

Ein Beitrag zur Reaktivität von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2$ gegenüber P-Chlormethylenphosphanen

Lothar Weber, Ralf Kirchhoff, Hans-Georg Stammer und Beate Neumann

Bielefeld, Fakultät für Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1994.

Inhaltsübersicht. Die Reaktion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**2**) mit drei Äquivalenten des P-Chlorphosphaalkens $\text{Cl-P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3a**) lieferte das 3-Methandiyl-1,3,5,6-tetra-phosphabicyclo[3.1.0]hex-2-ene $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P-P-C}(\text{SiMe}_3)_2\text{-P}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{-P}$ (**6a**). Demgegenüber reagiert **2** mit zwei Äquivalenten an

$\text{Cl-P}=\text{C}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ (**3b**) zu der thermolabilen Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}[\text{P}=\text{C}(\text{Ph})\text{SiMe}_3]_2$ (**4b**), die sich bei der Behandlung mit überschüssigen **3b** zersetzt. **4b** wird auch bei der Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)\text{-P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1a**) mit zwei Äquivalenten **3b** erhalten.

On the Reactivity of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2$ Toward P-Chloromethylene phosphanes

Abstract. The reaction of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**2**) with three equivalents of $\text{Cl-P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3a**) afforded the 3-methandiyl-1,3,5,6-tetraphosphabicyclo[3.1.0]hex-2-ene $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P-P-C}(\text{SiMe}_3)_2\text{-P}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{-P}$ (**6a**). In contrast, **2** reacts with two equivalents of $\text{Cl-P}=\text{C}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ (**3b**) to give the thermolabile $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\cdot$

$(\text{CO})_2\text{Fe-P}[\text{P}=\text{C}(\text{Ph})\text{SiMe}_3]_2$ (**4b**) which decomposed during the reaction with further **3b**. **4b** was also obtained from $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1a**) and two equivalents of **3b**.

Keywords: Methylene phosphanes, x-ray analysis, iron complex

Einleitung

Konjugierte wie auch nicht-konjugierte Phosphacarbaoligoene mit $\text{P}=\text{C}$ - und $\text{P}=\text{P}$ -Funktionen [1] cyclisieren in Abwesenheit sperriger Substituenten spontan zu Triphosphabicyclo[1.1.0]butanen [1–3] bzw. Pentaphosphabicyclo[3.1.0]hexanen [4].

Metallierte 1,2-Diphosphapropene **1** zeigen interessante Umlagerungen [5, 6], was uns zum Studium von Metall-funktionalisierten 2,3,4-Triphosphapenta-1,4-dienen **4** veranlaßte. Die Verbindung **6a** war bereits Gegenstand einer Kurzmitteilung [7].

Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung des Disilylphosphido-Komplexes **2** [8] mit zwei Äquivalenten $\text{ClP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3a**) [9a] in n-Pentan liefert anstelle der erwarteten Verbindung **4a** zu gleichen Teilen das Metallodiphosphapropen **1a** und den Bicyclus **6a** (^{31}P -NMR-Kontrolle). Die Synthese von **6a**

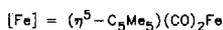
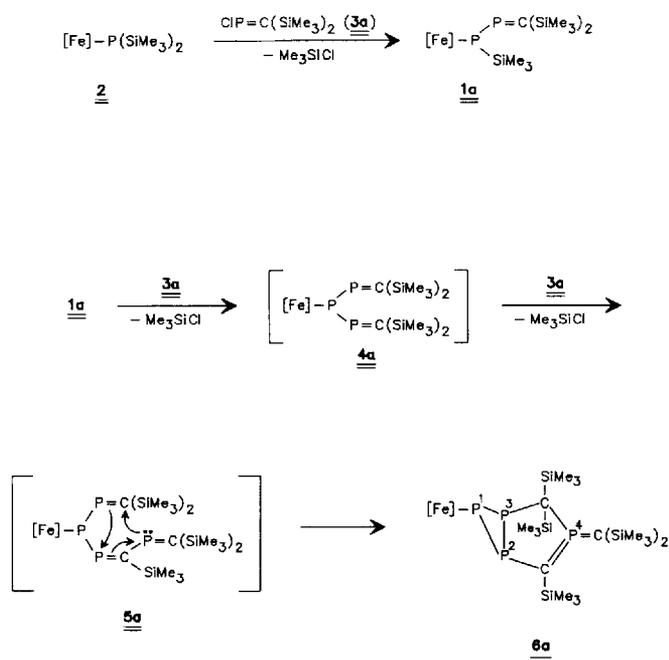
läßt sich durch die Verwendung von drei Äquivalenten **3a** in THF optimieren. Das intermediäre Auftreten von **4a** konnte dabei nicht nachgewiesen werden (^{31}P -NMR-Kontrolle) (s. Schema 1).

