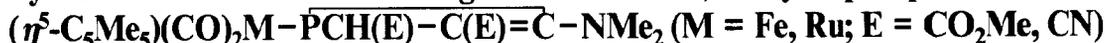


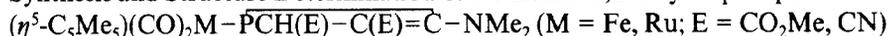
Übergangsmetall-substituierte Acylphosphane und Phosphaalkene, XIX [1]

Synthese und Strukturbestimmung von 1-Metallo-1,2-dihydrophospheten



Transition Metal Substituted Acylphosphanes and Phosphaalkenes, XIX [1]

Synthesis and Structure Determination of 1-Metallo-1,2-dihydrophosphetes



Lothar Weber*^a, Olaf Kaminski^a, Hans-Georg Stammler^a, Beate Neumann^a,
Vadim D. Romanenko^b

^a Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld

^b Institut für Organische Chemie, Akademie der Wissenschaften der Ukraine, Kiew, Ukraine

Herrn Prof. Dr. Otto J. Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet

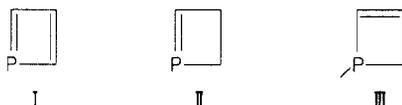
Z. Naturforsch. **48b**, 1784–1794 (1993); eingegangen am 23. Juni 1993

Phosphaalkenes, Metallo-1,2-dihydrophosphetes, X-Ray

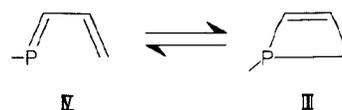
The metallo-phosphaalkenes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M}-\text{P}=\text{C}(\text{NR}_2)_2$ (**4a**, **b**, **5**) result from the reaction of the corresponding bromo compounds $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{MBr}$ with $\text{Me}_2\text{Si}-\text{P}=\text{C}(\text{NR}_2)_2$. The complexes **4a** and **5a** are cleanly converted into the 1-metallo-1,2-dihydrophosphetes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M}-\overline{\text{PCH(E)-C(E)=C-NMe}_2}$ (**10a-c**) (M = Fe, Ru; E = CO₂Me, CN) by treatment with equimolar amounts of dimethyl fumarate or fumarodinitrile, respectively. The products **4a**, **b**, **5** and **10a-c** have been characterized by elemental analysis as well as by spectroscopic data (IR, ¹H, ¹³C, ³¹P NMR, MS). The molecular structures of **4a** and **10a** have been determined by single crystal X-ray analysis.

Einleitung

Der Chemie niederkoordinierter Phosphor- und Arsen-Verbindungen wie auch kleiner Homo- und Heterocyclen mit Phosphor- und Arsen-Bausteinen wurde in den letzten zwei Jahrzehnten anhaltend großes Interesse entgegen gebracht [2–5]. In der Serie der viergliedrigen, ungesättigten PC₃-Ringe sind Phosphete **I** bisher nur als η^4 -Liganden [6] in Übergangsmetallkomplexen bekannt.



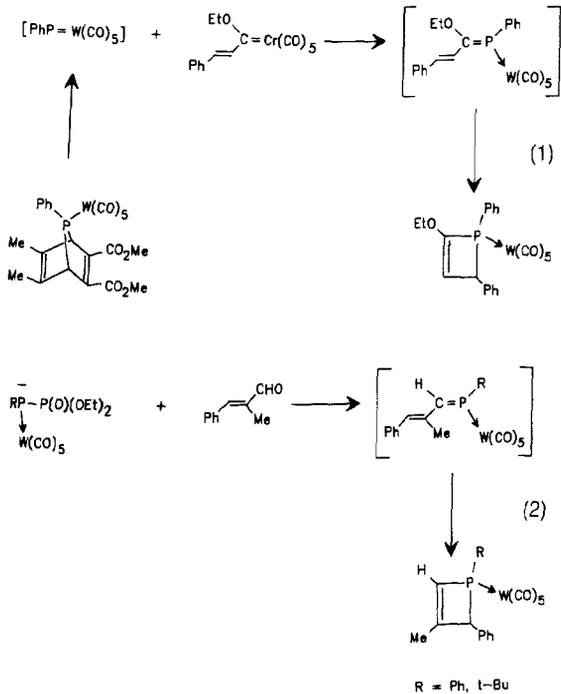
Das Strukturelement eines 2,3-Dihydrophosphets **II** ist in einem stabilen Dewar-Phosphinin ausgebildet [7]. Demgegenüber erfuhr die Chemie von 1,2-Dihydrophospheten, über die erstmals 1985 berichtet wurde [8], eine rasche Entwicklung. 1,2-Dihydrophosphet-Derivate wurden durch intramolekulare [2+2]-Cycloaddition von reaktiven 1-Phosphabutadienen erzeugt.



