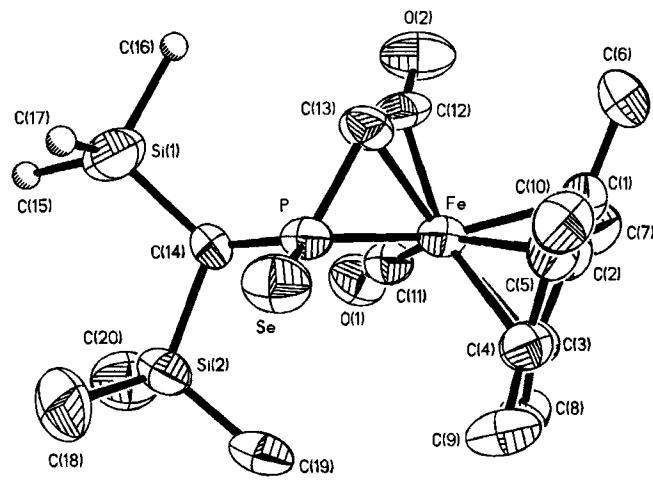
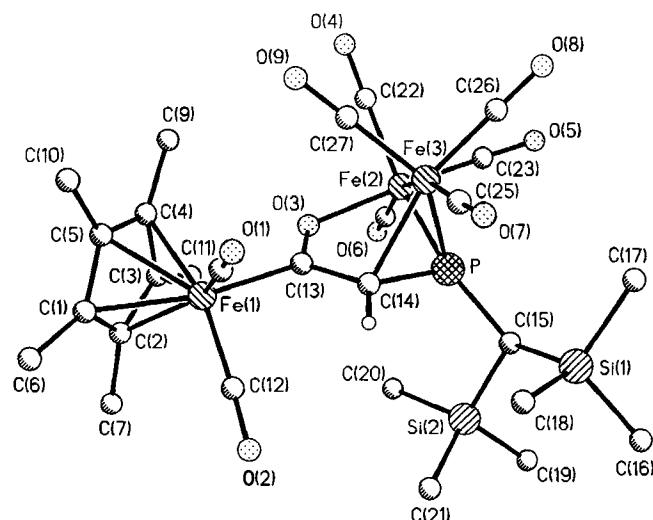
Abb. 2. Seitenansicht von 5 parallel zu den η^3 - und η^5 -Liganden

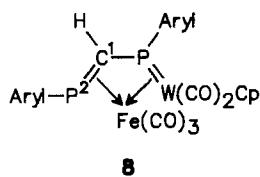
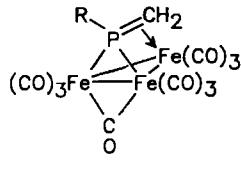
Abb. 3. Molekülstruktur von 7 im Kristall

In 8 wird der Abstand C(1)–P(1) zu 176 pm bestimmt¹⁰⁾. Der gleiche Wert findet sich für die PC-Bindung in 9¹¹⁾. Das Carbonylkohlenstoff-Atom C(13) ist sp^2 -hybridisiert (Winkelsumme 360°). Der Abstand C(13)–O(3) von 127.1(5) pm ist gegenüber dem berechneten Wert für eine CO-Doppelbindung (123 pm)¹²⁾ aufgeweitet und gut mit den Werten für

Tab. 4. Atomkoordination ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] von 7. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