Nach Entfernung flüchtiger Komponenten im Vakuum wird analysenreines **6a** durch Kristallisation des Rückstandes aus Diethylether bei -30°C gewonnen (Ausb. 27%).

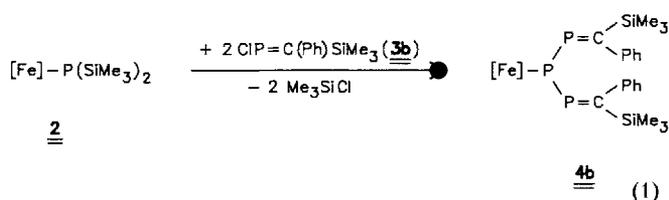
Die roten Kristallplättchen sind luft- und feuchtigkeitsstabil. Sie lösen sich mäßig in Ether und Benzol und gut in THF, während sie in gesättigten Kohlenwasserstoffen schwer löslich sind. Lösungen von **6a** können bei 20°C über Monate unzersetzt gelagert werden.

Demgegenüber reagiert **2** mit zwei Äquivalenten $\text{ClP}=\text{C}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ (**3b**) zum 3-Metall-2,3,4-triphosphapenta-1,4-pentadien (**4b**), das bei -30°C als schwarzer, noch verunreinigter Feststoff aus n-Pentan ausfällt (Gl. (1)). Wegen der ausgeprägten Thermolabilität der Verbindung (**4b** zersetzt sich in Benzol bei 20°C innerhalb weniger

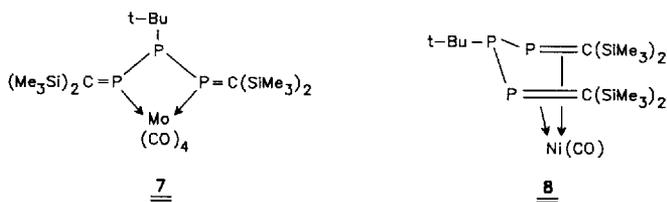
Minuten) scheiterten alle Reinigungsversuche. Als Feststoff kann **4b** bei -30°C einige Wochen unzersetzt gelagert werden.



Schema 1

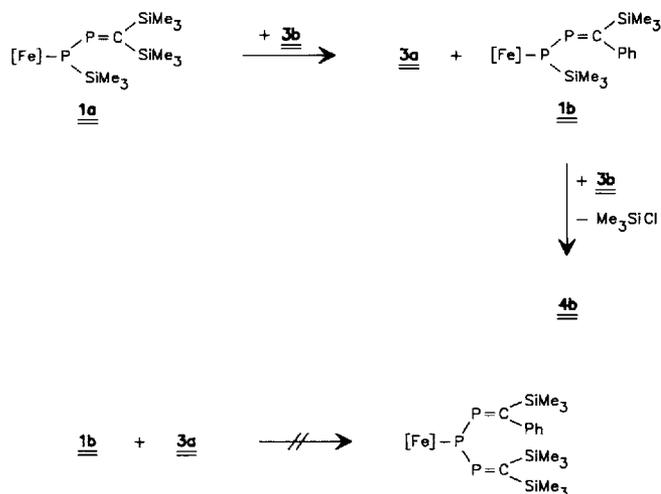


Neben einigen in der Literatur erwähnten organisch-substituierten 2,3,4-Triphospha-1,4-pentadienen [10–12] ist **4b** die erste Übergangsmetall-substituierte Verbindung dieser Art. Im Gegensatz zu den organischen Analoga, die Komplexe wie **7** oder **8** bilden [11], führten Koordinationsversuche von **4b** mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Mo}(\text{CO})_4$ nur zur Zersetzung der Edukte.



