

Übergangsmetall-substituierte Diphosphene, XXVII^[1]

Synthese und Struktur des Diphosphirans

 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-\text{PH}[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ Lothar Weber*, Ralf Kirchhoff, Hans-Georg Stammler^[2] und Beate Neumann^[2]Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Postfach 8640, W-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 13. Februar 1991

Key Words: Phosphido complexes / Phosphaalkenes / Diphosphiranes / Chromium complexes**Transition-Metal-Substituted Diphosphenes, XXVII^[1]. – Synthesis and Structure of the Diphosphirane**
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-\text{PH}[\text{Cr}(\text{CO})_5]$

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FePH}_2$ (**5**), prepared from $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ and ethanol, reacts with one equivalent of $\text{ClP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ to give the diphosphirane $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-\text{PH}$ (**8**). Compound **8** is converted into the iron chromium complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-\text{PH}]-$

$\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**9**). In contrast, the reaction of **5** with two equivalents of $\text{ClP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ results in the formation of the cyclotriphosphane $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}]_2\text{P}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**12**). The molecular structure of **9** is elucidated by single-crystal X-ray analysis.

Niederkoordinierte Phosphorverbindungen mit CP- oder PP-Mehrfachbindungen sind interessante und vielseitige Liganden in der Komplexchemie. Ihre strukturelle Vielfalt lehnt sich an jene cyclischen und acyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffsysteme an, mit denen sie durch Schrägbeziehung im Periodensystem der Elemente wie auch durch das Konzept isoelektronischer Verbindungen verknüpft sind^[3–6].

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Übergangsmetall-funktionalisierte Phosphaalkene (**A**, **B**) und Diphosphene (**C**) haben wir kürzlich gefunden, daß sich der η^1 -1,2-Diphosphaallylkomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) unter der Einwirkung von $[(Z)\text{-Cycloocten}]\text{Cr}(\text{CO})_5$ in den Ferradiphosphaallyl-Komplex **2** sowie das 1,2-Diphosphaferrocen **3** überführen läßt^[7] (Gl. 1). Der zu **3** vergleichbare Sandwichkomplex **4** wurde nahezu gleichzeitig von Niecke et al. aus $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeBr}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ hergestellt^[8].

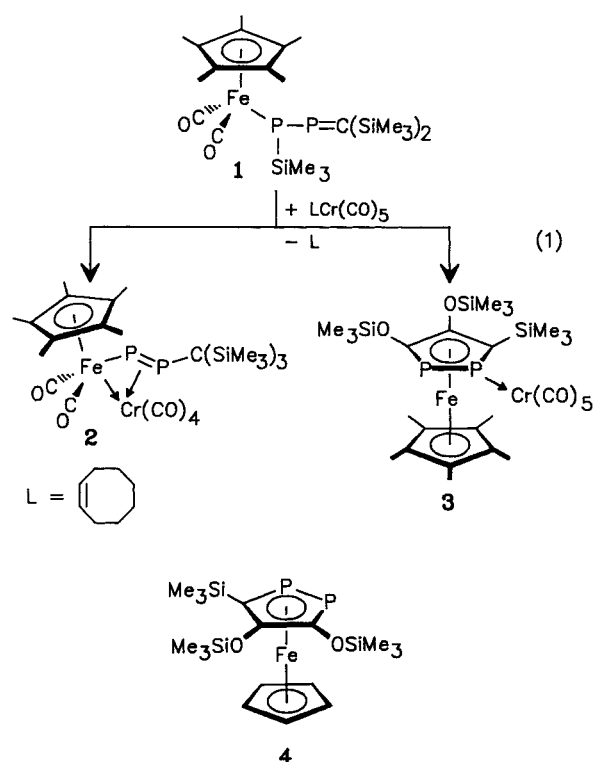
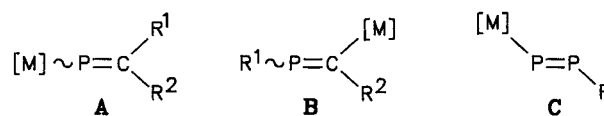
Wir wollten nun prüfen, ob sich das in Gl. (1) verkörperte Syntheseprinzip für Ferradiphosphaallyl-Komplexe verallgemeinern läßt. Danach sollte das Diphosphapropen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}(\text{H})-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**6**) bei der Behandlung mit $[(Z)\text{-Cycloocten}]\text{Cr}(\text{CO})_5$ ^[9] den zu **2** analogen Komplex **7** ergeben.

Wir berichten im folgenden über die Reaktion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{PH}_2$ (**5**) mit wechselnden Mengen $\text{ClP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[10] und der nachfolgenden Umsetzung mit dem Carbonylchromreagenz.