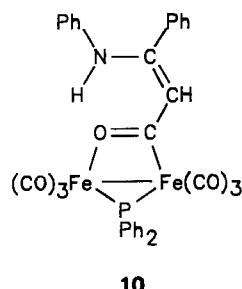
	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe(1)	2993(1)	4251(1)	1091(1)	41(1)
Fe(2)	4204(1)	2888(1)	1697(1)	39(1)
Fe(3)	3840(1)	797(1)	1057(1)	44(1)
P	4121(1)	2513(1)	601(1)	36(1)
S1(1)	4319(1)	1483(2)	-851(1)	50(1)
S1(2)	4289(1)	4776(2)	-455(1)	49(1)
O(1)	2728(2)	1517(6)	696(3)	115(3)
O(2)	3046(2)	5241(8)	-291(2)	114(3)
O(3)	3713(1)	3815(4)	1630(2)	40(1)
O(4)	4048(2)	1790(6)	3059(2)	92(2)
O(5)	4917(1)	1567(6)	1690(2)	77(2)
O(6)	4545(2)	5586(5)	2034(3)	88(2)
O(7)	3547(1)	-1118(5)	24(3)	81(2)
O(8)	4382(2)	-1261(6)	1524(3)	106(2)
O(9)	3302(2)	460(5)	2120(3)	95(2)
C(1)	2511(1)	5316(7)	1358(3)	50(2)
C(2)	2808(1)	6270(6)	1356(3)	49(2)
C(3)	3080(1)	5824(6)	1830(3)	44(2)
C(4)	2958(1)	4601(6)	2156(3)	47(2)
C(5)	2604(1)	4303(6)	1854(3)	52(2)
C(6)	2155(2)	5431(9)	961(3)	82(3)
C(7)	2809(2)	7609(8)	959(4)	83(3)
C(8)	3425(2)	6606(7)	2017(3)	66(2)
C(9)	3140(2)	3873(7)	2744(3)	70(2)
C(10)	2360(2)	3130(8)	2089(4)	89(3)
C(11)	2837(2)	2607(8)	855(4)	72(3)
C(12)	3040(2)	4852(8)	253(3)	61(2)
C(13)	3500(1)	3545(5)	1120(2)	39(2)
C(14)	3637(1)	2693(5)	581(2)	39(2)
C(15)	4361(1)	2886(5)	-175(2)	38(2)
C(16)	4602(2)	1957(9)	-1580(3)	89(3)
C(17)	4497(2)	-185(7)	-488(3)	68(2)
C(18)	3829(2)	1278(7)	-1154(3)	72(2)
C(19)	4701(2)	5384(8)	-888(4)	78(3)
C(20)	4208(2)	5964(6)	271(3)	76(3)
C(21)	3893(2)	4916(8)	-1070(4)	81(3)
C(22)	4103(2)	2208(7)	2535(3)	55(2)
C(23)	4634(2)	2065(6)	1698(3)	52(2)
C(24)	4413(2)	4553(7)	1900(3)	51(2)
C(25)	3659(2)	-340(6)	426(3)	55(2)
C(26)	4173(2)	-450(7)	1353(3)	64(2)
C(27)	3517(2)	591(6)	1717(3)	65(2)

die η^2 -CO-Gruppe in **10** (128 pm)¹³ und **11** [124.4(8) bzw. 125.0(8) pm] vergleichbar¹⁴.

**8****9**

In 7 ist das Carbonylsauerstoff-Atom O(3) vom Eisenatom Fe(2) um 200.5(3) pm entfernt. Dieser Wert ist mit den Fe–O-Abständen in **11** [199.8(4) bzw. 201.3(4) pm] gut vergleichbar. Als weiterer Vergleich soll der Komplex **12** herangezogen werden, bei dem für die FeO-Bindung 201.7(2) pm gemessen werden¹⁵.

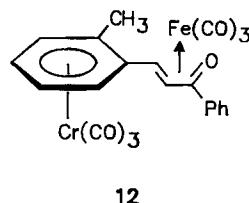
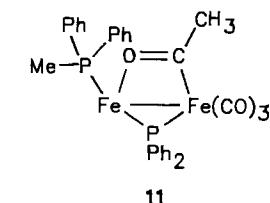
Die Eisen-Phosphor-Bindung Fe(2)–P innerhalb des Metallacyclus 7 ist mit 219.5(1) pm signifikant länger als der Abstand des Phosphoratoms zu Fe(3) [215.3(1) pm]. Die FeP-Kontakte sind wesentlich kürzer als jene in **1** [236.5(1)

**10**

pm] und **2** [234.7(7) bzw. 229.4(7) pm]. In niedervalenten Carbonyleisen-Komplexen werden für FeP-Bindungen gewöhnlich Werte im Bereich von 212–239 pm gemessen¹⁶. Das Eisenatom Fe(3) ist des weiteren an den Metallacyclus über das Kohlenstoff-Atom C(14) [C(14)–Fe(3) = 216.5(5) pm] und über das Eisenatom Fe(2) [Fe(2)–Fe(3) = 269.3(1) pm] verknüpft. In **1** beträgt der Abstand von Fe zum Methin-Kohlenstoff-Atom des PCH–C(O)-Liganden nur 207.5(3) pm. Der Abstand C(14)–Fe(3) ist auch größer als der mittlere Abstand des Eisenatoms Fe(1) zu den Kohlenstoff-Atomen des C_5Me_5 -Ringes [211.7(5) pm]. Die Fe–Fe-Bindung in **7** ist länger als jene in $Fe(CO)_6(\mu\text{-}PPh_2)_2$ [262.3(2) pm]¹⁷ und in **11** [265.4(1) bzw. 266.3(1) pm]. Im (1,3-Diphospha-2-propanon)eisen Komplex $Fe_2(CO)_6[iPr_2NP(CO)PN(iPr)_2]$ beträgt die Fe–Fe-Einfachbindung 260.3(2) pm¹⁸. Die Disilylmethylgruppe am Phosphor liegt auf der dem Eisenatom Fe(3) abgewandten Seite des Metallacyclus.