Die stark unterschiedlichen Reaktivitäten der Chlorphosphaalkene **3a** und **3b** gegenüber **2** haben uns veranlaßt, die η^1 -1,2-Diphosphapropenyl-Komplexe **1a** und

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}=\text{C}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ (**1b**) [6] mit dem jeweils anders substituierten Phosphaalken **3b** und **3a** umzusetzen.



Schema 2

Dabei erweist sich **1b** gegenüber überschüssigem **3a** als inert, während **1a** von einem Äquivalent **3b** sauber in **1b** und **3a** übergeführt wird. Es überrascht, daß die P–P-Bindung in **1a** bevorzugt vor der P–Si-Bindung gespalten wurde. **1a** reagiert mit überschüssigem **3b** zu **4b** und nicht identifizierten Zersetzungsprodukten.

Spektren

Das metallorganische Komplexfragment gibt sich im IR-Spektrum von **6a** durch zwei sehr intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden bei $\nu = 1990$ und 1947 cm^{-1} zu erkennen.

Aufgrund seiner vier chemisch nicht äquivalenten ^{31}P -Kerne weist das ^{31}P -NMR-Spektrum von **6a** vier Signalgruppen auf, von denen die drei im Hochfeldbereich dem Cyclotriphosphanbaustein zuzuordnen sind. Hierbei zeigt das Signal bei $\delta = -144,7$ (ddd, $^1J_{12} = 193$, $^1J_{23} = 179$, $^2J_{24} = 32 \text{ Hz}$) die größte Kopplungskonstante aller drei Ringphosphoratome zum λ^5 , σ^3 -Phosphor P(4) und wird somit dem in Allylstellung befindlichen Atom P(2) zugeordnet. Das Signal bei höchstem Feld [$\delta = -174,0$ (ddd, $^1J_{13} = 218$, $^1J_{23} = 179$, $^2J_{34} = 15 \text{ Hz}$)] resultiert vom Brückenkopffatom P(3). Die Resonanz des metallierten Phosphoratoms P(1) wird bei $\delta = -49,7$ (ddd, $^1J_{13} = 218$, $^1J_{12} = 193$, $^3J_{14} = 15 \text{ Hz}$) beobachtet.

Das Signal für das λ^5 , σ^3 -P-Atom P(4) tritt im typischen Tieffeldbereich für Bis(methylen)phosphorane [13] auf ($\delta = 171,9$, dt, $^2J_{24} = 32$, $^2J_{34} = ^1J_{14} = 15 \text{ Hz}$).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **6a** zeigt im Hochfeldbereich fünf Signale für die Protonen der fünf chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Me_3Si -Gruppen. Die Wasserstoffkerne der Substituenten an der exocyclischen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}$ -Einheit absorbieren jeweils als Dublett ($\delta = 0,42$, d, $^4J_{\text{PH}} = 2,6 \text{ Hz}$; $0,68$, d, $^4J_{\text{PH}} = 1,4 \text{ Hz}$).

Die Protonen der beiden (Me_3Si) -Reste am endocyclischen quaternären Kohlenstoffatom werden als Singulets beobachtet ($\delta = 0,46; 0,52$). Ein Multiplett bei $\delta = 0,72$ ordnen wir der Me_3Si -Einheit am endocyclischen $\sigma^3\text{-C}$ -Atom zu.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird letzteres bei $\delta = 39,7$ (ddd, $^1J_{\text{PC}} = 98,3; 35,1; ^2J_{\text{PC}} = 8,5$ Hz) beobachtet. Das exocyclische Methylenkohlenstoffatom gibt wegen der Kopplung zu P(4) ($^1J_{\text{PC}} = 20,9$ Hz) und gleichgroßen Kopplungen zu P(2) und P(3) ($^3J_{\text{PC}} = 4,5$ Hz) Anlaß zu einem Dublett von Triplets bei $\delta = 56,2$.

