

Addition anorganischer und organischer Nucleophile an den Vinyliden-Liganden des Clusters $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}=\text{CH}_2)$

Thomas Albiez, Daniel Heineke und Heinrich Vahrenkamp*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

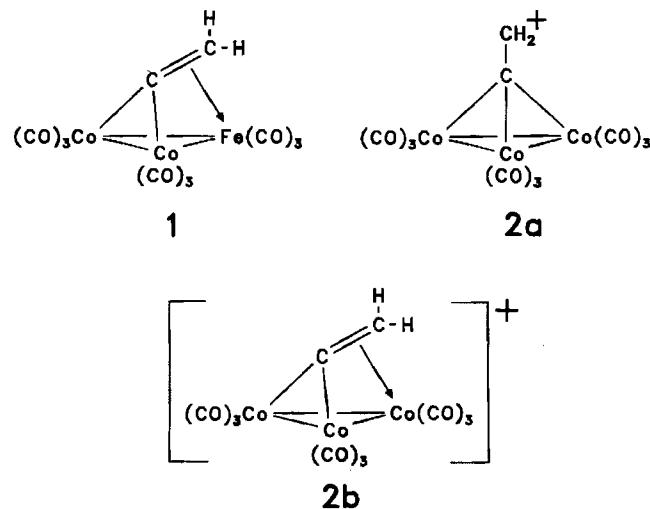
Eingegangen am 25. Oktober 1990

Key Words: Iron complexes / Cobalt complexes / Clusters / Vinylidene ligand / Carbon–carbon coupling

Addition of Inorganic and Organic Nucleophiles to the Vinylidene Ligand of the Cluster $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}=\text{CH}_2)$

The $\text{C}=\text{CH}_2$ ligand of the cluster $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}=\text{CH}_2)$ (**1**) is electrophilic at the terminal C atom. Soft inorganic nucleophiles [$\text{Nu} = \text{PR}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, CN^- , SCN^-] are added to form the zwitterionic complexes $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}=\text{CH}_2\text{-Nu})$ (**4**, **7**, **8**), as proved by the structure determination of $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}=\text{CH}_2\text{-PMes}_3)$ (**4a**). The products are of low thermal stability. Upon heating, the PR_3 derivatives rearrange to the CO substitution products $\text{FeCo}_2(\text{CO})_8(\text{PR}_3)(\mu_3\text{-C}=\text{CH}_2)$ (**5**, **6**). C–C coupling is achieved by addition of malonic ester anion derivatives $[\text{X}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}]^-$ ($\text{X} = \text{MeO}_2\text{C}$, CN , Br). The anionic addition product for $\text{X} = \text{MeO}_2\text{C}$ (**10a**) can be protonated to form $\text{HFeCo}_2(\text{CO})_9[\mu_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOMe})_2]$ (**11**) which liberates H_2 upon warming resulting in $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9[\mu_3\text{-C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{COOMe})_2]$ (**12**). Thus, a substitution of a vinylidene H atom has been performed by an HX addition/ H_2 elimination sequence. Phosphorus ylides $\text{R}_3\text{P}=\text{CHX}$ [$\text{X} = \text{H}$, SiMe_3 , Cl , CHO , $\text{C}(\text{O})\text{Ph}$, COOR] are also added with C–C coupling to yield the complexes $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}=\text{CH}_2\text{-CHX}-\text{PR}_3)$ (**15**, **16**). The structure determination of the compound with $\text{X} = \text{EtO}_2\text{C}$ and $\text{R} = \text{Ph}$ (**16c**) proves that these complexes differ from the complexes **4** just by insertion of one methylene unit.

Für die Anbindung einer C_2H_n -Einheit an einen Cluster wie an eine Metallocerfläche gibt es im wesentlichen drei Bindungsmodi: Alkin ($\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH}$), Vinyliden ($\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}=\text{CH}_2$) und Alkylidin ($\mu_3\text{-C-CH}_3$). Diese drei Modi sind durch chemische Reaktionen ineinander überführbar^{1–3}. Der Vinyliden-Typ stellt geometrisch und bindungsmäßig das Mittelglied der drei Typen dar, indem er eine zur M_3 -Ebene halb ausgerichtete C–C-Bindungsachse zeigt und indem sein äußeres C-Atom nur noch schwach mit einem Metallatom verknüpft ist. Wegen der Mittelstellung und wegen der strukturellen Besonderheit liegt es deshalb nahe, für die Vinyliden-Einheit auch ein neuartiges Reaktionsverhalten zu erwarten, sowohl an dem dreifach metallkoordinierten C-Atom als auch an der exponierten CH_2 -Gruppe.



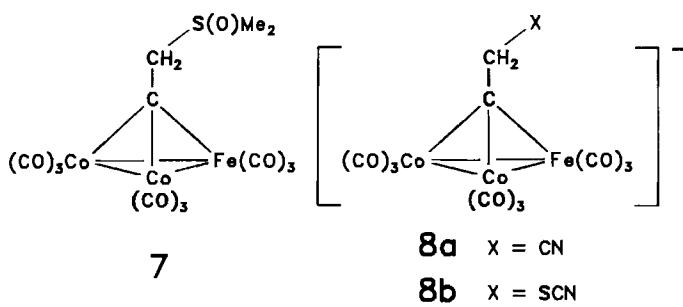
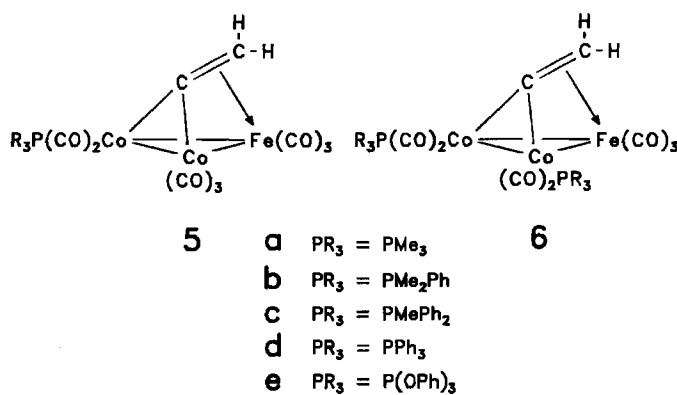
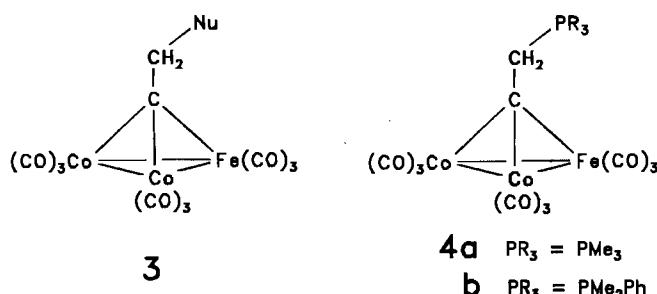
Die synthetische Chemie metallorganischer Vinyliden-Komplexe mit ein oder zwei Metallatomen ist gut erschlossen⁴. Dies gilt auch für Reaktionen des Vinyliden-Liganden in solchen Komplexen. Für Dreikerncluster mit Vinyliden-Liganden war zu Beginn unserer Untersuchungen noch keine Reaktion beschrieben⁴. Dies liegt z. T. daran, daß die $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}=\text{CHR}$ -verbrückten Cluster, speziell **1**, noch nicht gut zugänglich waren⁵. Wir fanden einen bequemen Syntheseweg für **1**³, der die hier beschriebenen Untersuchungen ermöglichte.

Unseren Versuchen lag die Feststellung zugrunde, daß **1** isoelektronisch mit dem von Seydel beschriebenen Carbokation **2**⁶ ist. Für diese ungewöhnlich stabile Verbindung wurde zunächst die Struktur **2a** vorgeschlagen, später aber die Struktur **2b** plausibel gemacht⁷, die vollkommen der von **1** entspricht. **2** hat die typische Reaktivität stabiler Carbokationen, d. h. es addiert bereitwillig alle Arten von Nucleophilen⁸, wobei es in μ_3 -Alkylidin-verbrückte Tricobalt-Cluster übergeht. Eine entsprechende Reaktionsbereitschaft von **1** gegenüber Nucleophilen war, wenn auch abgeschwächt mangels positiver Ladung, zu erwarten. Wir berichten hier über diesbezügliche Untersuchungen, von denen einige schon kurz mitgeteilt wurden⁸.

Reaktionen mit Hauptgruppenelement-Donoren

Bei Addition von neutralen Nucleophilen an die Ausgangsverbindung **1** ist unter Aufrichtung der C–C-Achse mit der Bildung von Produkten des allgemeinen Typs **3** zu rechnen. Die Elektronenabzählregeln verlangen, daß in diesen Produkten auf dem Nucleophil eine positive und im Metallatomgerüst eine negative Ladung formuliert werden

muß, wodurch die Substanzen zwitterionisch und daher sehr polar sein sollten.