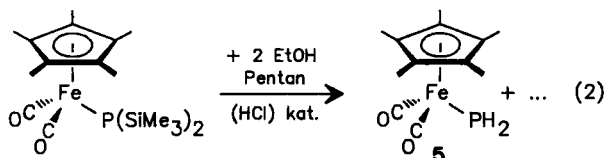
Ergebnisse

Der Phosphidoisen-Komplex **5** entsteht glatt bei der säurekatalysierten Solvolyse von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[11]

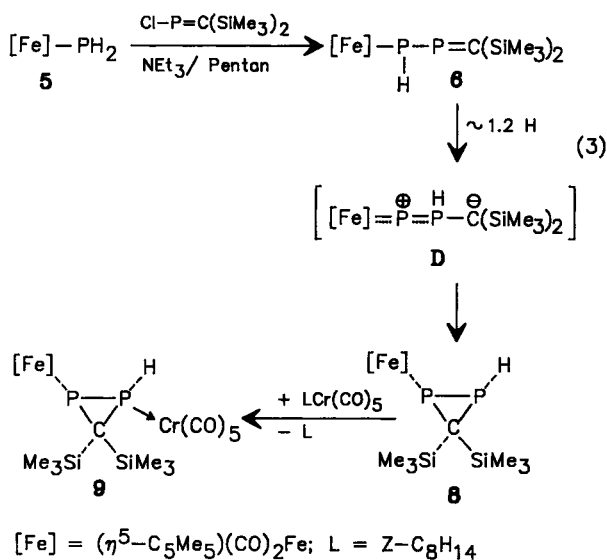
mit Ethanol und wird als orangefarbener kristalliner Feststoff mit 70% Ausbeute isoliert (Gl. 2).



Komplexe mit terminalen PH_2 -Liganden sind nicht neu. Iridiumkomplexe wie etwa $\text{Ir}(\text{CO})(\text{X})(\text{H})(\text{PET}_3)_2(\text{PH}_2)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) oder das Kation $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{H})(\text{PET}_3)_2(\text{PH}_3)(\text{PH}_2)]^+$ werden durch die oxidative Addition von PH_3 an das niedervalente Ir-Zentrum gebildet^[12]. In ähnlicher Weise ist die Osmiumverbindung $\text{Os}(\text{CO})_2(\text{H})(\text{PPh}_3)_2(\text{PH}_2)$ aus $\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$ und PH_3 zugänglich^[13]. Auch die Deprotonierung des PH_3 -Liganden in kationischen Ir-, Ru- und Os-Komplexen führt zu Spezies mit terminalen PH_2 -Liganden^[12,13]. Über mehrkernige Koordinationsverbindungen mit μ - PH_2 -Brücken wurde ebenfalls berichtet^[13–15].



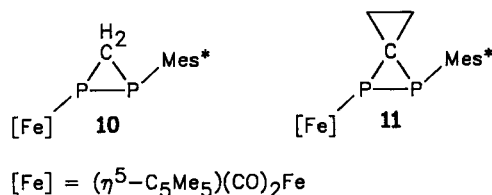
Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen **5** und $\text{ClP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von Triethylamin kann das erwartete Diphosphapropen **6** nicht als stabiles Endprodukt gefaßt werden. Zu Beginn der Reaktion deuten Dubletts im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 466.3$ und -44.4 ($^1J_{\text{PP}} = 334$ Hz) auf die Gegenwart von **6** hin. Zum Vergleich bieten sich die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen von **1** ($\delta = 509.2$ d, -30.3 d, $^1J_{\text{PP}} = 295$ Hz) an. Die Signale von **6** verlieren rasch an Intensität zugunsten zweier Dubletts bei $\delta = -26.6$ und -227.2 ($^1J_{\text{PP}} = 212$ Hz), die wir dem Diphosphiran **8** zuordnen. Nach ca. 12 h ist die Umwandlung **6** \rightarrow **8** vollständig. Die Verbindung **8** fiel immer als Öl an. Daher wurde auf ihre Reinisolierung verzichtet und **8** in situ durch Reaktion mit $[(Z)\text{-Cycloocten}]\text{Cr}(\text{CO})_5$ in das kristalline $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Derivat **9** übergeführt (Gl. 3).



Die Fixierung von **8** über das PH -Zentrum an die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe wird von einer Tieffeldverschiebung $\Delta\delta = 113.3$ für das Koordinationszentrum begleitet, während der Eisen-substituierte ^{31}P -Kern nur geringfügig entschirmt wird

($\Delta\delta = 1.8$). Der Wert von $^1J_{\text{PP}}$ nimmt beim Übergang von **8** auf **9** um 64 Hz zu, was wir auf eine Erhöhung des s-Anteils an der $\text{P}-\text{P}$ -Bindung im Chromderivat zurückführen.

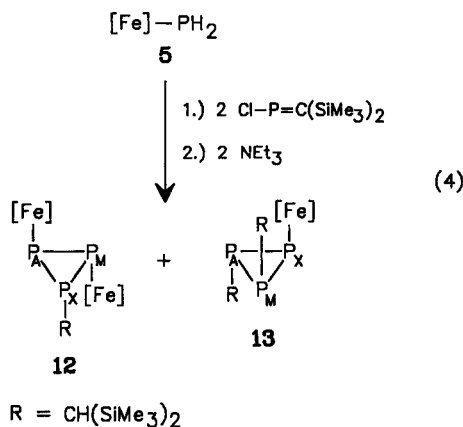
Zum Vergleich bieten sich die metallsubstituierten Diphosphirane **10** und **11** an, in denen das metallierte P-Atom als Dublett bei $\delta = -91.70$ ($^1J_{\text{PP}} = 170.9$ Hz) bzw. -37.95 ($^1J_{\text{PP}} = 117.3$ Hz) beobachtet wird^[16].