Im Bis(methylen)phosphoran $\text{Bu}^1\text{P}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ werden für die ^{13}C -Kerne der Methylenfunktionen Dubletts bei $\delta = 84,0$ ($^1J_{\text{PC}} = 37,2$ Hz) gemessen [13].

Verbindung **4b** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ein AX_2 -Spinsystem ($\delta_{\text{A}} = 13,6; \delta_{\text{X}} = 370,5; ^1J_{\text{AX}} = 286$ Hz), was auf die Präsenz einer Spiegelebene durch das Eisen, das metallierte Phosphoratom sowie durch die Mitte des P(2)—P(3)-Vektors hindeutet. Im Einklang hiermit findet sich im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 0,28$ für alle Me_3Si -Protonen. Die Labilität von **4b** in Lösung vereitelte die Aufnahme eines brauchbaren $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums.

Röntgenstrukturanalyse von **6a**

Die gemessenen Parameter und kristallographischen Daten von **6a** sind in Tab. 1 aufgelistet. Die Atomkoordi-

Table 1 Röntgenographische Daten (Standardabweichungen) zur Kristallstrukturanalyse von **6a**

emp. Formel, Molmasse/a. u.	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{FeO}_2\text{P}_4\text{Si}_5$, 773,0
Kristallgröße/mm ³	0,1 × 0,25 × 0,5
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
Gitterkonstanten bzw.	a = 9,174(2) b = 12,136(4) c = 20,041(6) $\alpha = 80,81(3)$ $\beta = 84,89(2)$ $\gamma = 74,95(2)$
Zellvolumen/Å ³	V = 2 124,4(11)
Zahl der Moleküle/Zelle	Z = 2
$d_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,208
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	0,665
Scan-Typ	ω -Scan
Meßtemperatur/K	173
Meßbereich/°	$3,0 < 2\theta < 50,0$
Datenbereich	$0 \leq h \leq 10$ $-13 \leq k \leq 14$ $-23 \leq l \leq 23$
gem. Reflexe	8 007
davon symmetrieunabhängig	7 500
davon berücksichtigt	3 570 ($F > 4,0\sigma(F)$)
Zahl der verfeinerten Parameter	379
R	0,076
R_w	0,060
Güte der Anpassung	1,99
Restelektronendichten $\Delta\rho_{\text{min}}/\text{e}/\text{Å}^3$	-0,57
und $\Delta\rho_{\text{max}}/\text{e}/\text{Å}^3$	0,47

naten und isotropen Auslenkungsparameter sind in Tab. 2 angegeben, während Tab. 3 ausgewählte Bindungslängen und -winkel beinhaltet. Die Molekülstruktur ist in Abb. 1 dargestellt.

Die Analyse liefert das Bild eines bicyclischen Moleküls, in welchem ein Cyclotriphosphanring an eine 1,2,4-Triphosphacyclopenta-3-en-Einheit kondensiert ist. Das dreifach-koordinierte Atom P(4) trägt eine exocyclische Bis(trimethylsilyl)methylengruppe. Das Molekül liegt in der sterisch begünstigten Briefumschlag-Konformation vor, bei der das $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}^*$ -Fragment an P(1)

Table 2 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungskoeffizienten ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