Diese Annahmen wurden bei vorsichtigen Umsetzungen mit Organophosphanen bestätigt. Aus **1** und PMe_3 , PMe_2Ph und PMePh_2 entstanden unterhalb von Raumtemperatur die Addukte **4a–c**, deren Polarität sich an ihrer geringen Löslichkeit in unpolaren Solventien zeigt. Mit zunehmender Raumerfüllung des Phosphan-Liganden werden die Komplexe **4** zunehmend instabiler, was auch die von **4a** nach **4c** abnehmenden Ausbeuten erklärt. Primäre Umwandlungsprodukte von **4a–c** sind die Komplexe **5a–c**, die CO-Substitutionsprodukte von **1**. Je höher die Temperaturen bei den Umsetzungen von **1** mit PR_3 waren, desto höher waren auch die Ausbeuten an **5**. Mit PPh_3 und P(OPh)_3 ließen sich keine Addukte der Zusammensetzung **1** erhalten; es fielen nur die Substitutionsprodukte **5d** und **e** an. Die Komplexe **5** wiederum wurden bei ihrer Darstellung von den entsprechenden disubstituierten Komplexen **6a–e** begleitet. Analog zu unseren vorherigen Erfahrungen⁹ ließen sich die Ver-

bindungen **6** auch bei Erhöhung der Phosphan-Konzentration nicht zu den alleinigen Reaktionsprodukten machen, sondern fielen stets zusammen mit **5** an.

Außer den Organophosphanen waren nur wenige Nucleophile für eine Adduktbildung mit **1** geeignet. Triethylamin, Triphenylamin, Dimethylsulfid und Thiophenol reagierten bei tiefen Temperaturen nicht und bei höheren Temperaturen unter Zersetzung mit **1**. Nur mit DMSO ließ sich in geringer Ausbeute ein Produkt erhalten, das spektroskopisch als **7** identifiziert wurde. Nicht wesentlich besser waren die Ergebnisse mit anionischen Nucleophilen. Iodid reagierte nicht, Methanolat zerstörte den Ausgangscluster. Stöchiometrische Umsetzungen von **1** in Ethanol mit NaCN und NH_4SCN führten aber zu Produkten, deren IR-Spektren das vollständige Verschwinden von **1** und die Bildung von Verbindungen anzeigen, die wir als **8a** und **b** formulieren. Rein isolieren ließen sich diese ionischen Addukte nicht, analog zu den Erfahrungen von Werner et al.¹⁰ bei der Adduktbildung aus $[\text{CpRh}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4]^{2+}$ mit KSCN .

Die Produktidentifizierung der neuen Komplexe erfolgte für **4a** durch Strukturanalyse (s. u.), für **4a** und **b** zudem durch FD-Massenspektren und für alle anderen Komplexe durch Spektrenvergleich mit Analogverbindungen; Tab. 1 gibt die Werte dazu. Auffällig ist für die Komplexe **4** die hohe Kopplungskonstante $J(\text{P},\text{H})$ für die Vinylidens- CH_2 -Gruppe, die die C–P-Verknüpfung beweist. Die Anhäufung negativer Ladung im Metallatomgerüst der Cluster **4**, **7** und **8** zeigt sich an der deutlichen Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Wellenzahlen zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zu denen von **1**³. In den Komplexen **5** sind die H-Atome des Vinylidens-Liganden nicht mehr äquivalent, erkennbar an ihrem AB-Muster im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Dies erlaubt die Festlegung des PR_3 -Liganden am Cobalt-Atom in Übereinstimmung mit vorherigen Erfahrungen⁹. Analog dazu erscheinen in den doppelt Cobalt-substituierten Clustern **6** die Vinylidens- CH_2 -Signale wieder als Singulette. Die allgemeine Absenkung der $\nu(\text{CO})$ -Wellenzahlen in der Reihe **1** > **5** > **6** ent-

Tab. 1. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Cluster **4–8**^{a)}

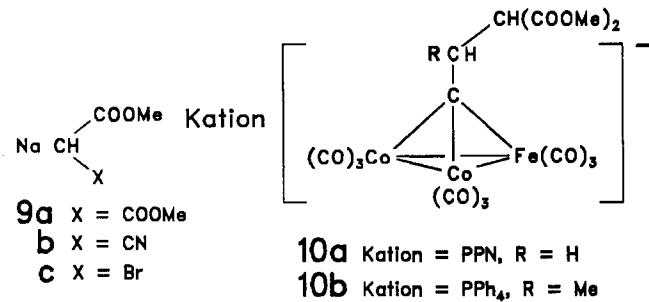
Nr.	$\nu(\text{CO})$	$\delta/J(\text{CH}_2)$	$\delta/J(\text{Nu})$
4a	2065s 2010Sch 1990st 1925s 1890s	4.85/13.6	1.91/12.6(PMe_3)
4b	2060m 2050Sch 2003st 1990Sch 1925s 1890s	5.26/14.4	2.25/13.3(PMe_2Ph)
4c	2060m 2050Sch 1998st 1990Sch 1930s 1890s	5.63/15.0	2.57/14.0(PMePh_2)
5a	2075m 2035sst 1995st 1985m 1974m 1968m	4.12; 4.20/4.0	1.53/10.0(PMe_3)
5b	2077m 2035sst 2020sst 1995st 1975m	4.49; 4.57/4.4	1.68/8.9(PMe_2Ph)
5c	2077m 2035sst 2022sst 1995st 1976m 1962Sch	4.38; 4.48/5.4	2.10/8.0(PMe_2Ph)
5d	2080st 2038sst 2020sst 2010st 1980s 1965s	6.77; 6.87/5.4	7.5/M(PPh_3)
5e	2085st 2040sst 2030sst 1990st 1970m 1960m	3.81; 3.91/6.0	7.3/M(P(OPh)_3)
6a	2045s 2030s 1990sst 1980st 1960m 1940s	4.10	1.48/9.0(PMe_3)
6b	2050m 2030s 1991sst 1970st 1959m 1942m	3.98	1.77/8.4(PMe_2Ph)
6c	2050st 2035m 1990sst 1985st 1971st 1945s	4.05	1.97/8.0(PMe_2Ph)
6d	2051st 2032s 1998sst 1978st 1970m 1955s	3.42	7.5/M(PPh_3)
6e	2068st 2025sst 2015st 1990sst 1975m 1960m	3.90	7.2/M(P(OPh)_3)
7	2060s 2015Sch 1975st 1890m		
8a ^{b)}	1985st 1965Sch 1855ss	2.20	2.53(SMe_2)
8b ^{c)}	2055s 2000Sch 1988st 1958Sch 1890s		

^{a)} IR von **4**, **7** und **8** in CHCl_3 (breite Banden), von **5** und **6** in C_6H_{12} ; ^{b)} $^1\text{H-NMR}$ -Daten in CDCl_3 . — ^{b)} $\nu(\text{CN}) = 2256 \text{ m}$. — ^{c)} $\nu(\text{CN}) = 2105 \text{ m}$.

spricht dem zunehmenden Elektronenreichtum durch die Phosphan-Liganden.

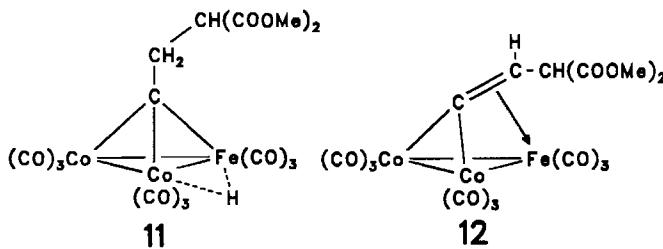
Einbau von Malonsäure-Derivaten

Aus den im Vorhergehenden beschriebenen Additionsreaktionen schlossen wir, daß weiche Basen für **1** die geeigneten Reaktionspartner zur Adduktbildung sind. Es lag deshalb nahe, mit Kohlenstoff-Nucleophilen nach C–C-Verknüpfungen am Vinyliden-Liganden zu suchen. Die ersten Versuche dazu führten wir mit den Natrium-Salzen **9a–c** der CH-aciden Malonester-Derivate durch.



Nach dem Zusammengießen von **1** mit **9a, b** oder **c** in Ether zeigten die IR-Spektren durch deutliche Tiefverschiebung der Banden und ein charakteristisches Bandenmuster (vgl. **10a** und **b** in Tab. 2) die Bildung der anionischen Addukte an. Die im folgenden beschriebene Aufarbeitung bzw. Weiterreaktion gelang jedoch nur für das Addukt mit $\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$. Es ließ sich in Form des Natrium-Salzes als rotes Öl isolieren und durch Umsalzen mit PPNCl als analysenreines PPN-Salz **10a** erhalten. Um ein weiteres Beispiel für diesen Typ von Adduktbildung in die Hand zu bekommen, wurde der zu **1** homologe Cluster $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}=\text{CHMe})^3$ mit **9a** umgesetzt. Isolierung des Natrium-Salzes und Umsalzen mit Ph_3PBr ergaben daraus das Produkt **10b**. Die Komplexe **10** entsprechen in ihrer ionischen Natur und in ihren IR-Daten den nicht rein erhältlichen Komplexen **8**.