Die relative Orientierung des Wasserstoffatoms und der $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Gruppe in **8** und **9** konnte durch die hier vorliegenden Daten nicht sicher festgelegt werden, sondern bedurfte der Klärung durch die Röntgenstrukturanalyse an **9** (siehe unten).

Die Bildung des Diphosphirans **8** aus **6** läßt sich durch eine 1,2-Hydrid-Verschiebung zum reaktiven Zwitterion **D** mit rasch nachfolgender (oder auch synchroner) Cyclisierung plausibel machen (Gl. 3).

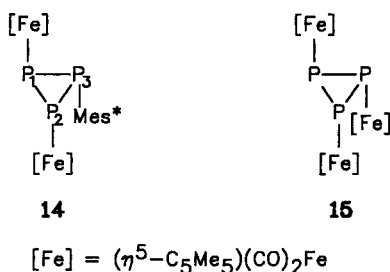
Hierauf wurde Komplex **5** mit zwei Äquivalenten $\text{ClP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in Pentan/Ether (1:1) umgesetzt. Es bilden sich dabei zunächst **8** und anschließend mehrere Verbindungen, die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Lösung Doppeldubletts im Bereich von $\delta = 0$ bis -160 zeigen und Cyclotriphosphanen zuzuordnen sind. Fügt man der Reaktionslösung nach ca. 45 min Triethylamin hinzu, gelingt es, das zweifach metallierte Cyclotriphosphan **12** in schwarzroten Kristallen zu isolieren (22% Ausb.) (Gl. 4).



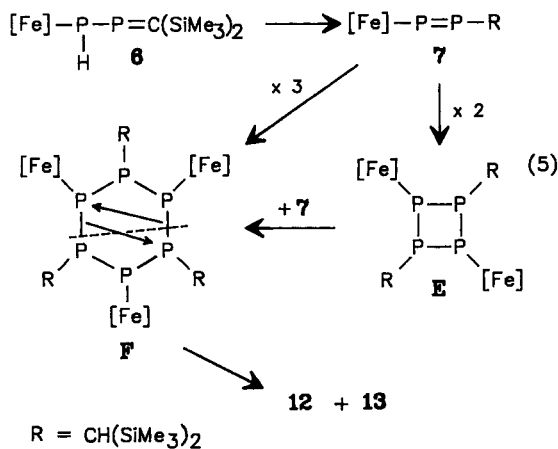
Bedingt durch die Chiralität von **12** sind die beiden Me_3Si -Gruppen diastereotop und geben im ^1H -NMR-Spektrum Anlaß zu zwei Signalen bei $\delta = 0.55$ (d, $J_{\text{PH}} = 1.1$ Hz) und 0.59 (s). Entsprechend finden sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Resonanzen für die Methylgruppen an den Siliciumatomen bei $\delta = 1.7$ (d, $J_{\text{PC}} = 7.8$ Hz) und 3.1 (dd,

$J_{PC} = 6.3/3.3$ Hz). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum treten drei Signalgruppen auf, die das AMX-Spinsystem eines Cyclotriphosphans mit *trans*-ständigen $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Substituenten widerspiegeln. Wir ordnen das Doppeldublett bei $\delta = -135.4$ ($^1J_{PP} = 232; 220$ Hz) dem alkylsubstituierten Phosphoratom P_X zu. Gemäß der empirischen Regel, daß $^1J_{PP}$ bei *cis*-orientierten freien Elektronenpaaren an den Phosphorzentren größer ausfällt als bei jenen mit *trans*-Anordnung, sollte die Absorption bei $\delta = -30.0$ (dd, $^1J_{PP} = 232; 198$ Hz) dem Phosphoratom P_M zugeordnet werden. Das Doppeldublett bei $\delta = -68.7$ ($^1J_{PP} = 220; 198$ Hz) wird von P_A verursacht.

Im Cyclotriphosphan **14** treten die Resonanzen der metallierten P-Atome bei $\delta\text{P}^2 = 6.3$ [dd, $J(\text{P}^2\text{P}^3) = 229$, $J(\text{P}^2\text{P}^1) = 201$ Hz] und $\delta\text{P}^1 = -24.6$ [dd, $J(\text{P}^1\text{P}^2) = 201$, $J(\text{P}^1\text{P}^3) = 219$ Hz] auf, während P^3 bei $\delta = -124.8$ als Doppeldublett beobachtet wird [$J(\text{P}^1\text{P}^3) = 219$, $J(\text{P}^2\text{P}^3) = 229$ Hz]^[17]. Im permetallierten Cyclotriphosphan **15** wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein AB_2 -System mit $\delta_A = -48.7$, $\delta_B = -25.0$ und $J_{AB} = 214$ Hz registriert^[18].