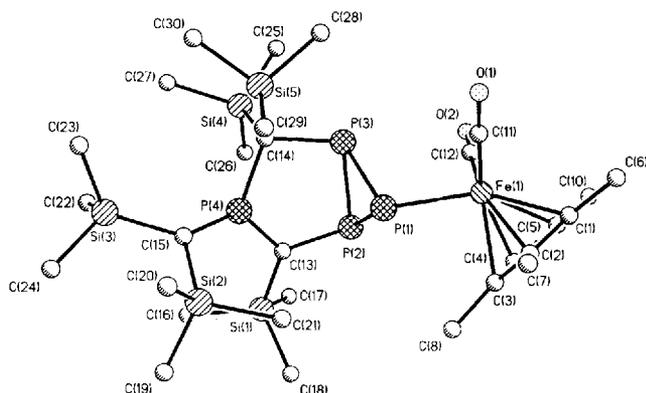
Atom	x	y	z	U(eq) ^a
Fe(1)	1 182(1)	-87(1)	6 337(1)	44(1)
P(1)	78(3)	1 285(2)	7 038(1)	44(1)
P(2)	-2 015(3)	837(2)	7 478(1)	44(1)
P(3)	-2 083(3)	2 177(2)	6 586(1)	46(1)
P(4)	-2 563(2)	3 174(2)	7 890(1)	37(1)
Si(1)	-3 226(3)	1 096(2)	8 949(1)	56(1)
Si(2)	-499(3)	3 424(3)	8 916(2)	66(1)
Si(3)	-3 399(3)	5 435(3)	8 583(2)	70(1)
Si(4)	-4 978(3)	3 858(2)	6 795(2)	55(1)
Si(5)	-1 833(3)	4 616(2)	6 453(2)	54(1)
O(1)	1 983(9)	1 722(7)	5 371(4)	99(4)
O(2)	-1 557(8)	-114(7)	5 741(4)	92(4)
C(1)	3 161(12)	-1 296(9)	6 095(6)	61(5)
C(2)	3 364(11)	-870(8)	6 688(7)	61(5)
C(3)	2 289(12)	-1 153(8)	7 193(6)	52(5)
C(4)	1 445(11)	-1 739(8)	6 897(6)	53(5)
C(5)	1 980(12)	-1 835(8)	6 238(6)	55(5)
C(6)	4 175(12)	-1 276(10)	5 478(6)	117(7)
C(7)	4 573(11)	-296(10)	6 794(7)	127(8)
C(8)	2 149(12)	-950(9)	7 916(6)	117(7)
C(9)	228(11)	-2 249(9)	7 264(6)	104(7)
C(10)	1 489(13)	-2 450(8)	5 748(6)	109(7)
C(11)	1 638(11)	1 027(9)	5 759(6)	63(5)
C(12)	-502(11)	-48(9)	5 973(6)	63(5)
C(13)	-2 505(8)	1 770(7)	8 119(4)	38(4)
C(14)	-2 869(8)	3 551(6)	6 971(4)	32(3)
C(15)	-2 217(9)	4 009(7)	8 414(4)	44(4)
C(16)	-4 375(11)	2 182(8)	9 454(5)	89(6)
C(17)	-4 466(10)	207(8)	8 756(5)	84(5)
C(18)	-1 723(11)	91(9)	9 450(6)	117(7)
C(19)	-840(11)	3 042(9)	9 847(5)	96(6)
C(20)	644(11)	4 523(10)	8 784(6)	118(8)
C(21)	789(9)	2 104(8)	8 645(5)	74(5)
C(22)	-5 351(12)	5 438(11)	8 683(9)	212(12)
C(23)	-3 269(18)	6 722(10)	8 013(8)	234(12)
C(24)	-3 052(16)	5 796(13)	9 396(7)	223(12)
C(25)	-5 272(12)	3 839(14)	5 912(6)	186(11)
C(26)	-5 899(9)	2 821(8)	7 314(6)	101(6)
C(27)	-6 082(11)	5 301(10)	6 957(8)	168(10)
C(28)	-1 411(14)	4 305(11)	5 582(6)	150(9)
C(29)	-49(10)	4 548(9)	6 824(2)	116(7)
C(30)	-2 908(12)	6 110(9)	6 316(7)	145(8)

^a) Äquivalente isotrope U definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **6a**