Der Cluster **10a** konnte durch Ansäuern mit H_3PO_4 in den neutralen Hydrido-Metallcluster **11** übergeführt werden. Die Bildung von **11** entspricht formal einer Addition des Malonsäureesters an **1**. **11** ist thermisch nicht belastbar, in Analogie zu anderen Clustern des $\text{HM}_3(\mu_3\text{-Alkylidin})$ -Typs²⁾. Es spaltete beim Erwärmen in Lösung Wasserstoff ab, wobei in Form von **12** erneut ein Vinyliden-verbrückter Cluster entstand. **12** läßt sich seinerseits auf **1** zurückführen im Sinne der Substitution eines Vinyliden-H-Atoms durch das Malonester-Anion.



Mit der Bildung der Produkte **10–12** deutete sich ein Weg zu einer organischen Synthese in der Ligandsphäre des Clusters **1** an. Um diesen Weg zu vervollständigen, wurden Versuche unternommen, das organische Produkt vom Cluster abzuspalten. Entsprechende vorsichtige Ablösungsversuche mit Sauerstoff, Brom oder Cer(IV)-nitrat führten aber nicht zum Ziel.

Die Spektren der Malonester-Addukte sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die langwellige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden von **10a** und **b** wird in **11** und **12** wieder rückgängig gemacht. Neben den $\nu(\text{CO})$ -Banden der CO-Liganden zeigen alle vier Komplexe auch um $\tilde{\nu} = 1750 \text{ cm}^{-1}$ die CO-Absorptionen der Ester-Funktionen. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind die CH_2 - und CH -Multiplets von **10a, b** und **11** nicht nach erster Ordnung zu interpretieren, von der Intensität her jedoch konform mit den angegebenen Konstitutionen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Endprodukts **12** ist aber wieder einfach und eindeutig.

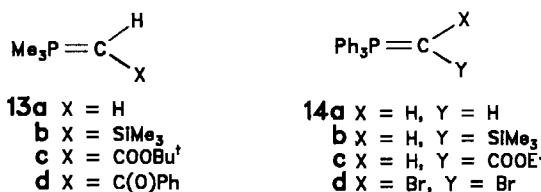
Tab. 2. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Cluster **10–12**^{a)}

Nr.	$\nu(\text{CO})$				δ/J
10a	2060m 1915m	1997st	1985st,br	3.80/M(CH_2CH)	3.72/S(OMe)
10b	2050s 1965Sch	1985st 1905s,br	1970sst	4.50/M(CH) 3.95/6.0(CH)	3.70/S(OMe) 1.50/7.0(Me)
11	2103s	2060sst	2040st 2020s	3.90/M(CH_2CH) -9.21/S(H)	3.81/S(OMe)
12	2100s 2040sst	2060st 1979s	2050sst 1970s	4.40/6.0(CH) 3.72/S(OMe)	3.95/6.0(CH)

^{a)} IR von **10a** in CHCl_3 , von **10b** in THF, von **11** und **12** in Hexan; $^1\text{H-NMR}$ -Daten in CD_2Cl_2 .

Addukte mit Phosphoryliiden

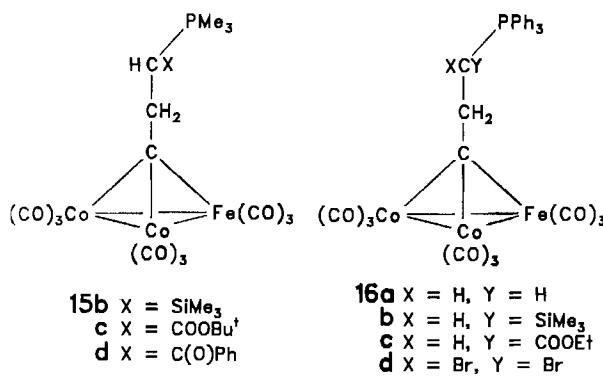
Die Phosphorylide sind weiche Basen und sehr gute Nucleophile. Sie schienen daher als Reagenzien zur Addition an die CH_2 -Gruppe von **1** geeignet. Ihre Eignung als Liganden in der Komplexchemie ist durch viele Beispiele belegt¹⁰⁾, aber bis jetzt scheinen noch keine Reaktionen beschrieben zu sein, bei denen sie durch Kombination mit einem neutralen Reaktionspartner C–C-Verknüpfungen bewirken¹²⁾. Dies ist bei den Additionen an **1** der Fall, die im folgenden für die acht Ylide **13** und **14** beschrieben werden, von denen **13a, b** sowie **14a, b** salzfrei eingesetzt und **13c, d** sowie **14c, d** in situ hergestellt und umgesetzt wurden.



13a, der Grundkörper der Methylenphosphorane, war zu reaktiv für **1**. Auch bei tiefer Temperatur lieferte es in schneller Reaktion Produkte, bei denen die NMR-Daten der

Reaktionslösungen nicht mit einer Addition an der CCH_2 -Einheit vereinbar waren. Bei -20°C in Ether setzte sich bei einer 1:1-Stöchiometrie nur die Hälfte von **1** um, während alles **13a** verbraucht wurde. Dies lässt darauf schließen, daß in Analogie zu den Beobachtungen von Malisch¹³⁾ das Ylid an einem Carbonyl-Liganden angreift und dann von einem zweiten Ylid-Molekül deprotoniert wird. Hierbei würde ein Produkt $[\text{PMe}_3][\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{FeCo}_2(\text{CO})_8(\text{CCH}_2)]$ entstehen. Die langwellige Bandenlage im IR-Spektrum des gebildeten roten Pulvers [(in THF) : $\tilde{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ s, 1960 Sch, 1955 sst, 1945 sst, 1915 st] ist in diesem Sinne zu interpretieren. Die sehr zersetzbliche Substanz war aber weder in spektroskopischer noch analytischer Reinheit zu erhalten.

Die Ylide **13b, c** und **d** setzten sich aber mit **1** in dem gewünschten Sinne um und lieferten die Addukte **15b–d**. **15b** und **c** wurden analytisch, **15d** nur spektroskopisch rein erhalten. Die als braune bis rote Pulver anfallenden Substanzen zersetzen sich langsam in Lösung und sind bei Raumtemperatur nicht lange lagerfähig. Wie die Cluster **4** sind sie mit positiver Ladung am Phosphor-Atom und negativer Ladung im Metallgerüst zu formulieren und dementsprechend polar.



Das Methylenphosphoran **14a** reagierte mit **1** im Gegensatz zu **13a** zwar im erwünschten Sinne, erkenntlich an den Spektren (s. u.), aber das Produkt **16a** war nur durch direkte Ausfällung zugänglich und zersetzte sich schnell beim Wiederauflösen, z. B. zur Reinigung oder zur Spektrenaufnahme. Leichter zu erhalten und zu reinigen waren wieder die mit **14b** und **c** gebildeten Addukte **16b** und **c**, die analog zu **15b** und **c** sind und sich ähnlich verhalten. In der Absicht, noch weitere Substituenten am Methylen-C-Atom einzusetzen, wurde das Ylid **14d** verwendet. Sein Addukt **16d** war aber wieder so labil, daß es nur spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Insgesamt ergibt sich damit, daß nur die durch Delokalisation stabilisierten Ylide **13c** und **14c** sowie die Silylylide **13b** und **14b** gut handhabbare Addukte lieferten.

Die Konstitutionsabsicherung der Addukte beruht auf der Strukturanalyse von **16c**. Unter den Bedingungen der EI-Massenspektrometrie fragmentierten **15c**, **15d** und **16c** hauptsächlich in die beiden Komponenten Ylid und **1**. Die Verwandtschaft der Ylid-Addukte untereinander wird durch die IR-Spektren (Tab. 3) belegt, deren breite Absorptionen denen der PR_3 -Addukte **4** ähneln. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten

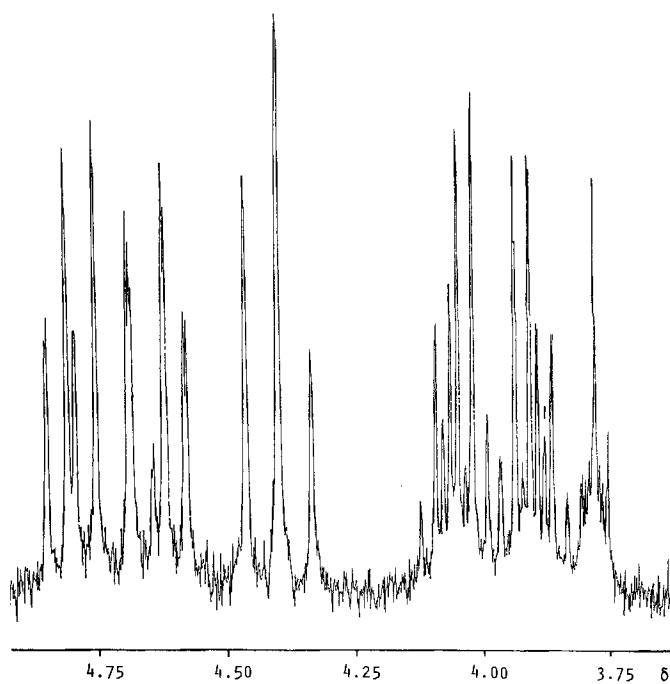
(Tab. 4) sind wenig aussagekräftig bezüglich der zentralen CH_2-CHX -Einheiten. Mit Ausnahme von **16d** treten stets viellinige Multipletts auf, für die Abb. 1 ein Beispiel gibt. Ursache dafür scheinen die geringe chemische Verschiebung zwischen den CH_2 - und CH -Protonen, die Kopplung mit dem Phosphor-Atom und die Chiralität des vormals ylidischen C-Atoms zu sein. Information über die Zusammensetzung und Reinheit der Verbindungen ist aber aus den