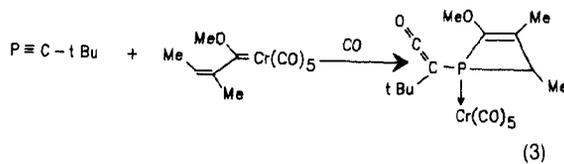
Diese Ringschlußreaktion kann mit geeignet substituierten Spezies wie etwa $\text{R}_2\text{NP}=\text{C}(\text{R})-\text{CH}=\text{CHR}$ (R = Me₃Si) unter Einwirkung von S₈ oder Me₃SiN₃ erzielt werden [9, 10].

Wesentlich breiter anwendbar sind Verfahren wie etwa die Phosphiniden-Addition an Carben-Komplexe [11] oder die Phospha-Wittig-Reaktion [12], wobei zunächst Komplexe mit 1-Phosphabutadien-Liganden entstehen. Letztere cyclisieren spontan zum 1,2-Dihydrophosphet-System.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. L. Weber.



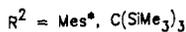
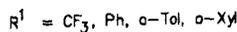
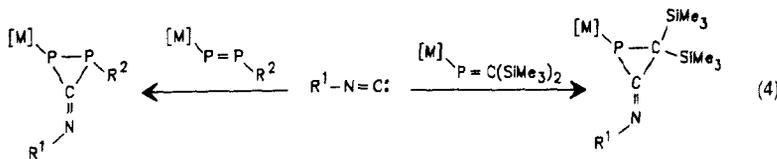
stehen in der Ringerweiterung von Phosphirenen oder deren $W(CO)_5$ -Komplexen [8], in der Umsetzung von Titanacyclobutenen mit Organodichlorphosphanen [14] sowie in der Umsetzung eines Carbenkomplexes mit dem Phosphaalkin $tBuC \equiv P$ [15] (Gl. 3).



Im Rahmen unserer Untersuchungen zur chemischen Reaktivität von Übergangsmetallfunktionalisierten Diphosphenen (Metallo-Diphosphenen) und Phosphaalkenen (Metallo-Phosphaalkenen) konnten wir zeigen, daß Isocyanide mit diesen Verbindungen [2+1]-Cycloadditionen zu am P-Atom metallierten Iminodiphosphiränen [16] und Iminophosphiränen [1] eingehen.

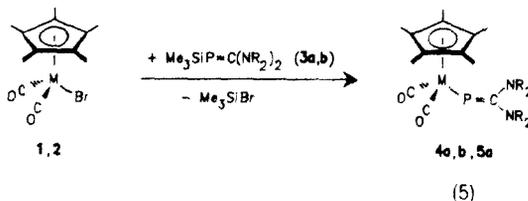
Auch [2+2]-Cycloadditionen von Alkinen an P=C-Bindungen eignen sich zur Darstellung von 1,2-Dihydrophospheten [9, 13]. Weitere Möglichkeiten von Gewinnung von Verbindungen III be-

Wir wollten überprüfen, ob Metallo-Phosphaalkene ähnlich wie Metallo-Diphosphene [17] mit elektronenarmen Alkenen im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition zu Metallo-Phosphetanen reagieren.