Abstände/Å	Winkel/°
P(1)—P(2) 2,202(4)	P(1)—P(2)—P(3) 59,7(1)
P(1)—P(3) 2,195(3)	P(1)—P(3)—P(2) 60,0(1)
P(2)—P(3) 2,210(3)	P(2)—P(1)—P(3) 60,4(1)
P(1)—Fe(1) 2,321(3)	P(2)—P(3)—C(14) 102,1(3)
P(2)—C(13) 1,799(9)	P(3)—C(14)—P(4) 106,5(3)
P(4)—C(13) 1,680(8)	C(14)—P(4)—C(15) 127,7(4)
P(4)—C(14) 1,853(8)	C(13)—P(4)—C(14) 108,7(4)
P(4)—C(15) 1,673(10)	C(13)—P(4)—C(15) 123,4(4)
P(3)—C(14) 1,893(8)	P(2)—C(13)—P(4) 118,2(5)
Si(1)—C(13) 1,876(8)	P(3)—P(2)—C(13) 98,1(3)
Si(2)—C(15) 1,864(8)	P(2)—C(13)—Si(1) 114,5(5)
Si(3)—C(15) 1,853(8)	P(4)—C(13)—Si(1) 126,5(5)
Si(4)—C(14) 1,927(8)	P(4)—C(15)—Si(3) 127,3(5)
Si(5)—C(14) 1,920(8)	P(4)—C(15)—Si(2) 116,9(4)
	Si(2)—C(15)—Si(3) 115,7(5)

und die exocyclische Methylengruppe nahezu äquatoriale Orientierungen besitzen. Der Interplanarwinkel zwischen der Ebene durch P(1), P(2), P(3) und der besten Ebene durch die Atome P(2), C(13), P(4), C(14), P(3) beträgt 85,6°.

Abb.1 Molekülstruktur von **6a** im Kristall

Für die Fe—P-Bindung wird ein Abstand von 2,321(3) Å gemessen. Die Längen der exo- und endocyclischen P=C-Doppelbindungen sind gut miteinander vergleichbar [P(4)—C(13) = 1,680(8) bzw. P(4)—C(15) = 1,673(10) Å] und ordnen sich in den hierfür typischen Bereich von 1,66–1,72 Å ein [1, 14–16]. Die P-Atome des Cyclotriphosphan-Bausteins besetzen die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks (P(1)—P(2) = 2,202(4); P(1)—P(3) = 2,195(3) und P(2)—P(3) = 2,210(3) Å) (Standardbindungslänge P—P = 2,225 Å [17]). Das Phosphoratom P(4) und die Kohlenstoffatome C(13) und C(15) sind planar (Winkelsummen 359,8(4)°, 359,2(5)° und 359,9(5)°). Die Ebene durch die Atome P(2)—C(13)—Si(1) und Si(2)—C(15)—Si(3) sind aus der Ebene P(4)—C(13)—C(15) propellerartig um 34,6 bzw. 48,8° heraus gedreht.

Diskussion

Zur Bildung von Bicyclus **6a** schlagen wir vor, daß zunächst das Triphosphapentadien **4a** entsteht. Durch die Präsenz zweier Silylsubstituenten wird die P—C- π -Bindung im Sinne $P^{\delta+}C^{\delta-}$ polarisiert und rasch durch ein weiteres Molekül **3a** elektrophil angegriffen. Dabei wird das reaktive 2,4,5,6-Tetraphosphahepta-1,3,6-trien **5a** gebildet, das sich durch die intramolekulare Elektrocyclisierung zum Endprodukt **6a** stabilisiert.

In **4b** trägt die verbliebene $SiMe_3$ -Funktion deutlich weniger zur Polarisierung der Doppelbindung bei, so daß die Kettenverlängerung durch weiteres **3b** unterbleibt.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft Bonn, dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/M. und der BASF AG, Ludwigshafen in dankenswerter Weise unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter N_2 in N_2 -gesättigten, frisch destillierten und absolut wasserfreien Lösungsmitteln.

$(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Fe-P(SiMe_3)_2$ [8],
 $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Fe-P(SiMe_3)P=C(SiMe_3)_2$ [5],
 $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Fe-P(SiMe_3)P=C(Ph)(SiMe_3)_2$ [6],
 $Cl-P=C(SiMe_3)_2$ [9a] und $Cl-P=C(Ph)SiMe_3$ [9b] wurden nach Literaturangaben hergestellt. IR: Mattson Polaris (FT-IR)/Atari 1040 ST^F (Programmpaket POLARIS). ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR: Bruker AM 300 und AC 100.

Elementaranalysen: Fa. Kolbe (Mülheim/Ruhr).