Tab. 3. IR-Daten (CH_2Cl_2) der Ylid-Addukte

	15b	2070m	2012sst	1995sst	1985sst	1975Sch	1915s	1880s
15c	2065m	2012sst	1995sst	1985sst	1915s			
15d	2062m	2010sst	1995Sch	1990Sch	1985sst	1916s		
16a	2060m	2010sst	1990Sch	1980st	1880s			
16b	2060m	1998sst	1985sst	1975Sch	1925m	1890m		
16c	2065m	2010sst	1995sst	1985sst	1975Sch	1915s		
16d	2065m	2010sst	1995sst	1985sst	1914s			

Tab. 4. NMR-Daten (CDCl_3) der Ylid-Addukte

Nr.	$\delta(\text{CH}_2\text{CH})$	$\delta/\text{J}(\text{PR}_3)$	$\delta(\text{X})$
15b	3.92 - 4.43	1.91/12.9	0.35
15c	4.10 - 4.53	1.98/14.0	1.57
15d	3.30 - 4.04	1.55/13.3	7.3 - 8.1
16a	1.55 - 2.07	7.3 - 7.5	-
16b	3.04 - 4.74	7.4 - 7.8	0.12
16c	4.05 - 4.83	7.7 - 8.0	0.96/7.2(T, CH_3) 3.91/7.2(Q, OCH_3) 4.02/7.2(Q, OCH_3)
16d	3.70	7.3 - 8.0	-

Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **16c** bei 250 MHz. (in CD_2Cl_2 , Bereich $\delta = 2.5 - 5.0$ bezügl. int. TMS)

relativen Signalintensitäten und den einfachen Signalen der PR_3 -Gruppen und X-Substituenten zu erhalten.

Einige weitere Versuche zur Bildung von Ylid-Addukten blieben ohne Erfolg. So ließ sich die Neigung von **13a** und **14a** zur Bildung stabiler Addukte nicht steigern, indem man den Cluster **1** mit Phosphan- oder Phosphit-Liganden substituierte. Auch gelang es nicht, die Schwefelylide $\text{Me}_2\text{S}=\text{CH}_2$, $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$ oder das Pyridin-Ylid $\text{pH}_2\text{C}=\text{C}_5\text{H}_4\text{NMe}$ zu addieren. Und auch Versuche, den organischen Liganden aus **16c** mit Sauerstoff oder Brom abzuspalten, führten nicht zu identifizierbaren Produkten.

Strukturanalysen

Die wichtigen Strukturtypen **4** und **15/16** wurden durch Strukturanalysen von **4a** und **16c** abgesichert. Abb. 2 und 3 zeigen die beiden sehr ähnlichen Molekülformen, in Tab. 5 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel einander gegenübergestellt.

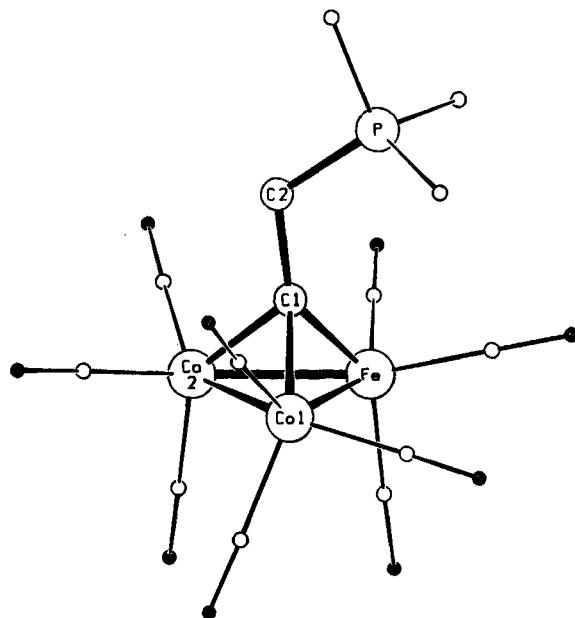


Abb. 2. Schematische Molekülstruktur von **4a**

Tab. 5. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^\circ$] in **4a** und **16c**

	4a	16c
Fe-Co1	250.9(1)	249.1(4)
Fe-Co2	251.7(2)	249.2(4)
Co1-Co2	248.4(2)	251.1(4)
Fe-C1	188.0(6)	192(2)
Co1-C1	192.0(6)	190(2)
Co2-C1	195.9(7)	187(2)
C1-C2	153.0(8)	155(2)
C2-C3	-	157(2)
C2/C3-P	178.3(7)	183(2)
P-C(R)	$179.1 \pm 0.3(8)$	$179 \pm 1(1)$
C1-C2-C3	-	113(1)
C-C-P	118.3(5)	107(1)

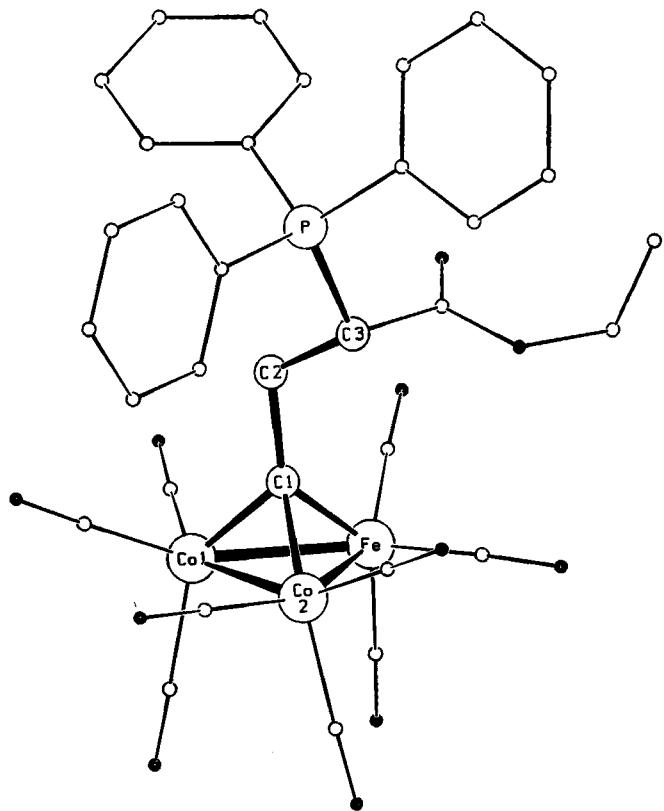


Abb. 3. Schematische Molekülstruktur von **16c**

Die wichtigste Aussage zu den Strukturen ist, daß in beiden Fällen der vormalige Vinyliden-Ligand zum Alkylidin-Liganden aufgerichtet ist. Das entstandene $\text{FeCo}_2\text{C}_1\text{C}_2$ -Gefürt ist vollkommen analog und praktisch deckungsgleich zu dem in $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{C}-\text{CH}_3)^{13}$. Nicht nur entsprechen alle Bindungsabstände darin einander, sondern es ist auch die Neigung der C1-C2-Achse gegen die FeCo_2 -Ebene (82° in **4a**, 83° in **16c**) so, daß man von einer praktisch senkrechten Anordnung sprechen kann. Der Vinyliden C-C-Abstand (ca. 135 pm) ist auf den aliphatischen C-C-Abstand aufgeweitet, und das C2-Atom ist normal tetraedrisch koordiniert, wie die Winkel C1-C2-P bzw. C1-C2-C3 belegen.

Die Umgebung der Phosphor-Atome in beiden Komplexen ist tetraedrisch mit je vier etwa gleichlangen P-C-Abständen. Das heißt, daß auch die vormalige P-C-Doppelbindung in **16c** (ca. 170 pm) auf Einfachbindungsgröße aufgeweitet ist. Dementsprechend hat auch die durch die Addition entstandene Bindung C2-C3 in **16c** Einfachbindungsgröße. Alle Strukturdaten sind damit mit der Formulierung der Komplexe als Zwitterionen mit Phosphonium- und Metallat-Baueinheiten vereinbar.

Diskussion

Die Bildung der Addukte aus **1** und den verwendeten weichen Basen reiht sich ein in die Chemie metallorganischer Komplexe mit elektrophilen Carben-¹⁴, Olefin-¹⁵, Acetylid-¹⁶ und Vinyliden/Allenyliden-⁴-Liganden. C-C-Verknüpfungen, ausgehend von zwei olefinischen Zentren sind in

dieser Chemie jedoch selten und wurden z. B. mit Phosphorylidien bisher nur für kationische Komplexe wie $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ verwirklicht¹⁷. Die Bildung der Ylid-Addukte, im einfachsten Fall von **16a**, ist unseres Wissens das erste Beispiel einer aliphatischen C–C-Verknüpfung durch Lewis-Säure Base-Kombination zweier neutraler Ausgangsverbindungen. Am nächsten kommt ihr die Primäraddition von Yliden an elektrophile Methylen-Gruppen in Michael-Systemen, deren Produkte jedoch nicht isolierbar sind und durch Umlagerung weiterreagieren.