Tab. 5. Bindungsabstände [pm] von 7. Cp* bezeichnet die Mitte des Fünfringes

Fe(1)-C(1)	212.3 (5)	Fe(1)-C(2)	212.5 (6)
Fe(1)-C(3)	211.2 (5)	Fe(1)-C(4)	212.9 (5)
Fe(1)-C(5)	210.8 (5)	Fe(1)-C(11)	173.5 (7)
Fe(1)-C(12)	176.0 (6)	Fe(1)-C(13)	197.5 (5)
Fe(2)-Fe(3)	269.3 (1)	Fe(2)-P	219.5 (1)
Fe(2)-O(3)	200.5 (3)	Fe(2)-C(22)	182.3 (6)
Fe(2)-C(23)	176.2 (6)	Fe(2)-C(24)	181.1 (6)
Fe(3)-P	215.4 (2)	Fe(3)-C(14)	216.5 (5)
Fe(3)-C(25)	176.3 (6)	Fe(3)-C(26)	178.8 (7)
Fe(3)-C(27)	180.0 (7)	P-C(14)	177.6 54)
P-C(15)	182.6 (5)	Si(1)-C(15)	189.3 (5)
Si(1)-C(16)	185.7 (7)	Si(1)-C(17)	186.1 (7)
Si(1)-C(18)	187.6 (6)	Si(2)-C(15)	191.2 (5)
Si(2)-C(19)	185.5 (7)	Si(2)-C(20)	186.1 (7)
Si(2)-C(21)	185.3 (7)	O(1)-C(11)	115.9 (10)
O(2)-C(12)	113.5 (8)	O(3)-C(13)	127.1 (5)
O(4)-C(22)	113.0 (8)	O(5)-C(23)	114.1 (7)
O(6)-C(24)	113.0 (8)	O(7)-C(25)	115.1 (8)
O(8)-C(26)	113.4 (9)	O(9)-C(27)	114.5 (9)
C(1)-C(2)	142.2 (8)	C(1)-C(5)	140.9 (8)
C(1)-C(6)	149.4 (8)	C(2)-C(3)	140.3 (7)
C(2)-C(7)	150.5 (9)	C(3)-C(4)	141.7 (8)
C(3)-C(8)	150.5 (8)	C(4)-C(5)	143.5 (7)
C(49)-C(9)	148.5 (8)	C(5)-C(10)	152.0 (10)
C(13)-C(14)	144.6 (7)	Cp*-Fe(1)	174.3



Der Torsionswinkel C(15) – P – C(14) – C(13) wurde dabei zu -128.5° bestimmt. Das $(C_5Me_5)(CO)_2Fe$ -Fragment weist keine strukturellen Besonderheiten auf und ist mit dem Metallacyclus über eine Fe – C-Einfachbindung von 197.5(5) pm verknüpft. In 3 wurde die Fe – C- σ -Bindung zu 203.5(17) bzw. 199.4(19) pm bestimmt. Die Betrachtung des Interplanarwinkels zwischen dem Cyclopentadienyl-Liganden und der besten Ebene durch die Atome Fe(2), P, C(14), C(13) und O(3) (83.3°) zeigt, daß die beiden Struktureinheiten nahezu senkrecht zueinander stehen.

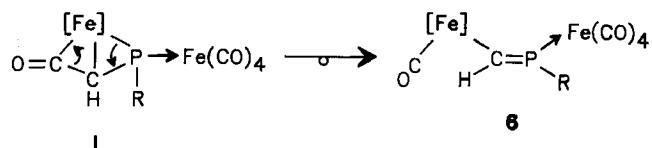
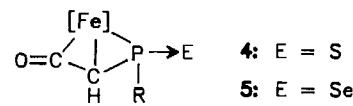
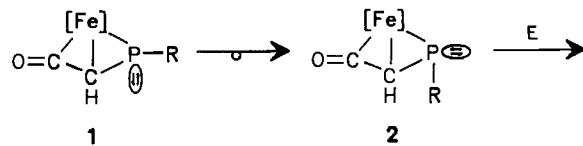
Tab. 6. Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von 7. Cp* bezeichnet die Mitte des Fünfringes