Eines der Begleitprodukte, das im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in ähnlicher Intensität wie **12** beobachtet wird, hat Doppeldubletts bei $\delta\text{P}_X = -28.2$ ($J_{MX} = 238$, $J_{AX} = 186$ Hz), $\delta\text{P}_M = -104.1$ ($J_{MX} = 238$, $J_{AM} = 219$ Hz) und $\delta\text{P}_A = -150.9$ ($J_{AM} = 219$, $J_{AX} = 186$ Hz). Es ist naheliegend, dieses AMX-Spektrum dem Cyclotriphosphan **13** zuzuordnen. Der Bildungsmechanismus von **12** und **13** ist an dieser Stelle nicht schlüssig zu belegen. Es ist jedoch denkbar, daß sich aus **6** das hypothetische Diphosphen **7** bildet, welches aufgrund mangelnder kinetischer Stabilisierung dimerisiert. Aus der Addition eines weiteren Moleküls **7** an das Cyclotriphosphan **E** würde das Cy-



clohexaphosphan **F** resultieren, das zu **12** und **13** fragmentiert (Gl. 5). Alternativ muß auch die Cyclotrimerisierung von **7** zu **F** in Betracht gezogen werden.

Röntgenstrukturanalyse von **9**

Zur vollständigen Charakterisierung des Diphosphiran-Komplexes wurde von **9** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Tab. 1, Abb. 1, 2). Die Molekülstruktur von **9** im Kristall untermauert die aus den Spektren erhaltenen Information. So zeigt **9** das Bild eines Diphosphirans, das als η^1 -Ligand über das H-funktionalisierte Phosphoratom des Rings an ein $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment gebunden ist. Dabei besetzen die Metalle verschiedene Seiten des Ringes [Torsionswinkel $\text{Cr}-\text{P}(2)-\text{P}(1)-\text{Fe} = 122.6^\circ$]. Für den $\text{Fe}-\text{P}$ -Kontakt wird ein Abstand von $2.286(3)$ Å gemessen, der sich gut in den weiten Bereich von 2.12 bis 2.39 Å für solche Bindungen in niedervalenten Carbonylisen-Verbindungen eingliedert^[19].

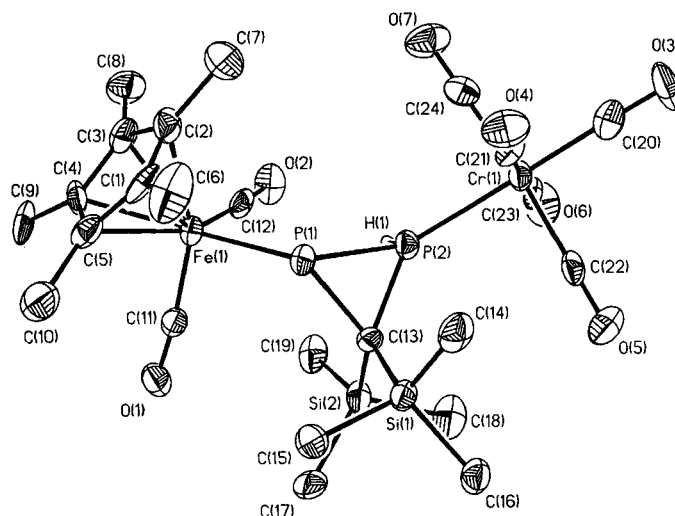


Abb. 1. Molekülstruktur von **9** im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkeln [$^\circ$]: $\text{Fe}(1)-\text{P}(1)$ $2.286(3)$, $\text{P}(1)-\text{P}(2)$ $2.163(3)$, $\text{P}(1)-\text{C}(13)$ $1.933(9)$, $\text{P}(2)-\text{C}(13)$ $1.865(8)$, $\text{P}(2)-\text{H}(1)$ $1.211(74)$; $\text{Fe}(1)-\text{P}(1)-\text{P}(2)$ $120.8(1)$, $\text{Fe}(1)-\text{P}(1)-\text{C}(13)$ $123.8(2)$, $\text{P}(2)-\text{P}(1)-\text{C}(13)$ $53.8(2)$, $\text{Cr}(1)-\text{P}(2)-\text{P}(1)$ $135.1(1)$, $\text{Cr}(1)-\text{P}(2)-\text{C}(13)$ $137.3(3)$, $\text{Cr}(1)-\text{P}(2)-\text{H}(1)$ $110.5(32)$, $\text{P}(1)-\text{P}(2)-\text{C}(13)$ $56.8(3)$, $\text{P}(1)-\text{C}(13)-\text{P}(2)$ $69.4(3)$, $\text{P}(1)-\text{C}(13)-\text{Si}(1)$ $102.6(3)$, $\text{P}(2)-\text{C}(13)-\text{Si}(1)$ $120.3(4)$, $\text{P}(1)-\text{C}(13)-\text{Si}(2)$ $130.1(5)$, $\text{P}(2)-\text{C}(13)-\text{Si}(2)$ $113.4(3)$, $\text{Si}(1)-\text{C}(13)-\text{Si}(2)$ $114.6(5)$

Die $\text{Cr}-\text{P}$ -Bindung von $2.381(3)$ Å ist gegenüber dem berechneten Einfachbindungsabstand $\text{Cr}(0)-\text{P}$, der sich aus den Kovalenzradien von $\text{Cr}(0)$ (1.48 Å)^[20] und P (1.10 Å)^[21] zu 2.58 Å ergibt, deutlich verkürzt. Chrom-Phosphor- σ -Bindungsabstände in niedervalenten Carbonylkomplexen fallen in den Bereich von 2.240 für die $\text{Cr}-\mu_3\text{-P}$ -Bindung in **16**^[22] bis 2.48 Å in **17**^[23].