Die elektrophile CH_2 -Gruppe in **1** lässt sich gemäß dem Bezug auf **2a/2b** auf das Carbokation CH_3^+ zurückführen, die nucleophile CH_2 -Gruppe von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ über die Formulierung $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ auf das Carbanion CH_3^- . Isoelektronischer Ersatz führt von CH_3^+ zu BH_3 und von CH_3^- zu NH_3 . Die Additionsreaktion zu **16a** entspricht damit der Wurtz-Synthese von C_2H_6 oder der Lewis-Säure Base-Kombination zu $\text{H}_3\text{B} - \text{NH}_3$. Damit hat die Anbindung an anorganische Partner (PR_3 bzw. den FeCo_2 -Cluster) die Realisierung der CH_2 -Gruppen in den neutralen Verbindungen **1** und **14a** als Lewis-Säuren und -Basen ermöglicht. Die Kombination der Neutralspezies Ylid und Cluster zu den Addukten wird mit einer Ladungstrennung erkauft. Diese zeigt sich in der geringen Löslichkeit der Addukte in unpolaren Lösungsmitteln, und sie ist vereinbar mit den Molekülstrukturen. Sie scheint auch ein Grund für die Zersetzung der Komplexe zu sein. So ist bei den Ylid-Derivaten die Stabilitätsabfolge z. B. **14a** < **14d** < **14b** < **14c**. Diese entspricht dem Ausmaß der Ladungsanhäufung am ylidischen C-Atom, die durch Delokalisation in **14c** am meisten abgeschwächt wird. Bei den PR_3 -Addukten deuten die Stabilitätsabfolge **4c** < **4b** < **4a** und die Unzugänglichkeit des PPh_3 -Addukts auf sterische Behinderung durch die Phosphor-Substituenten hin.

Bei formalistischer Betrachtungsweise lassen sich alle Addukte auch als Derivate eines Clusters $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$ auffassen, dem zu einer geschlossenen Elektronenschale noch ein Zweielektronenligand fehlt. Als CO-Addukte eines sol-

chen Clusters lassen sich z.B. die $\text{M}_3(\text{CO})_9$ -Ketenyldien-Komplexe¹⁸ auffassen, während wir ein PR_3 -Addukt in Form der Verbindung $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{C} \cdot \text{PPh}_3)$ erhalten¹⁹. Nach einer solchen Betrachtungsweise wäre **4** ein Phosphorylid-Komplex von $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9\text{C}$ und analog **15/16** ein Carben-(Phosphonioethyleniden-)Komplex. Dies macht auf eine homologe Reihe von Komplexen aufmerksam, die in Form der Verbindungen **17**²⁰, **4a** und **16a** hier noch einmal zusammengestellt werden soll. In dieser Reihe nimmt der Abstand der positiven und negativen Ladung im zwitterionischen Komplex zu, entsprechend einer zunehmenden Polarität der Substanzen [$\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{C} \cdot \text{PPh}_3$ kann hier anstelle des ionischen **17** eingesetzt werden]. Dies ist ein schönes Beispiel der Anpassungsfähigkeit von $\text{M}_3(\text{CO})_9$ -Einheiten an wechselnde elektronische Situationen. Gleichzeitig ist es ein Analogiefall für das Wachsen einer Kohlenwasserstoff-Kette auf der Oberfläche eines metallischen Katalysators.

Diese Arbeit wurde von der *Volkswagen-Stiftung* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. *W. Deck* für NMR- und Herrn Dr. *H. Bantel* für die Aufnahme von Massenspektren.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben²¹. Die Phosphan-Reagenzien waren käuflich erworben. Die salzfrei eingesetzten Ylide $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ²², $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ²³, $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$ ²² und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$ ²⁴ wurden nach den genannten Vorschriften hergestellt. Alle neuen Komplexe sind in Tab. 7 charakterisiert.

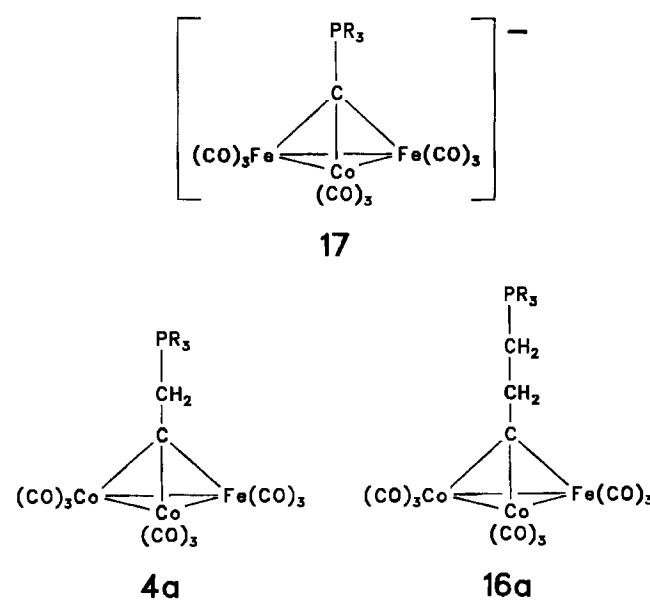
PR₃-Additionen an 1. – a) 300 mg (0.66 mmol) **1** in 100 ml Ether wurden mit 67 mg (0.70 mmol) PMe_3 als 0.1 M Benzol-Maßlösung versetzt und 12 h bei -30°C gerührt. Das Lösungsmittelvolumen wurde i. Vak. auf 30 ml reduziert. Nach Zugabe von 30 ml Hexan und Kühlen auf 0°C wurde **4a** auskristallisiert. Nach Filtration und Waschen mit Pentan verblieben 313 mg (90%) davon als rotes analysenreines Pulver. Die vereinigten Lösungssphasen wurden i. Vak. zur Trockne eingeengt und der Rückstand mit Hexan/Benzol (3:1) über eine Kieselgelsäule (2 × 30 cm) chromatographiert. Dabei wurden nacheinander 20 mg (6%) **5a** und eine Spur **6a** eluiert.

b) 200 mg (0.44 mmol) **1** und 138 mg (0.70 mmol) PMe_2Ph lieferten auf gleiche Weise 103 mg (40%) rotes **4b**, 12 mg (5%) **5b** und 10 mg (4%) **6b**.

c) 150 mg (0.33 mmol) **1** und 66 mg (0.33 mmol) PMePh_2 lieferten auf gleiche Weise 71 mg (33%) **4c** neben 80 mg (53%) unumgesetztem **1**. Reaktionsführung bei 45°C erbrachte 28 mg (10%) **4c**, 140 mg (52%) **5c** und 80 mg (23%) **6c**.

Darstellung der Substitutionsprodukte 5 und 6: Zu einer Lösung von **1** in 150 ml Hexan wurde das Organophosphan als 0.1 M Maßlösung (Methylphosphane) oder rein zugegeben. Tab. 6 gibt die Details dazu. Die Aufarbeitung erfolgte chromatographisch gemäß den römischen Ziffern in Tab. 6. Alle Produktfraktionen waren grün bis braun. Die kristallinen Produktkomplexe sind schwarz.

Aufarbeitungsverfahren: I. Die Reaktionslösung wurde nach der in der Tabelle angegebenen Reaktionszeit im Ölumpenvak. zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde in einem Gemisch von Hexan/Benzol (4:1) aufgenommen und an einer Kieselgelsäule (2 × 40 cm) mit Hexan/Benzol (4:1) als Elutionsmittel chromatographiert. Zuerst wurde jeweils unumgesetztes Edukt als eine braune



Tab. 6. Details zur Darstellung von **5** und **6**

mg	1 mmol	Rea- genz	mg	mmol	Reakt.- temp.	zeit	Auf- arbeit.	Nr.	Produkte	
									mg	%
150	0.33	PMe_3	50	0.66	40°C	6 h	I	5a	75	45
200	0.44	PMe_2Ph	100	0.70	60°C	8 h	I	5b	30	12
								6b	80	32
200	0.44	PMePh_2	140	0.70	60°C	14 h	II	5c	140	52
								6c	80	23
190	0.42	PPh_3	160	0.61	35°C	12 h	III	5d	213	74
								6d	15	3
300	0.66	P(OPh)_3	200	0.65	50°C	2 d	IV	5e	180	37
								6e	290	43

Fraktion eluiert. Die folgenden zwei Fraktionen waren immer grün, wobei die erste grüne Fraktion das jeweilige Mono-Substitutionsprodukt und die zweite das jeweilige Di-Substitutionsprodukt enthielt.

II. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei I mit der Abwandlung, daß die letzte grüne Fraktion, die das Di-Substitutionsprodukt enthielt, mit einem Hexan/Benzol-Gemisch (2:1) eluiert wurde.

III. Bei der Chromatographie wurden alle Fraktionen mit einem Gemisch von Hexan/Benzol (2:1) eluiert. Ansonsten war die Aufarbeitung wie unter I beschrieben.