C(11)-Fe(1)-C(12)	95.3(3)	C(11)-Fe(1)-C(13)	89.6(3)
C(12)-Fe(1)-C(13)	90.8(2)	Fe(3)-Fe(2)-P	51.1(1)
Fe(3)-Fe(2)-O(3)	82.8(1)	P-Fe(2)-O(3)	85.3(1)
Fe(3)-Fe(2)-C(22)	92.4(2)	P-Fe(2)-C(22)	143.5(2)
O(3)-Fe(2)-C(22)	90.4(2)	Fe(3)-Fe(2)-C(23)	95.2(2)
P-Fe(2)-C(23)	90.9(2)	O(3)-Fe(2)-C(23)	176.2(2)
C(22)-Fe(2)-C(23)	92.9(3)	Fe(3)-Fe(2)-C(24)	163.4(2)
P-Fe(2)-C(24)	113.7(2)	O(3)-Fe(2)-C(24)	89.6(2)
C(22)-Fe(2)-C(24)	102.5(3)	C(23)-Fe(2)-C(24)	91.4(3)
Fe(2)-Fe(3)-P	52.4(1)	Fe(2)-Fe(3)-C(14)	74.3(1)
P-Fe(3)-C(14)	48.6(1)	Fe(2)-Fe(3)-C(25)	163.0(2)
P-Fe(3)-C(25)	110.7(2)	C(14)-Fe(3)-C(25)	95.9(2)
Fe(2)-Fe(3)-C(26)	91.7(2)	P-Fe(3)-C(26)	108.6(2)
C(14)-Fe(3)-C(26)	157.2(2)	C(25)-Fe(3)-C(26)	92.7(3)
Fe(2)-Fe(3)-C(27)	94.1(2)	P-Fe(3)-C(27)	136.1(2)
C(14)-Fe(3)-C(27)	100.4(2)	C(25)-Fe(3)-C(27)	101.5(3)
C(26)-Fe(3)-C(27)	98.6(3)	Fe(2)-P-Fe(3)	76.5(1)
Fe(2)-P-C(14)	96.1(2)	Fe(3)-P-C(14)	66.0(2)
Fe(2)-P-C(15)	137.4(2)	Fe(3)-P-C(15)	138.6(2)
C(14)-P-C(15)	118.3(2)	Fe(2)-O(3)-C(13)	118.8(3)
Fe(1)-C(11)-O(1)	178.9(6)	Fe(1)-C(12)-O(2)	175.6(5)
Fe(81)-C(13)-O(3)	120.0(3)	Fe(1)-C(13)-C(14)	121.7(3)
O(3)-C(13)-C(14)	118.2(4)	Fe(3)-C(14)-P	65.4(2)
Fe(3)-C(14)-C(13)	106.4(3)	P-C(14)-C(13)	114.4(3)
Fe(2)-C(22)-O(4)	178.5(6)	Fe(2)-C(23)-O(5)	178.0(5)
Fe(2)-C(24)-O(6)	179.2(5)	Fe(3)-C(25)-O(7)	177.8(6)
Fe(3)-C(26)-O(8)	178.1(6)	Fe(3)-C(27)-O(9)	177.6(6)
Cp*-Fe-C(11)	123.5	Cp*-Fe-C(12)	122.1
Cp*-Fe-C(13)	126.3		

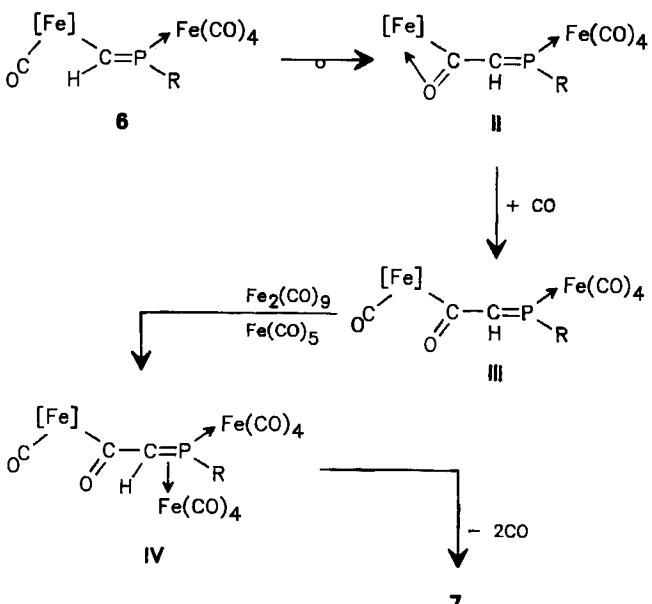
Vorschlag zum Reaktionsmechanismus

Es ist denkbar, daß die Verbindung 1 vor der Reaktion mit Schwefel, Selen oder $Fe_2(CO)_9$ in das Isomere 2 umlagert. Das freie Elektronenpaar am Phosphoratom wird hierauf von den Elektrophilen angegriffen, wobei im Falle des

Schwefels und Selens die η^3 -Phosphaallyl-Einheit erhalten bleibt. Bei der Reaktion mit $Fe_2(CO)_9$ ist das Primärprodukt I nicht nachzuweisen.