Im Diphosphiran **9** ist der $\text{P}-\text{P}$ -Abstand [$2.163(3)$ Å] deutlich kürzer als jener in **11** [$2.206(2)$ Å], jedoch gut vergleichbar mit der $\text{P}-\text{P}$ -Bindung in **18** [$2.175(2)$ Å]^[24]. Als Standardbindungsgröße für eine $\text{P}-\text{P}$ -Einfachbindung wird ein Wert von 2.225 Å angenommen^[25].

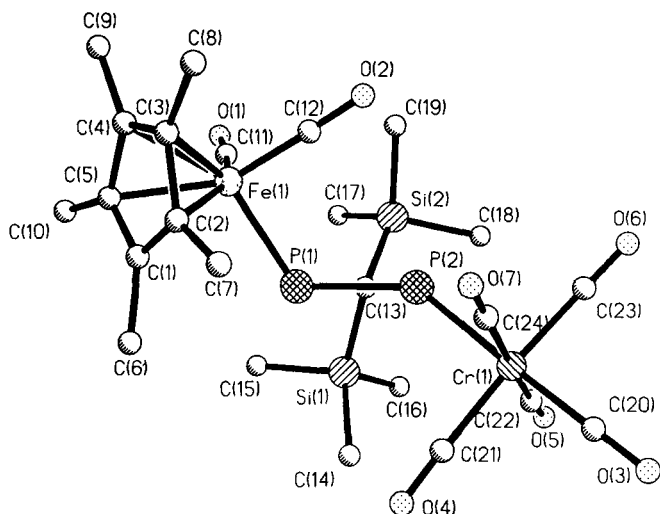
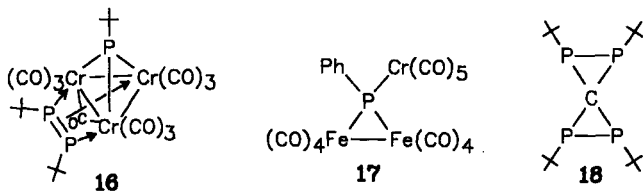


Abb. 2. Blick auf **9** entlang der Ebene durch die Atome P(1), P(2) und C(13)



Die beiden P–C-Bindungen [P(1)–C(13) = 1.933(9); P(2)–C(13) = 1.865(8) Å] unterscheiden sich geringfügig. Der längere Abstand rührt vermutlich aus nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen dem sperrigen (C₅Me₃)(CO)₂-Fe-Substituenten und der *cis*-ständigen Trimethylsilylgruppe her. Eine solche Wechselwirkung ist auch an der Orientierung der Ebene C(13)–Si(1)–Si(2) relativ zur Ebene P(1)–P(2)–C(13) erkennbar. Beide Ebenen stehen nicht orthogonal zueinander, sondern schließen einen Winkel $\psi = 122.6^\circ$ ein (Abb. 2). Damit weichen die Silylgruppen dem jeweils benachbarten Metallkomplexfragment aus. In **11** beträgt der entsprechende Winkel ψ nur 93.1° . Das phosphorständige Wasserstoffatom wurde im Abstand von 1.211(74) Å in *cis*-Position zum Eisen lokalisiert. Der endocyclische Winkel P(1)–C(13)–P(2) [$69.4(3)^\circ$] ist gegenüber den Winkeln an den P-Atomen C(13)–P(1)–P(2) [$53.8(2)^\circ$] und P(1)–P(2)–C(13) [$56.8(3)^\circ$] deutlich aufgeweitet. Im Einklang mit der längeren Bindung P(1)–C(13) ist der endocyclische Winkel an P(1) gegenüber jenem an P(2) geringfügig gestaucht. Es ist auffällig, daß der exocyclische Winkel P(1)–C(13)–Si(2) mit $130.1(5)^\circ$ deutlich gegenüber dem Winkel zum zweiten Si-Atom P(1)–C(13)–Si(1) [$102.6(3)^\circ$] aufgeweitet ist. Bei den Winkeln P(2)–C(13)–Si(1) [$120.3(4)^\circ$] und P(2)–C(13)–Si(2) [$113.4(3)^\circ$] fällt dieser Unterschied, den wir wiederum auf sterische Wechselwirkungen zurückführen, weit weniger ins Gewicht. Die beiden exocyclischen Winkel von P(2) zum Chromatom C(13)–P(2)–Cr = $137.3(3)^\circ$ und P(1)–P(2)–Cr = $135.1(1)^\circ$ sind vergleichbar, aber übertreffen jene exocyclischen Winkel, die das Fe-Atom und P(1) miteinander ein-