IV. Nach der in Tab. 6 angegebenen Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung im Ölumpenvak. zur Trockne eingeengt. Der verbleibende Rückstand wurde in wenig Benzol gelöst und über eine Kieselgelsäule (3 × 40 cm) chromatographiert: 1. Fraktion [braun; Hexan/Benzol (8:1)]; 1; 2. Fraktion [grün; Hexan/Benzol (4:1)]; **5e**; 3. Fraktion [grün, Hexan/Benzol (1:1)]; **6e**.

Darstellung von 7: 200 mg (0.44 mmol) **1** und 80 mg (1.0 mmol) Me_2SO wurden in 50 ml Ether 4 d gerührt. Chromatographie des zur Trockne eingeengten Gemisches über eine Kieselgelsäule (2 × 20 cm) ergab bei Elution mit Hexan 100 mg (50%) **1** und 10 mg einer orangefarbenen unbekannten Substanz. Mit Methanol wurden 15 mg **7** eluiert, das als nicht analysenreines Öl anfiel.

Umsetzungen von 1 mit NaCN und NH_4SCN : 100 mg (0.22 mmol) **1** in 50 ml Ethanol wurden mit 10 mg (0.20 mmol) NaCN bzw. 15 mg (0.20 mmol) NH_4SCN 4 h bei 50°C gerührt. Filtration über eine mit Kieselgel gefüllte Fritte (2 × 5 cm) entfernte im Filtrat verblichenes **1** (20–30 mg) und erlaubte mit weiterem Ethanol die Auswaschung von **8a** bzw. **8b**. Diese Substanzen lieferten nach Einengen zur Trockne die in Tab. 1 angegebenen IR-Spektren. Bei Versuchen zur Reinigung zersetzen sie sich.

Darstellung der salzartigen Addukte 10. – a) **10a:** 400 mg (0.88 mmol) **1** wurden mit 200 mg (1.30 mmol) **9a** in 150 ml Diethylether bei Raumtemp. ca. 12 h gerührt. Hierbei verfärbte sich die Reaktionslösung von Braun zu Violett. Die Lösung wurde i. Vak. auf ein Drittel ihres Volumens eingeengt und in eine zur Hälfte mit Kieselgel gefüllte Glasfritte (2 × 10 cm) übergeführt. Nicht umgesetztes Edukt wurde zunächst mit Pentan eluiert. Anschließend wurde das Salz $\text{Na}[\text{FeCo}_2(\text{CO})_9\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2]$ mit Methanol als rotviolette Fraktion eluiert. Es fiel nach Einengen zur Trockne als nicht analysenreines Öl an; Ausb. 420 mg (69%). 100 mg (0.17 mmol) des rohen Öls wurden in 5 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 100 mg (0.18 mmol) $[\text{PPN}]^+$ wurde die Lösung mit 5 ml Ether überschichtet. Nach 3 d bei Raumtemp. wurde ausgefallenes NaCl durch Filtrieren entfernt und das Filtrat i. Vak. auf die Hälfte des Volumens reduziert. Es wurde weitere 3 d bei –24°C aufbewahrt, wo-

durch, nach erneuter Filtration, 15 mg (9%) rotes kristallines **10a** anfielen.

b) **10b:** Die Reaktion von 200 mg (0.43 mmol) $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\text{C}=\text{CHMe})$ mit 100 mg (0.65 mmol) **9a** ergab nach der gleichen Aufarbeitung wie bei **1** 160 mg (60%) $\text{Na}[\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\text{C}=\text{CHMe})\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2]$ als rotes Öl. 50 mg davon wurden mit 37 mg (0.10 mmol) Ph_4P^+ in einer Mischung von 10 ml THF und 10 ml Ether 4 d bei –24°C aufbewahrt, wobei 10 mg (15%) rotes kristallines **10b** anfielen.

Darstellung von 11 und 12: 500 mg (0.66 mmol) **10a** wurden mit 10 ml H_3PO_4 (40%) in 50 ml Benzol versetzt und 2 d bei Raumtemp. gerührt. Die Benzol-Phase wurde von der wässrigen Phase abpipettiert und i. Vak. zur Trockne eingeengt. Die Chromatographie des Rückstandes über eine Kieselgelsäule (3 × 20 cm) mit Hexan/Benzol (1:1) lieferte nacheinander eine Spur **1**, 24 mg (6%) braunes **12** und 18 mg (5%) rotes **11**. Erwärmen von 2 mg **11** in 2 ml Hexan auf 50°C führte innerhalb einer Stunde zur quantitativen Umwandlung in **12** (DC-Kontrolle).

Umsetzung von 1 mit 13a: Zu einer Lösung von 75 mg (0.17 mmol) **1** in 20 ml THF wurden bei –20°C 10 mg (10 μl , 0.17 mmol) **13a** hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde bei –20°C gerührt und der Reaktionsfortschritt IR-spektroskopisch verfolgt. Es wurde innerhalb von 24 h eine Abnahme der Bandenintensität des Eduktes um etwa 50% beobachtet und diese als Maß für den Umsatz bewertet. Daneben erschienen im IR-Spektrum Banden bei niedrigeren Wellenzahlen, die im gleichen Maße zunahmen, wie die Banden des Eduktes verschwanden. Dünnschichtchromatographisch ließ sich ein rotes Produkt nachweisen, das mit Methanol eluiert werden konnte und das die im Text genannten IR-Banden zeigte. Bei Versuchen zur Reinisolierung durch Chromatographie oder Kristallisation zersetzte sich die Substanz.

Darstellung der Ylid-Addukte. – **15b:** 200 mg (0.44 mmol) **1** wurden in 20 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine frisch bereitete Lösung von 72 mg (0.44 mmol) **13b** in 10 ml Ether getropft. Die Reaktionslösung wurde über eine Glasfritte (G 4) filtriert und mit 20 ml Pentan versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde filtriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet; Rohausb. 163 mg (60%) **15b** als rotbraunes Pulver. Zur analytischen Charakterisierung wurden 50 mg davon aus CH_2Cl_2 bei –25°C umkristallisiert, wobei 12 mg reines Material erhalten wurden.

15c: 57 mg (0.21 mmol) $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{tBu}]^+\text{Br}^-$ wurden in 20 ml THF gelöst und mit 0.14 ml (0.22 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Zu der entstandenen Lösung von $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{tBu}$ wurden nach 10 min 100 mg (0.21 mmol) **1** in fester Form gegeben. Nach weiteren 20 min war laut DC-Kontrolle kein Edukt mehr vorhanden. Die Reaktionslösung wurde i. Vak. zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde in Methanol gelöst und über eine zur Hälfte mit Kieselgel gefüllte Glasfritte (G 4) filtriert. Das Filtrat wurde erneut i. Vak. eingeengt und getrocknet. Das erhaltene Pulver wurde aus CH_2Cl_2 /Pentan bei –25°C umkristallisiert, wobei 105 mg (78%) **15c** als braune Kristalle anfielen.

15d: 58 mg (0.22 mmol) $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{COPh}]^+\text{Br}^-$ wurden in 20 ml THF gelöst und mit 10 mg (0.22 mmol) NaH versetzt. Nach 4 stdg. Rühren wurde zu der entstandenen Lösung von $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHCOPh}$ 100 mg (0.22 mmol) **1** in 5 ml Benzol pipettiert. Nach 24 stdg. Rühren war laut DC-Kontrolle kein Edukt mehr vorhanden. Die Lösung wurde i. Vak. auf etwa 5 ml Lösungsvolumen eingeengt und mit 20 ml Pentan versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde über eine Glasfritte filtriert und i. Vak. getrocknet; Rohausb. 123 mg (87%) **15d** als rotes Pulver vom Schmp. 135°C, das sich ohne Zersetzung nicht weiter reinigen ließ.