Wie im Falle von $E = Cr(CO)_5$ scheinen hier der Elektronenzug sowie der Raumannspruch des Metallcarbonyl-Fragments die $[Fe]$ – P- π -Bindung zu schwächen und die Umlagerung zu 6 einzuleiten. Dabei bleibt die E-Konfiguration des $[Fe]$ -Fragmentes und des Restes R wie sie in I vorliegen erhalten. CO-Insertions- bzw. Deinsertionsprozesse scheinen im System 1/2/6 besonders leicht zu verlaufen. Wir nehmen daher an, daß 6 zu einem η^2 -Acylkomplex II umlagert und dieser seine Koordinationslücke durch einen bei der Zersetzung von $Fe_2(CO)_9$ freiwerdenden CO-Liganden auffüllt (III)¹⁹.



Hierauf wird ein zweites $Fe(CO)_4$ -Fragment an die C = P-Bindung koordiniert (IV), das sich schließlich zum Endprodukt 7 stabilisiert.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt, und der *BASF AG*, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgten unter N_2 -Schutz in N_2 -gesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln. $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Fe}\{\eta^3\text{-P}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{-}(\text{CHC}=\text{O})\}$ (1)³ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ²⁰ wurden nach Literaturangaben erhalten. — IR: Mattson Polaris FTIR/Atari 1040 st. — NMR: Bruker AM 300, in C_6D_6 bei 22°C, ^1H : 300.1 MHz, interner Standard TMS, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 75.5 MHz, externer Standard TMS, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 121.7 MHz, externer Standard 85proz. H_3PO_4 . — MS: Varian MAT CH 5-DF (70 eV, Quelle 250°C, fraktioniert verdampft).

Darstellung der Komplexe

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Fe}\{\eta^3\text{-P}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{-}(\text{CHC}=\text{O})\}$ (4): Zu einer Lösung von 0.64 g (1.42 mmol) 1 in 40 ml Toluol gibt man unter Röhren bei -30°C 0.0455 g Cyclooctaschwefel, erwärmt langsam auf Raumtemp. und läßt 2 d röhren. Dann werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird in 80 ml *n*-Pentan aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird auf ein Drittel konzentriert und 5 d bei 4°C gehalten. Man erhält gelbbraune Rauten. Aus der Pentan-Mutterlauge wird bei weiterem Einengen eine zweite Fraktion gewonnen. Die vereinigten Fraktionen werden aus Ether umkristallisiert, wobei 0.455 g (65%) 4 als orangegelbe Nadeln erhalten werden. — IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1959 cm⁻¹ sst [$\nu(\text{CO})_{\text{term}}$], 1805 sst [$\nu(\text{CO})_{\text{acyl}}$], 1249 sst [$\delta(\text{SiMe}_3)$], 1131 m 1084 m, 1030 Sch, 1003 m, 841 sst [$\varrho(\text{SiMe}_3)$], 791 st, 773 m, 685 Sch, 662 m, 632 Sch, 599 m, 577 Sch, 554 m. — IR (Cyclopantan): $\tilde{\nu}$ = 1967 cm⁻¹ sst [$\nu(\text{CO})_{\text{term}}$], 1818 sst [$\nu(\text{CO})_{\text{acyl}}$]. — $^1\text{H-NMR}$: δ = -0.97 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 4.1 Hz, 1H, CHSi_2), 0.28 [d, $^2J_{\text{PH}}$ = 14.3 Hz, 1H, PCHC(O)], 0.41 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.42 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.43 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 1.8 [d, $^1J_{\text{PC}}$ = 4.4 Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.0 [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 8.2 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 29.4 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 6.4 Hz, CHSi_2), 98.5 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 215.7 [d, $^2J_{\text{PC}}$ = 22.5 Hz, $\text{Fe}(\text{CO})_{\text{term}}$], 225.1 [d, $^2J_{\text{PC}}$ = 13.8 Hz, $\text{Fe}(\text{CO})_{\text{acyl}}$]. Das Signal für PCHC(O) wurde nicht lokalisiert. Es liegt wahrscheinlich unter dem Signal der $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ -Methylgruppen. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 71.2 s. — MS/EI: m/z (%) = 482 (3) [M^+], 426 (90) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 338 (6) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{FeCHPS}(\text{CHSiMe}_2^+)$], 254 (40) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{FeHPS}^+$], 191 (11) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}^+$], 73 (100) [SiMe_3^+].