schließen [Fe–P(1)–C(13) = $123.8(2)^\circ$; Fe–P(1)–P(2) = $120.8(1)^\circ$], signifikant. Dies deutet auf den größeren Raumanspruch des Cr(CO)₅-Fragments relativ zum (C₅Me₃)(CO)₂Fe-Substituenten hin.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *BASF AG, Ludwigshafen*, in dankenswerter Weise unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter N₂ in N₂-gesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln. (η^5 -C₅Me₃)(CO)₂Fe–P(SiMe₃)₂^[11], CIP=C(SiMe₃)₂^[10] und [(Z)-C₈H₁₄]Cr(CO)₅^[9] wurden nach Literaturangaben hergestellt. – IR: Mattson Polaris (FT-IR)/Atari 1040 ST^F unter Verwendung des Programmpakets POLARIS. – ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR: Bruker AM 300 und Bruker AC 100. – MS: Varian MAT CH5-DF (EI-Mode, 70 eV, Quelle 250 °C). – Analysen: Fa. Dornis u. Kolbe (Mülheim/Ruhr).

Darstellung von (η^5 -C₅Me₃)(CO)₂FePH₂ (5**):** Zu einer Lösung von 6.40 g (15.1 mmol) (η^5 -C₅Me₃)(CO)₂FeP(SiMe₃)₂ in 40 ml *n*-Pentan tropft man bei 20 °C unter Rühren 1.39 g (30.2 mmol) Ethanol. Man fügt 1 Tropfen 0.1 M HCl hinzu und läßt 12 h rühren. Die ursprünglich dunkelrote Lösung ist dann orangefarben. Sie wird auf 20 ml eingengt. Durch Kristallisation bei –30 °C erhält man 3.30 g (78%) **5** in orangefarbenen Nadeln. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2241$ m cm⁻¹ [ν (PH)], 1987 sst, 1936 sst [ν (CO)], 1380 m, 1074 m, 1030 m, 639 m, 591 m, 575 m. – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.33$ (d, J_{PH} = 152.6 Hz, 2H, PH), 1.38 [d, J_{PH} = 0.9 Hz, 15H, C₅(CH₃)₅]. – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 9.1$ [d, J_{PC} = C₅(CH₃)₅], 95.3 [d, J_{PC} = 14.2 Hz, C₅(CH₃)₅], 217.2 (s, CO), 217.3 (s, CO). – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = -170.4$ (s). – ³¹P{¹H-gekoppelt}-NMR (C₆D₆): $\delta = -170.4$ (t, J_{PH} = 152.6 Hz). – MS (EI): *m/z* = 280 [M⁺], 224 [M⁺ – 2 CO], 190 [M⁺ – 2 CO – PH₂ – H].

C₁₂H₁₇FeO₂P (280.1) Ber. C 51.46 H 6.12 Fe 19.94
Gef. C 52.30 H 6.22 Fe 19.38

Darstellung von (η^5 -C₅Me₃)(CO)₂Fe–P–C(SiMe₃)₂–PH–[Cr(CO)₅] (9**):** Zu einer Lösung von 0.460 g (2.05 mmol) **5** in 25 ml *n*-Pentan wird bei –20 °C unter Rühren zügig eine Lösung von 0.570 g (2.03 mmol) CIP=C(SiMe₃)₂ in 20 ml *n*-Pentan getropft. Nach 10 min fügt man 0.220 g (2.20 mmol) Triethylamin hinzu, läßt das Reaktionsgemisch langsam auf 20 °C erwärmen und rührt weitere 3 h. Dann wird die Lösung mit 1.20 g (4.00 mmol) festem [(Z)-Cycloocten]Cr(CO)₅ versetzt und 1 weitere h gerührt. Das Gemisch wird auf 15 ml konzentriert und bei –30 °C gelagert, wobei 0.270 g (20%) **9** als orangefarbener Feststoff auskristallisiert. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2332$ w cm⁻¹ [ν (PH)], 2059 st [ν Cr(CO)], 1996 sst [ν Fe(CO)], 1929 sst br [ν Cr(CO)], 1917 sst [ν Fe(CO)], 1250 m [δ (SiMe₃)], 844 st [ν (SiMe₃)], 670 s, 652 s. – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.34$ [s, 9H, Si(CH₃)₃], 0.40 [d, J_{PH} = 2.1 Hz, 9H, Si(CH₃)₃], 1.35 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 3.48 (dd, J_{PH} = 304.2/2.9 Hz, 1H, PH). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 2.3$ [s, Si(CH₃)₃], 2.8 [d, J_{PC} = 3.3 Hz, Si(CH₃)₃], 8.7 [d, J_{PC} = 10.2 Hz, C₅(CH₃)₅], 97.3 [d, J_{PC} = 1.7 Hz, C₅(CH₃)₅], 217.0 [s, Fe(CO)], 217.6 [s, Fe(CO)], 219.1 [m, Cr(CO)₅]. – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = -115.9$ (d, J_{PP} = 276 Hz, PCr), –24.8 (d, J_{PP} = 276 Hz, PFe). – ³¹P{¹H-gekoppelt}-NMR (C₆D₆): $\delta = -115.9$ (dd, J_{PP} = 276, J_{PH} = 304 Hz, PCr), –24.8 (d, J_{PP} = 276 Hz, PFe). – MS (EI): *m/z* = 660 [M⁺].