Darstellung von $(\eta^5-C_5Me_5) \cdot$

$(CO)_2Fe-P-P-C(SiMe_3)_2-P[C(SiMe_3)_2]=C(SiMe_3)-P$ (**6a**)

Zu der Lösung von 1,52 g (3,58 mmol) **2** in 30 ml THF (0 °C) wird langsam eine Lösung von 2,42 g (10,7 mmol) **3a** in 20 ml THF getropft. Nach eintägigem Rühren bei 20 °C wird zur Trockene eingedunstet und der Rückstand zweimal aus Diethylether bei -30 °C umkristallisiert. Ausb. 0,75 g **6a** als rote Plättchen (27%).

IR(KBr): $\nu = 2954m, 2897m, 1990vs [\nu(CO)], 1947vs [\nu(CO)], 1740m, 1380w, 1247s [\delta(SiMe_3)], 1081s, 1018s, 836vs [\rho(SiMe_3)], 583s cm^{-1}$.

¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0,42$ (d, ⁴J_{PH} = 2,6 Hz, 9H, P=C(SiMe₃)₂), 0,46 (s, 9H, P₂C(SiMe₃)₂), 0,52 (s, 9H, P₂C(SiMe₃)₂), 0,68 (d, ⁴J_{PH} = 1,4 Hz, 9H, P=C(SiMe₃)₂), 0,72 (m, 9H, P₂C—SiMe₃), 1,45 (d, ⁴J_{PH} = 0,7 Hz, 15H, C₅Me₅).

¹³C[¹H]-NMR (C_6D_6): $\delta = 3,19$ (m, Si(CH₃)₃), 5,02 (m, Si(CH₃)₃), 6,95 (m, Si(CH₃)₃), 9,42 (dd, ³J_{PC} = 6,0, ⁴J_{PC} = 1,0 Hz, C₅(CH₃)₅), 39,65 (ddd, ¹J_{PC} = 98,3 bzw 35,1; ²J_{PC} = 8,5 Hz, P₂C—SiMe₃), 56,22 (dt, ¹J_{PC} = 20,9, ³J_{PC} = 4,5 Hz, P=C(SiMe₃)₂), 96,34 (d, ²J_{PC} = 1,1 Hz, C₅(CH₃)₅), 215,37 (m, FeCO).

³¹P[¹H]-NMR (C_6D_6): $\delta = -174,0$ (ddd, ¹J₁₃ = 218, ¹J₂₃ = 179, ²J₃₄ = 15 Hz, P(3)), -144,7 (ddd, ¹J₁₂ = 193, ¹J₂₃ = 179, ²J₂₄ = 32 Hz, P(2)), -49,7 (ddd, ¹J₁₃ = 218, ¹J₁₂ = 193, ³J₁₄ = 15 Hz, P(1)), 171,9 (dt, ²J₂₄ = 32, ²J₃₄ = ²J₁₄ = 15 Hz, P(4)).

MS/EI: $m/z = 772$ (M^+), 525 ($\text{M}^+ - \text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2$), 452 ($\text{M}^+ - \text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2 - \text{SiMe}_3$), 379 ($\text{M}^+ - \text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2 - 2\text{SiMe}_3$), 191 (Cp^*Fe^+), 73 (SiMe_3^+).

$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{FeO}_2\text{P}_4\text{Si}_5$ (773,0): C 46,48 (ber. 46,62); H 7,75 (7,82); Fe 7,06 (7,22) %

Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}[\text{P}=\text{C}(\text{Ph})\text{SiMe}_3]_2$ (**4b**)

Zur Lösung von 2,21 (5,21 mmol) **2** in 70 ml n-Pentan (0°C) wird die Lösung von 2,38 g (10,4 mmol) **3b** in 50 ml n-Pentan getropft und anschließend 8 h bei 20°C gerührt. Die Reaktionslösung wird auf ein Drittel eingengt und bei -30°C gelagert. Über Nacht bildet sich ein schwarzer Niederschlag (0,50 g), der **4b** enthält. Alle Reinigungsversuche führten zur Zersetzung.