$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{FeO}_2\text{PSSi}_2$ (482.6) Ber. C 49.78 H 7.31 Fe 11.57
Gef. C 49.32 H 7.42 Fe 11.41

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Fe}\{\eta^3\text{-P}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{-}(\text{Se})\text{CHC}=\text{O}\}$ (5): Zu einer Lösung (20°C) von 0.73 g (1.62 mmol) 1 in 40 ml THF gibt man unter Röhren 0.128 g (1.62 mmol) graues Selen und läßt 2 d röhren. Dann wird zur Trockene eingeengt und der dunkelbraune Rückstand mit 40 ml Ether extrahiert. Der filtrierte Extrakt wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt, dann 24 h bei -28°C gelagert. Der dunkelrote Niederschlag wird abfiltriert und aus Ether umkristallisiert. Man erhält 0.507 g (59%) 5 in dunkelroten Nadeln. — IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1962 cm⁻¹ sst [$\nu(\text{CO})_{\text{term}}$], 1805 sst [$\nu(\text{CO})_{\text{acyl}}$], 1247 st [$\delta(\text{SiMe}_3)$], 1131 Sch, 1086 m, 843 sst [$\varrho(\text{SiMe}_3)$], 775 m, 685 Sch, 599 m, 581 st. — IR (Cyclopantan): $\tilde{\nu}$ = 1967 cm⁻¹ sst [$\nu(\text{CO})_{\text{term}}$], 1819 sst [$\nu(\text{CO})_{\text{acyl}}$]. — $^1\text{H-NMR}$: δ = -7.1 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 6.0 Hz, 1H, CHSi_2), 0.43 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.45 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.71 [d, $^2J_{\text{PH}}$ = 15.6 Hz, 1H, PCHC(O)], 1.41 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 1.7 [d, $^1J_{\text{PC}}$ = 4.8 Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.1 [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 8.1 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 10.0 [d, $^1J_{\text{PC}}$ = 32.7 Hz, PCHC(O)], 29.1 (s, CHSi_2), 98.5 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 215.9 [d, $^2J_{\text{PC}}$ = 21.2 Hz, $\text{Fe}(\text{CO})_{\text{term}}$], 225.1 [d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10.7 Hz, $\text{Fe}(\text{CO})_{\text{acyl}}$]. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 47.6 [s, Satellitenkopplung $^1J(^3\text{P}^{77}\text{Se})$ = 736.8 Hz]. — MS/EI: m/z (%) = 530 (6) [M^+], 502 (11) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 474 (94)

[$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 395 (4) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}, - \text{Se}$], 191 (8) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}^+$], 73 (100) [SiMe_3^+].

$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{FeO}_2\text{PScSi}_2$ (529.8) Ber. C 45.37 H 6.66 Fe 10.55
Gef. C 46.16 H 7.16 Fe 10.73

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{CH}=\text{P}[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (6): Zur Lösung von 0.70 g (1.56 mmol) 1 in 40 ml Toluol werden bei 20°C 0.570 g (1.56 mmol) festes $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gegeben. Es wird 24 h gerührt und i. Vak. zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in 40 ml Ether aufgenommen, die Lösung filtriert, das braune Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation konzentriert und 2 d bei 4°C gelagert. Dann hat sich ein orangegelber Feststoff abgeschieden, der abgetrennt und aus Ether umkristallisiert wird. Ausb. 0.685 g (71%) 6 als orangegelbe Nadeln. — IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2040 cm⁻¹ sst, 1999 sst, 1935 sst, 1929 sst, 1922 sst br [$\nu(\text{CO})$], 1251 st [$\delta(\text{SiMe}_3)_3$], 1098 m, 1003 m, 840 sst [$\varrho(\text{SiMe}_3)_3$], 793 m, 767 m, 727 Sch, 683 Sch, 619 sst, 586 st. — IR (Cyclopantan): $\tilde{\nu}$ = 2046 cm⁻¹ sst, 2027 Sch, 2012 sst, 1970 sst, 1939 sst br [$\nu(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.29 [s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.31 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 1.74 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 10.1 Hz, 1H, CHSi_2), 8.75 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 18.7 Hz, $\text{CH}=\text{P}$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 1.6 [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 9.2 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 42.5 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 32.7 Hz, CHSi_2), 96.7 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 196.3 (s, $\text{CH}=\text{P}$), 215.7 [d, $^2J_{\text{PC}}$ = 25.0 Hz, $\text{Fe}(\text{CO})_4$], 216.3 [d, $^3J_{\text{PC}}$ = 5.1 Hz, $\text{Fe}(\text{CO})_2$]. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 245.4 s. — MS/EI: m/z (%) = 618 (4) [M^+], 562 (24) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 506 (50) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 478 (56) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 450 (98) [$\text{M}^+ - 6\text{CO}$], 394 (34) [$\text{M}^+ - 6\text{CO} - \text{Fe}$], 362 (100) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{FeCHPFeCHSiMe}_2^+$], 290 (42) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{FeCPFe}^+$ oder $\text{C}_5\text{Me}_5\text{FeCPSi}_2^+$], 191 (18) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}^+$], 73 (49) [SiMe_3^+].