C₂₄H₃₄CrFeO₇P₂Si₂ (660.5) Ber. C 43.64 H 5.19
Gef. C 43.65 H 5.25

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\overline{\text{P}})]_2\text{P}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**12**): Zu einer Lösung von 1.12 g (5.00 mmol) $\text{CIP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in 30 ml *n*-Pentan wird bei -20°C eine Lösung von 0.700 g (2.50 mmol) **5** in 15 ml *n*-Pentan getropft. Beim langsamen Erwärmen nimmt die zunächst orangefarbene Lösung eine dunkelrote Farbe an. Es wird 45 min bei 20°C gerührt und anschließend Triethylamin (0.500 g, 5.00 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird auf 20 ml eingengt und bei -30°C gelagert, wobei sich ein schwarzroter Feststoff abscheidet. Dieser wird abfiltriert und in einer Mischung aus 10 ml Diethylether und 10 ml *n*-Pentan gelöst. Bei -30°C wird erneut kristallisiert, wobei 0.410 g (22%) **12** als mikrokristalliner schwarzer Feststoff gewonnen werden. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1980$ sst cm^{-1} , 1932 sst $[\nu(\text{CO})]$, 1379 m, 1246 m $[\delta(\text{SiMe}_3)]$, 841 st $[\rho(\text{SiMe}_3)]$, 576 s. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.55$ [d, $J_{\text{PH}} = 1.1$ Hz, 9H, Si(CH₃)₃], 0.59 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 1.59 [d, $J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 15H, C₅(CH₃)₅], 1.65 [d, $J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 15H, C₅(CH₃)₅]. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.7$ [d, $J_{\text{PC}} = 7.8$ Hz, Si(CH₃)₃], 3.1 [dd, $J_{\text{PC}} = 6.3/3.3$ Hz, Si(CH₃)₃], 9.4 [d, $J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz, C₅(CH₃)₅], 9.8 [d, $J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz, C₅(CH₃)₅], 95.4 [d, $J_{\text{PC}} = 1.0$ Hz, C₅(CH₃)₅], 96.4 [d, $J_{\text{PC}} = 1.0$ Hz, C₅(CH₃)₅], 217.3 (m, CO). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -135.4$ [dd, $J_{\text{PP}} = 232/220$, PCHSi(CH₃)₃], -68.7 (dd, $J_{\text{PP}} = 220/198$, PFe), -30.0 (dd, $J_{\text{PP}} = 232/198$, PFe). — MS (EI): $m/z = 746$ [M⁺], 476 [M⁺ - 4 CO - C(SiMe₃)₂].

$\text{C}_{31}\text{H}_{49}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{P}_3\text{Si}_2$ (746.5) Ber. C 49.88 H 6.62
Gef. C 49.76 H 6.69

Röntgenstrukturanalyse von 9: Ein Kristall der Dimensionen $0.1 \times 0.2 \times 0.3$ mm wurde auf einem Siemens-P2₁-Vierkreisdiffrak-

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Schwingungsparameter [$\text{Å}^2 \times 10^3$] von 9. Äquivalente isotrope *U* definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	2946(1)	5765(1)	6883(1)	24(1)
Cr(1)	-7(1)	10479(1)	7267(1)	26(1)
P(1)	2245(2)	7009(2)	7879(2)	25(1)
P(2)	1882(2)	8945(2)	7208(2)	25(1)
Si(1)	3100(2)	7940(2)	9391(2)	27(1)
Si(2)	5015(2)	8534(2)	7285(2)	31(1)
O(1)	5801(6)	5363(5)	7146(5)	45(3)
O(2)	2831(6)	7792(5)	5043(4)	43(3)
O(3)	-2362(7)	12465(6)	7254(5)	58(3)
O(4)	-1694(6)	8930(6)	9044(5)	48(3)
O(5)	1497(6)	11381(5)	8507(5)	46(3)
O(6)	1434(7)	12186(5)	5454(5)	53(3)
O(7)	-1214(6)	9532(6)	5880(5)	53(3)
C(1)	1642(9)	4527(7)	7913(6)	33(4)
C(2)	1057(8)	5175(7)	7011(7)	35(4)
C(3)	1973(9)	4878(7)	6177(6)	33(4)
C(4)	3107(8)	4106(7)	6579(6)	30(4)
C(5)	2932(9)	3896(7)	7655(6)	34(4)
C(6)	974(10)	4493(8)	8965(6)	58(5)
C(7)	-315(9)	5933(9)	6936(8)	63(5)
C(8)	1710(9)	5271(8)	5092(6)	48(4)
C(9)	4269(9)	3533(7)	5992(7)	46(4)
C(10)	3858(10)	3041(7)	8398(7)	57(5)
C(11)	4657(9)	5579(7)	7050(6)	28(4)
C(12)	2891(8)	7004(8)	5786(7)	29(4)
C(13)	3314(7)	8157(7)	7966(5)	22(3)
C(14)	1321(8)	8142(7)	9979(6)	38(4)
C(15)	3822(9)	6363(6)	10014(6)	40(4)
C(16)	3967(8)	8982(7)	9735(6)	35(4)
C(17)	6423(8)	7572(7)	7993(7)	43(4)
C(18)	5058(9)	10148(7)	7157(7)	51(4)
C(19)	5405(8)	8419(7)	5969(6)	40(4)
C(20)	-1464(10)	11698(8)	7246(7)	42(4)
C(21)	-1009(9)	9486(8)	8402(7)	34(4)
C(22)	905(8)	11019(7)	8070(6)	31(4)
C(23)	894(9)	11526(7)	6123(7)	33(4)
C(24)	-757(8)	9878(8)	6404(6)	32(4)