IR (KBr): $\nu = 3055$ w, 2955 w, 2917 m, 1987 vs [$\nu(\text{CO})$], 1940 vs [$\nu(\text{CO})$], 1753 w, 1590 w, 1490 m, 1450 m, 1380 m, 1246 vs [$\delta(\text{SiMe}_3)$], 1072 m, 1031 m, 893 vs [$\rho(\text{SiMe}_3)$], 698 m, 582 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0,28$ (s, 18 H, SiMe_3), $1,25$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 0,8$ Hz, 15 H, C_5Me_5), $7,10$ (m, 10 H, Ph).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 13,6$ (t, $^1J_{\text{PP}} = 286$ Hz, FeP), $370,5$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 286$ Hz, P=C).

MS/CI: $m/z = 665$ (M^+), 637 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 609 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 536 ($\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{SiMe}_3$), 463 ($\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{SiMe}_3 - \text{Ph}$), 135 (C_5Me_5^+), 73 (SiMe_3^+).

Umsetzung von **1a** mit **3b**

Zur Lösung von 1,45 g (2,68 mmol) **1a** in 30 ml n-Pentan (0°C) wird langsam die Lösung von 0,62 g (2,69 mmol) **3b** in 30 ml n-Pentan getropft. Nach einstündigem Rühren bei 20°C zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung äquimolare Mengen an **1b** und **3a** an. Nach Zusatz von weiteren 0,62 g (2,69 mmol) **3b** finden sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektrum neben den Signalen von **4b** die Resonanzen zahlreicher nicht identifizierbarer Zersetzungsprodukte.

Röntgenstrukturanalyse von **6a**

Die wichtigsten Kristall- und Meßdaten sind aus Tab. 1 zu entnehmen. Die Strukturbestimmung erfolgte an einem Siemens-P2,-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm XABS [18]. Zur Modellfindung wurde die direkte Methode verwendet, wobei, wie zu den Strukturverfeinerungen und der Darstellung das Programmsystem SHELXTL-PLUS (VMS) eingesetzt wurde. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop mittels full-matrix least-square Verfahren verfeinert, Wasserstoffatome an berechneten Positionen.

Literatur

- [1] R. Appel in Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry, Ed. M. Regitz, O. J. Scherer, Thieme Verlag, Stuttgart 1990, S. 157
- [2] R. Appel, B. Niemann, M. Nieger, Angew. Chem. **100** (1988) 957, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **27** (1988) 957
- [3] R. Appel, Phosphorus, Sulfur, Silicon **49/50** (1990) 297
- [4] E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1988**, 945
- [5] L. Weber, R. Kirchhoff, R. Boese, H.-G. Stammer, B. Neumann, Organometallics **12** (1993) 713
- [6] L. Weber, R. Kirchhoff, R. Boese, Chem. Ber. **126** (1993) 1963
- [7] L. Weber, R. Kirchhoff, H.-G. Stammer, B. Neumann, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1992**, 819
- [8] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, Chem. Ber. **118** (1985) 1193
- [9a] R. Appel, A. Westerhaus, Tetrahedron Lett. **22** (1981) 2159
- [9b] R. Appel, A. Westerhaus, Angew. Chem. **92** (1980) 578, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **19** (1980) 556
- [10] R. Appel, U. Kündgen, F. Knoch, Chem. Ber. **118** (1985) 1352
- [11] G. Bruder, Dissertation, Universität Bonn 1989
- [12] U. Kündgen, Dissertation, Universität Bonn 1983
- [13] R. Appel in Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry, Ed. M. Regitz, O. J. Scherer, Thieme Verlag, Stuttgart, 1990, S. 367 und zitierte Literatur
- [14] G. Becker, O. Mundt, Z. anorg. allg. Chem. **443** (1978) 53
- [15] R. Appel, V. Barth, F. Knoch, Chem. Ber. **116** (1983) 938
- [16] T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, P. Ros, E. J. Baerends, H. C. Stam, M. Konijn, Tetrahedron **40** (1984) 765
- [17] K. F. Tebbe, Z. anorg. allg. Chem. **468** (1980) 202
- [18] H. Hope, B. Moezzi, Programm XABS, University of California

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. L. Weber
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 100131
D-33501 Bielefeld