$\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{PSi}_2$ (618.4) Ber. C 46.62 H 5.71 Fe 18.06
Gef. C 47.20 H 6.06 Fe 18.48

$\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeC(O)CHP}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\}\text{[Fe}_2(\text{CO})_6\}$ (7)

Methode A: Zur Lösung von 0.74 g (1.65 mmol) 1 in 50 ml Toluol gibt man unter Röhren bei Raumtemp. 3.00 g (8.37 mmol, 5 Äquivalente) festes $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Es wird 24 h gerührt, dann werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, und der dunkelbraune Rückstand wird mit 5 ml Petrolether (Siedebereich 40–70°C) 5 min gerührt. Der Petroletherextrakt wird verworfen, der rotbraune Rückstand mit 40 ml Ether extrahiert und filtriert. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Nach 5 d bei -28°C wird der braunrote Feststoff abgetrennt und aus Ether umkristallisiert. Aus der Mutterlauge läßt sich eine zweite Kristallfraktion gewinnen, die ebenfalls aus Ether umkristallisiert wird. Man erhält 0.676 g (54%) 7 in dunkelroten Nadeln.

Methode B: Eine Lösung von 0.14 g (0.2 mmol) 6 in 20 ml Toluol wird unter Röhren bei Raumtemp. mit 0.240 g (0.6 mmol, 3 Äquivalente) festem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ versetzt. Nach 24 h werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, und der dunkelbraune Rückstand wird in 40 ml Ether aufgenommen. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Nach 2 d bei 4°C wird der Niederschlag abfiltriert und aus Ether umkristallisiert. Man erhält 0.097 g (64%) 7 als dunkelrote Nadeln. — IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2052 cm⁻¹ sst, 1998 sst, br, 1982 sst, 1962 sst, 1941 st, 1925 sst, 1897 Sch [$\nu(\text{CO})_{\text{term}}$], 1415 st [$\nu(\text{CO})_{\text{acyl}}$], 1253 st [$\delta(\text{SiMe}_3)_3$], 1231 st, 1068 m, 1044 st, 977 m, 856 sst [$\varrho(\text{SiMe}_3)_3$], 798 st, 618 st, 603 st, 588 st, 573 st, 549 m. — IR (Cyclopantan): $\tilde{\nu}$ = 2053 cm⁻¹ sst, 2016 sst, 2004 sst, 1986 sst, 1966 sst br, 1947 st, 1929 Sch [$\nu(\text{CO})_{\text{term}}$]. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.28 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.30 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.26 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 1.35 [d, $^2J_{\text{PH}}$ = 18.8 Hz, 1H, PCHC(O)], 2.50 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 2.9 Hz, 1H, CHSi_2). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 1.45 [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.55 [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 9.2 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 53.0 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 40.1 Hz, CHSi_2), 98.8 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 215.8 [s, $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$], 216.9 [s, $\text{Fe}(\text{CO})_2$], 275.4 [s, FeCO(O)acyl]. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 213.0 s. — MS/EI: m/z (%) = 730 (12) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 702 (51)

[M⁺ – 2CO], 674 (23) [M⁺ – 3CO], 590 (42) [M⁺ – 6CO], 562 (41) [M⁺ – 7CO], 543 (15) [M⁺ – 8CO], 506 (100) [M⁺ – 9CO], 191 (13) [C₅Me₅Fe⁺], 73 (26) [Si(CH₃)₃][‡].

C₂₇H₃₅Fe₃O₉PSi₂ (758.3) Ber. C 49.78 H 7.31 Fe 11.57
Gef. C 49.32 H 7.42 Fe 11.41

Röntgenstrukturanalyse von 5²¹⁾: C₂₀H₃₅FeO₂PSeSi₂, Siemens R 3 m/V-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator, Kristalldimensionen 0.2 × 0.6 × 1.1 mm, Zelldimensionen aus den Diffraktometerwinkel von 39 Reflexen (15 ≤ 2Θ ≤ 29°): a = 9.3452(16), b = 12.962(2), c = 21.279(4) Å, V = 2579.0(8) Å³, Z = 4, D_{ber} = 1.364 g cm⁻³, μ = 2.02 mm⁻¹, orthorhombisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁, ω-scan, 2844 unabhängige Intensitäten (2Θ_{max} = 52°), davon 2036 beobachtet [F_o ≥ 5σ(F_o)], Strukturlösung mit Patterson-Methode und Verfeinerung mit SHELXTL PLUS (1990): Alle Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, Wasserstoff-Atome an den berechneten Positionen mit U_{eq} = 0.08, 227 Parameter, absolute Konfigurationsbestimmungen über η-Verfeinerung nicht eindeutig [η = 0.32(10)], R = 0.081, maximale/minimale Restelektronendichte 0.62/–1.01 eÅ⁻³.