tometer bei 173 K mit Graphit-monochromatisierter Mo-K α -Strahlung vermessen. Die Zelldimensionen ergaben sich aus 14 verfeinerten Reflexpositionen ($6^\circ \leq 2\Theta \leq 19^\circ$): $a = 10.093(5)$, $b = 11.849(6)$, $c = 14.036(6)$ Å, $\alpha = 71.04(3)$, $\beta = 79.83(4)$, $\gamma = 79.07(4)^\circ$, $V = 1546.7(12)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{ber}} = 1.418$ g cm⁻³, $\mu = 1.026$ mm⁻¹; triklin, Raumgruppe *P1*, ω -scan-Datensammlung von 5440 unabhängigen Intensitäten ($2\Theta_{\text{max}} = 50.0^\circ$), davon 3089 beobachtet ($F > 4.0\sigma(F)$). Empirische Ellipsoid-Absorptionskorrektur mit ψ -scans von 10 Reflexen im 2Θ -Bereich von $4-45^\circ$, max./min. Transmission 0.5030/0.4731. Strukturlösung mit direkten Methoden und Verfeinerung von 337 Parametern mit SHELXTL PLUS (VMS), berechnete Wasserstoff-Atomlagen und $U_{\text{iso}} = 0.06$, $R = 0.067$, $R_w = 0.050$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$, maximale Restelektronendichte 0.58 eÅ⁻³. Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten.

[¹] XXVI. Mitteilung: L. Weber, I. Schumann, H.-G. Stämmler, B. Neumann, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.

[²] Röntgenstrukturanalyse.

[³] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327.

[⁴] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 924; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104.

[⁵] A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, R. Mathieu, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 575.

[⁶] L. Weber, *Chem. Rev.*, im Druck.

[⁷] L. Weber, R. Kirchhoff, R. Boese, H.-G. Stämmler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1293.

[⁸] E. Niecke, D. Schmidt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1659.

[⁹] F.-W. Grevels, V. Skibbe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 681.

[¹⁰] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2159.

[¹¹] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1193.

[¹²] E. A. V. Ebsworth, R. Mayo, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 65; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 68.

[¹³] D. S. Bohle, G. R. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, M. J. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *348*, 385.

[¹⁴] S. B. Colbran, B. F. G. Johnson, J. Lewis, R. M. Sorrell, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, C1.

[¹⁵] [^{15a}] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *459*, 157; **1980**, *467*, 105; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 608. — [^{15b}] H. Schäfer, J. Zipfel, B. Migula, D. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *501*, 111. — [^{15c}] H. Schäfer, J. Zipfel, B. Gutekunst, U. Lemmert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *529*, 157.

[¹⁶] L. Weber, E. Lücke, R. Boese, *Organometallics* **1988**, *7*, 978.

[¹⁷] A. Rühlicke, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **1990**.

[¹⁸] L. Weber, U. Sonnenberg, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 725.

[¹⁹] [^{19a}] K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiecionek, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 739. — [^{19b}] R. Lal De, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1986**, *41*, 273. — [^{19c}] A. M. Arif, A. H. Cowley, M. Pakulsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2553. — [^{19d}] G. D. Williams, G. J. Geoffroy, R. R. Whittle, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 725. — [^{19e}] L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 303.

[²⁰] F. A. Cotton, D. C. Richardson, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1851.

[²¹] L. Pauling, *Grundlagen der Chemie*, VCH, Weinheim, **1973**, S. 170.

[²²] J. Borm, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1069.

[²³] G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich, H. G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 59.

[²⁴] K.-F. Tebbe, T. Heinlein, M. Fehér, *Z. Kristallogr.* **1985**, *172*, 89.

[²⁵] K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *468*, 202, und hierin zitierte Literatur.

[72/92]

CAS-Registry-Nummern

5: 141088-26-8 / **6:** 141088-29-1 / **8:** 141088-30-4 / **9:** 141088-27-9 / **12:** 141088-28-0 / $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2$: 96013-20-6 / $\text{CIP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$: 79454-85-6 / (*Z*)- $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cr}(\text{CO})_5$: 92889-73-1