Tab. 7. Charakterisierung der analysenrein erhaltenen Komplexe

Komplex	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H	Co
4a	165	$C_{14}H_{11}Co_2FeO_9P$ (527.9)	Ber. 31.85	2.10	22.33
			Gef. 32.25	2.22	22.68
4b	102	$C_{19}H_{13}Co_2FeO_9P$ (590.0)	Ber. 38.68	2.22	19.98
			Gef. 38.68	2.17	19.85
4c	100	$C_{24}H_{15}Co_2FeO_9P$ (652.1)	Ber. 44.21	2.32	18.07
			Gef. 44.05	2.32	18.43
5a	35-38	$C_{13}H_{11}Co_2FeO_8P$ (499.9)	Ber. 31.23	2.22	23.58
			Gef. 31.28	2.16	23.37
5b	43-46	$C_{18}H_{13}Co_2FeO_8P$ (562.0)	Ber. 38.47	2.33	20.97
			Gef. 38.15	2.01	20.63
5c	20-23	$C_{23}H_{15}Co_2FeO_8P$ (624.1)	Ber. 44.27	2.42	18.89
			Gef. 44.75	2.87	18.25
5d	132	$C_{28}H_{17}Co_2FeO_8P$ (686.1)	Ber. 49.02	2.50	17.18
			Gef. 48.84	2.45	17.13
5e	68-71	$C_{28}H_{17}Co_2FeO_{11}P$ (734.1)	Ber. 45.81	2.33	16.05
			Gef. 45.51	2.36	15.78
6a	81	$C_{15}H_{20}Co_2FeO_7P_2$ (548.0)	Ber. 32.88	3.68	21.51
			Gef. 31.65	3.22	21.98
6b	79-80	$C_{25}H_{24}Co_2FeO_7P_2$ (672.1)	Ber. 44.68	3.60	17.54
			Gef. 44.86	3.64	17.93
6c	60-64	$C_{35}H_{28}Co_2FeO_7P_2$ (796.3)	Ber. 52.80	3.54	14.80
			Gef. 52.45	3.40	14.51
6d	193	$C_{45}H_{32}Co_2FeO_7P_2$ (920.4)	Ber. 58.72	3.50	12.81
			Gef. 58.38	3.24	12.37
6e	102	$C_{45}H_{32}Co_2FeO_{13}P_2$ (1016.4)	Ber. 53.18	3.17	11.60
			Gef. 53.34	3.14	11.24
10a	220	$C_{52}H_{39}Co_2FeO_{13}P_2$ (1121.5)	Ber. 55.69	3.51	1.25
			Gef. 56.63	3.53	1.29
10b	235	$C_{41}H_{31}Co_2FeO_{13}P$ (936.4)	Ber. 52.59	3.34	12.59
			Gef. 52.84	3.27	12.64
11	135	$C_{16}H_{10}Co_2FeO_{13}$ (582.9)	Ber. 32.91	1.73	20.18
			Gef. 33.15	1.52	19.76
12	72	$C_{16}H_8Co_2FeO_{13}$ (580.9)	Ber. 33.02	1.39	20.25
			Gef. 33.15	1.39	19.84
15b	200	$C_{18}H_{21}Co_2FeO_9PSi$ (614.1)	Ber. 35.20	3.45	19.19
			Gef. 35.58	3.41	19.72
15c	164	$C_{20}H_{21}Co_2FeO_{11}P$ (642.1)	Ber. 37.41	3.30	18.36
			Gef. 38.13	3.30	19.10
16b	219	$C_{33}H_{27}Co_2FeO_9PSi$ (800.3)	Ber. 49.52	3.40	14.73
			Gef. 50.44	3.83	14.29
16c	138	$C_{33}H_{23}Co_2FeO_{11}P$ (800.2)	Ber. 49.53	2.90	14.73
			Gef. 48.86	2.96	15.82

16a: 235 mg (0.52 mmol) **1** und 143 mg (0.52 mmol) **14a** in 50 ml Ether wurden 12 h gerührt, bis alles **1** verbraucht war. Aus der Lösung wurde durch Zugabe von 100 ml Hexan ein braunes Pulver von unreinem **16a** gefällt. Wurde dieses in wenig Methanol aufgelöst, über eine mit Kieselgel bedeckte G4-Fritte filtriert und das Filtrat dann wieder zur Trockne eingeengt, so verblieb stark unreinigtes **16a** als rotes Öl.

16b: Eine Lösung von 280 mg (0.62 mmol) **1** und 216 mg (0.62 mmol) **14b** in 20 ml THF war nach 10 min vollständig umgesetzt. Es wurde i. Vak. auf 5 ml eingeengt, mit 20 ml Pentan versetzt und auf -35°C gekühlt. Es fielen 395 mg (79%) braunes **16b** aus.

16c: Zu einer Lösung von 286 mg (0.66 mmol) $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Et}]^+\text{Br}^-$ in 25 ml THF wurden 16 mg (0.66 mmol) NaH gegeben, und es wurde 2 h gerührt. Zu dieser Lösung wurden 300 mg (0.66 mmol) **1** gegeben, und es wurde 2 h gerührt. Nach dieser Reaktionszeit war laut DC-Kontrolle kein Edukt mehr vorhanden. Das Reaktionsvolumen wurde i. Vak. auf ein Drittel reduziert. Nach Zugabe von 20 ml Pentan wurde der entstandene Niederschlag über eine Glasfritte (G 4) filtriert und i. Vak. getrocknet. Das er-

Tab. 8. Kristallographische Details

	4a	16c
Summenformel	$C_{14}H_{11}Co_2FeO_9P$	$C_{33}H_{23}Co_2FeO_{11}P$
Molmasse	527.9	800.2
kristallisiert aus	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$	$\text{CH}_2\text{Cl}/\text{Pentan}$
Kristallabmessungen [mm]	0.4x0.3x0.25	0.9x0.4x0.3
Farbe	rot	schwarz
Raumgruppe	$P\bar{2}_1$	$14_1/a$
Z	2	16
a [pm]	994.4(2)	3471.4(9)
b [pm]	1315.6(3)	3471.4(9)
c [pm]	784.8(2)	1261.1(7)
β [Grad]	106.06(2)	90
Zellvolumen [nm^3]	1.972	15.199
$d_{\text{ber.}}$ [g cm^{-3}]	1.82	1.40
$d_{\text{gef.}}$ [g cm^{-3}]	1.78	1.43
μ [cm^{-1}]	24.0	12.6
Abs.-Korr.	nein	nein
2 Θ - Bereich	2-45	2-41
hkl-Bereich	$+h, +k, \pm l$	$+h, +k, +l$
Reflexe [$I \geq 3\sigma(I)$]	3122	3033
Variable	253	308
R-Wert	0.036	0.081
Restelektronen-	+0.6	+1.1
dichte [$10^{-6}\text{e}/\text{pm}^3$]	-0.7	-0.9

Tab. 9. Atomparameter für **4a**

Atom	X	Y	Z	Ueq
Fe	0.2146(1)	0.3320(0)	0.4733(1)	0.0451(5)
Co1	0.2550(1)	0.1490(1)	0.4123(1)	0.0511(5)
Co2	0.3488(1)	0.2843(1)	0.2563(1)	0.0488(5)
P	-0.1393(2)	0.2479(2)	0.1203(2)	0.0470(9)
C1	0.1568(7)	0.2562(5)	0.2627(8)	0.041(3)
C2	0.0333(7)	0.2552(6)	0.0953(8)	0.047(3)
C11	0.3648(9)	0.3582(7)	0.663(1)	0.068(5)
O11	0.4575(7)	0.3743(7)	0.7825(9)	0.104(5)
C12	0.0788(9)	0.3304(7)	0.5811(9)	0.065(4)
O12	-0.0075(7)	0.3317(7)	0.6504(8)	0.100(5)
C13	0.1714(9)	0.4571(7)	0.385(1)	0.063(5)
O13	0.1399(8)	0.5335(5)	0.328(1)	0.091(4)
C21	0.184(1)	0.0497(7)	0.259(1)	0.067(5)
O21	0.1335(9)	-0.0098(5)	0.160(1)	0.103(5)
C22	0.432(1)	0.1086(7)	0.521(1)	0.074(5)
O22	0.5419(8)	0.0841(6)	0.586(1)	0.128(6)
C23	0.188(1)	0.1279(7)	0.598(1)	0.072(5)
O23	0.1484(9)	0.1108(6)	0.715(1)	0.107(5)
C31	0.308(1)	0.3946(8)	0.110(1)	0.067(5)
O31	0.278(1)	0.4589(6)	0.018(1)	0.105(5)
C32	0.393(1)	0.1874(8)	0.112(1)	0.074(5)
O32	0.4220(9)	0.1291(7)	0.026(1)	0.121(6)
C33	0.5180(9)	0.3158(7)	0.406(1)	0.065(5)
O33	0.6229(6)	0.3382(7)	0.4974(8)	0.094(4)
C3	-0.1918(9)	0.3675(6)	0.190(1)	0.065(5)
C4	-0.2520(9)	0.2206(7)	-0.096(1)	0.069(5)
C5	-0.1594(9)	0.1498(7)	0.269(1)	0.068(4)

haltene Pulver wurde aus CH_2Cl_2 /Pentan bei -25°C umkristallisiert, wobei 351 mg (66%) **16c** als braune Kristalle anfielen.

16d: 66 mg (0.25 mmol) Ph_3P wurden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Die Lösung wurde auf -18°C gekühlt, bei dieser Temperatur mit 0.16 ml (0.26 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt und 2 h gerührt. Nach dieser Zeit wurden 120 mg (0.26 mmol) **1** in fester Form zugegeben. Nach 2 d hatte sich laut DC-Kontrolle ein geringer Anteil **16d** gebildet. Es wurde weitere 24 h gerührt. Die Lösung wurde mit 20 ml Pentan versetzt, der ausgesetzte Niederschlag über eine Glasfritte abgesaugt und 4 h i. Vak. getrocknet. Es verblieben 60 mg (31%) **16d** als rotes Pulver, das sich kurze Zeit nach der Aufarbeitung bei Raumtemp. zersetzt.