Röntgenstrukturanalyse von 7²¹⁾: C₂₇H₃₅Fe₃O₉PSi₂, Kristalldimensionen 0.15 × 0.25 × 0.6 mm, Zelldimensionen aus den Diffraktometerwinkel von 16 Reflexen (18 ≤ 2Θ ≤ 29°): a = 36.597(6), b = 9.206(2), c = 19.657(3) Å, β = 92.240(13)°, V = 6902(2) Å³, Z = 8, D_{ber} = 1.459 g cm⁻³, μ = 1.40 mm⁻¹, monoklin, Raumgruppe C2/c, ω-scan, Datensammlung von 5429 unabhängigen Intensitäten (2Θ_{max} = 48°), davon 3665 beobachtet [F_o ≥ 4.0σ(F_o)], Strukturlösung mit Patterson-Methode, Verfeinerung mit SHELXTL PLUS (1990): Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, Wasserstoff-Atome an berechneten Positionen mit U_{eq} = 0.08, 383 Parameter, R = 0.040, R_w = 0.063 mit w⁻¹ = σ²(F) + 0.0068 F², maximale/minimale Restelektronendichte 0.25/–0.29 eÅ⁻³.

CAS-Registry-Nummern

1: 121868-64-2 / 2: 121958-24-5 / 3: 130420-08-5 / 4: 131237-04-2 / 5: 131237-05-3 / 6: 131250-03-8 / 7: 131237-06-4 / Fe₂(CO)₉: 15321-51-4

¹⁾ XIV. Mitteilung: L. Weber, T. Matzke, R. Boese, *Chem. Ber.* **123** (1990) 739.

²⁾ Röntgenstrukturanalyse.

³⁾ L. Weber, E. Lücke, R. Boese, *Chem. Ber.* **123** (1990) 23.

- L. Weber, U. Nolte, H.-G. Stammel, B. Neumann
- ⁴⁾ L. Weber, E. Lücke, A. Müller, H. Bögge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **583** (1990) 91.
- ⁵⁾ D. Gudat, E. Niecke, A. M. Arif, A. H. Cowley, S. Quashie, *Organometallics* **5** (1986) 593.
- ⁶⁾ M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **24** (1970) 211.
- ⁷⁾ A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Lasch, N.-C. Stewart, A. L. Stuart, D. L. Atwood, W. E. Hunter, H.-M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7015.
- ⁸⁾ D. W. Allen, N. A. Bell, L. A. March, I. W. Nowell, *Polyhedron* **5** (1990) 681.
- ⁹⁾ η²-gebundene P=Se-Einheiten liegen z. B. in Os(η²-PHSe)-(CO)₃(PPh₃)₂ vor: D. S. Bohle, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, P. Schwerdtfeger, *Organometallics* **9** (1990) 2068; in (PPh₃)₂Pt{η²-SeP(=NiBu)[N(tBu)(SiMe₃)₂]}; O. J. Scherer, H. Jungmann, C. Krüger, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2382; in [Ph₂PCH₂CH₂PPh₂]Ni{η²-SeP(=NSiMe₃)₂[NSiMe₃]₂}; O. J. Scherer, R. Walter, P. Bell, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1885.
- ¹⁰⁾ H. H. Karsch, H. U. Reisacher, B. Huber, G. Müller, *New J. Chem.* **13** (1989) 319.
- ¹¹⁾ K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucionek, J. Zsolnai, *Angew. Chem.* **96** (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 739.
- ¹²⁾ A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, S. 133, W. de Gruyter, Berlin – New York 1985.
- ¹³⁾ G. N. Mott, R. Granby, S. A. Mac Laughlin, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Organometallics* **2** (1983) 189.
- ¹⁴⁾ Y.-F. Yu, J. Gallucci, A. Wojciech, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4826.
- ¹⁵⁾ M. A. Mahmoudi, J. C. Lamiot, F. Baert, L. A. Maciejewski, J. S. Brocard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1051.
- ^{16a)} L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *New J. Chem.* **13** (1989) 303. – ^{16b)} R. Lal De, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 273. – ^{16c)} A. M. Arif, A. H. Cowley, M. Pakulsky, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2553. – ^{16d)} G. Huttner, G. Mohr, G. Friedrich, H. G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **160** (1978) 59. – ^{16e)} G. D. Williams, G. J. Geoffroy, R. R. Whittle, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 729.
- ¹⁷⁾ R. E. Ginsburg, R. K. Rothrock, R. G. Fink, J. P. Collman, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6550.
- ^{18a)} R. B. King, F.-J. Wu, N. D. Sadanani, E. M. Holt, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4449. – ^{18b)} R. B. King, F.-J. Wu, E. M. Holt, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7764.
- ¹⁹⁾ F. Calderazzo, *Angew. Chem.* **89** (1977) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 299.
- ²⁰⁾ G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, 3. Aufl., S. 1827, F. Enke, Stuttgart 1981.
- ²¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54974, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[345/90]