Tab. 10. Atomparameter für **16c**

Atom	X	Y	Z	Ueq
Fe	0.6318(1)	0.4207(1)	0.0798(2)	0.053(2)
Co1	0.6864(1)	0.3760(1)	0.0426(2)	0.053(2)
Co2	0.6180(1)	0.3529(1)	0.0281(2)	0.049(2)
C11	0.5716(7)	0.3519(6)	-0.028(2)	0.07(1)
O11	0.5414(5)	0.3507(5)	-0.067(1)	0.11(1)
C12	0.6330(6)	0.3090(7)	-0.026(2)	0.07(2)
O12	0.6422(6)	0.2794(5)	-0.062(1)	0.10(1)
C13	0.6059(6)	0.3387(6)	0.165(2)	0.07(2)
O13	0.5987(6)	0.3314(6)	0.248(1)	0.11(1)
C21	0.7089(7)	0.3437(7)	-0.048(2)	0.08(2)
O21	0.7236(6)	0.3239(6)	-0.107(2)	0.13(2)
C22	0.6956(6)	0.3540(6)	0.175(2)	0.07(1)
O22	0.7020(5)	0.3418(5)	0.253(1)	0.10(1)
C23	0.7191(7)	0.4145(7)	0.031(1)	0.07(1)
O23	0.7398(5)	0.4400(5)	0.021(1)	0.11(1)
C31	0.6420(6)	0.4197(6)	0.223(2)	0.07(1)
O31	0.6489(5)	0.4191(5)	0.308(1)	0.10(1)
C32	0.6485(7)	0.4665(7)	0.042(2)	0.08(2)
O32	0.6584(6)	0.4967(5)	0.021(1)	0.11(1)
C33	0.5829(8)	0.4266(7)	0.085(2)	0.07(2)
O33	0.5491(5)	0.4311(5)	0.095(1)	0.10(1)
C1	0.6447(5)	0.3916(5)	-0.045(1)	0.04(1)
C2	0.6478(5)	0.4044(5)	-0.161(1)	0.04(1)
C3	0.6075(5)	0.4104(5)	-0.216(1)	0.04(1)
C4	0.5918(6)	0.4499(6)	-0.190(1)	0.05(1)
C5	0.5364(7)	0.4820(8)	-0.126(2)	0.10(2)
C6	0.5210(8)	0.5016(9)	-0.214(3)	0.14(3)
O1	0.6090(4)	0.4787(4)	-0.197(1)	0.08(1)
O2	0.5556(4)	0.4468(4)	-0.156(1)	0.07(1)
P	0.6141(1)	0.4053(1)	-0.3599(3)	0.047(3)
C41	0.5714(4)	0.4201(3)	-0.4269(8)	0.052(5)
C42	0.5354(4)	0.4112(3)	-0.3844(8)	0.076(6)
C43	0.5020(4)	0.4219(3)	-0.4385(8)	0.087(7)
C44	0.5046(4)	0.4413(3)	-0.5351(8)	0.082(7)
C45	0.5405(4)	0.4500(3)	-0.5775(8)	0.094(7)
C46	0.5739(4)	0.4395(3)	-0.5235(8)	0.072(6)
C51	0.6540(3)	0.4324(3)	-0.4053(9)	0.042(4)
C52	0.6505(3)	0.4719(3)	-0.4207(9)	0.055(5)
C53	0.6822(3)	0.4937(3)	-0.4525(9)	0.070(6)
C54	0.7176(3)	0.4758(3)	-0.4689(9)	0.068(6)
C55	0.7214(3)	0.4362(3)	-0.4535(9)	0.070(6)
C56	0.6896(3)	0.4145(3)	-0.4216(9)	0.057(5)
C61	0.6208(4)	0.3552(4)	-0.3872(9)	0.056(5)
C62	0.6253(4)	0.3441(4)	-0.4929(9)	0.077(6)
C63	0.6303(4)	0.3054(4)	-0.5185(9)	0.108(8)
C64	0.6307(4)	0.2776(4)	-0.4385(9)	0.102(8)
C65	0.6263(4)	0.2886(4)	-0.3328(9)	0.093(7)
C66	0.6213(4)	0.3274(4)	-0.3072(9)	0.075(6)

Strukturanalysen²⁵⁾: Alle kristallographischen Details sind in Tab. 8 zusammengefasst. Tab. 9 und 10 geben die Atomparameter. Die Datensätze wurden mit einem Nonius-CAD4-Diffraktometer erhalten und die Strukturen mit Direkten Methoden²⁶⁾ gelöst. Bei den Verfeinerungen wurden alle H-Atome mit fixem C—H-Abstand von 96 pm und gemeinsamem isotropem Temperaturfaktor mit einbezogen. Die Phenyl-Gruppen in **16c** wurden als starre Körper behandelt. Für **4a** wurden alle Atome außer den H-Atomen, für **16c** alle Atome außer den H- und Phenyl-C-Atomen anisotrop verfeinert. Zu den Rechnungen dienten die Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$. Von **16c** ließ sich kein optimal geeigneter Kristall züchten, was sich im hohen R-Wert und den hohen Temperaturfaktoren einiger Atome niederschlägt. Die Abbildungen wurden mit dem Programm SCHA-KAL²⁷⁾ erstellt. Vollständig numerierte Abbildungen sind deponiert²⁵⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 85249-99-6 / **4a**: 108345-31-9 / **4b**: 108345-33-1 / **4c**: 108345-34-2 / **5a**: 131833-06-2 / **5b**: 131833-07-3 / **5c**: 131833-08-4 / **5d**: 131833-09-5 / **5e**: 131863-70-2 / **6a**: 131833-10-8 / **6b**: 131833-11-9 / **6c**: 131833-12-0 / **6d**: 131863-71-3 / **6e**: 131833-13-1 / 7: 131833-14-2 / **8a**: 131833-15-3 / **8b**: 131833-16-4 / **9a**: 18424-76-5 / **9b**: 24163-38-0 / **9c**: 131833-04-0 / **10a**: 131833-18-6 / **10b**: 131833-20-0 / **11**: 131833-21-1 / **12**: 131833-22-2 / **13a**: 14580-91-7 / **13b**: 3272-86-4 / **13c**: 131833-05-1 / **13d**: 99988-40-6 / **14a**: 3487-44-3 / **14b**: 3739-97-7 / **14c**: 1099-45-2 / **14d**: 42867-45-8 / **15b**: 131833-23-3 / **15c**: 131833-24-4 / **15d**: 131833-25-5 / **16a**: 126156-16-9 / **16b**: 126156-17-0 / **16c**: 126156-19-2 / **16d**: 131833-26-6 / Co: 7440-48-4 / Fe: 7439-89-6

- ¹⁾ A. J. Deeming in *Transition Metal Clusters* (B. F. G. Johnson, Hrsg.), S. 391, Wiley, New York 1980.
- ²⁾ W. Bernhardt, H. T. Schacht, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 1060.
- ³⁾ T. Albiez, W. Bernhardt, C. von Schnerring, E. Roland, H. Bantel, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 141, sowie darin zitierte Arbeiten.
- ⁴⁾ M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 59; M. I. Bruce, *Chem. Rev.*, im Druck.
- ⁵⁾ J. Ros, R. Mathieu, *Organometallics* **2** (1983) 771.
- ⁶⁾ D. Seyferth, *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 97.
- ⁷⁾ B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3456; R. T. Edidin, J. R. Norton, K. Mislow, *Organometallics* **1** (1982) 561.
- ^{8a)} T. Albiez, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **99** (1987) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 572. — ^{8b)} D. Heineke und H. Vahrenkamp, *Organometallics* **9** (1990) 1697.
- ⁹⁾ H. Bantel, W. Bernhardt, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1247.
- ¹⁰⁾ H. Werner, R. Freser, R. Werner, *J. Organomet. Chem.* **181** (1979) C7.
- ¹¹⁾ H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **95** (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 907.
- ¹²⁾ H. Bestmann, R. Zimmermann in *Organische Phosphorverbindungen I* (M. Regitz, Hrsg.), (Houben-Weyl's Methoden der Organischen Chemie), Bd. E1, S. 704—710, Thieme, Stuttgart 1982.
- ¹³⁾ P. W. Sutton, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 261.
- ¹⁴⁾ K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss, *Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- ¹⁵⁾ P. Lennon, M. Madhavarao, A. Rosan, M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **108** (1976) 93; und darin zitierte Arbeiten.
- ¹⁶⁾ K. Henrick, M. McPartlin, A. J. Deeming, S. Hasso, P. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 899.
- ¹⁷⁾ D. L. Reger, E. C. Culbertson, *J. Organomet. Chem.* **131** (1977) 297.
- ¹⁸⁾ D. F. Shriver, M. J. Sailor, *Acc. Chem. Res.* **21** (1988) 374.
- ¹⁹⁾ D. S. Bohl, D. Heineke, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *Angew. Chem.* **102** (1990) 938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 896.

- ²⁰) S. Ching, M. Sabat, D. F. Shriver, *Organometallics* **8** (1989) 1047.
²¹) W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1515.
²²) H. Schmidbaur, *Inorg. Synth.* **18** (1978) 136.
²³) H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Vornberger, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1084.
²⁴) H. J. Bestmann, A. Bernhard, *Angew. Chem.* **94** (1982) 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 545.
²⁵) Die Strukturanalysen von **4a**^{8a)} und **16c**^{8b)} sind schon dokumen-

tiert. Weitere Einzelheiten dazu können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-52269 (**4a**^{8a)}) und CSD-54075 (**16c**^{8b)}), der Autorennamen und der Zeitschriftenzitate angefordert werden.

²⁶) G. M. Sheldrick, *SHELX-Programmsystem*, Cambridge 1976.

²⁷) E. Keller, *SCHAKAL-Programm*, Freiburg 1986.

[355/90]