Ergebnisse

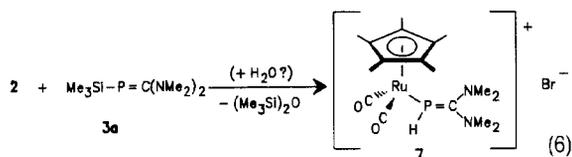
Die Synthese der hierzu benötigten elektronenreichen Metallo-Phosphaalkene **4a,b** und **5a** gelingt durch Reaktion der komplexen Bromide **1** und **2** mit den Bisaminomethylenphosphanen **3a,b**. Zur Darstellung der Eisenkomplexe **4a,b** wird die Hexanlösung der Reaktanden im Verhältnis 1:1 umgesetzt, während die Bildung des Rutheniumderivates einen Überschuß an Phosphaalken erfordert. Die Verbindungen **4a,b** lösen sich sehr gut in den gängigen aprotischen Solventien,



Verb.	M	R
1, 4	Fe	
2, 5	Ru	
3a-5a		Me
3b, 4b		Et

während **5a** in gesättigten Kohlenwasserstoffen wie auch Diethylether nur mäßig löslich ist. Alle drei Komplexe sind diamagnetische, luftstabile, aber hydrolyseempfindliche Feststoffe. Das Syntheseprinzip nach Gl. (5) ist nicht allgemein anwendbar. So führt die Umsetzung von **3a** mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeBr}$, $(\eta^5\text{-1,3-}i\text{-Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3)(\text{CO})_2\text{FeBr}$, $[\eta^5\text{-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_5\text{H}_3](\text{CO})_2\text{FeBr}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{FeBr}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoX}$ ($\text{X} = \text{Br, I}$) nicht zu den gewünschten Metallo-Phosphaalkenen. Auch die Kondensation des Phosphido-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}(\text{SiMe}_3)_2$ (**6**) mit $\text{F}_2\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ scheiterte.

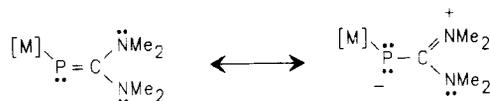
Bringt man das Rutheniumbromid **2** mit **3a** in einem siedenden Benzol/*n*-Hexan-Gemisch zur Reaktion, so scheidet sich aus der dunkelroten Reaktionslösung der salzartige Komplex **7** als ein hellgelber mikrokristalliner Feststoff ab. **7** löst sich gut in CH_2Cl_2 und CHCl_3 , mäßig in Benzol und Toluol. In Aliphaten ist die Verbindung unlöslich.



Die P-H-Funktion in **7** wird möglicherweise durch Protonierung von **5** oder durch Hydrolyse von **3a** und Koordination des Phosphaalkens $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ [18] an das Rutheniumatom von **2** erzeugt. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **4**, **5** und **7** sind durch Singulett bei $\delta = 135,5$ (**4a**), $148,6$ (**4b**), $121,2$ (**5**) und $-97,0$ (**7**) gekennzeichnet. Im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum von **7** spaltet das Signal bei $\delta = -97,0$ zu einem Dublett auf ($^1J_{\text{PH}} = 213$ Hz). Im Vergleich zu den silylierten Phosphaalkenen **3a, b** sind die Resonanzen in den Metallo-Phosphaalkenen **4a, b** und **5** kräftig zu tiefem Feld ($\Delta\delta = 167,7\text{--}182,0$ ppm) verschoben worden.

Die ^{13}P phosphorkerne in **4a, b** und **5** absorbieren bei deutlich höherem Feld als in $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\delta^{31}\text{P} = 641,5$) [19].

Ein solcher Befund ist mit der höheren Elektronendichte am Phosphoratom in **4** und **5** als Folge der π -Konjugation mit den freien Elektronenpaaren der Aminogruppen vereinbar:



Im Einklang mit anderen η^1 -Phosphaalken-Übergangsmetallkomplexen [20] erfährt die ^{31}P -Resonanz des freien Liganden $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ ($\delta^{31}\text{P} = -62,0$ [18]) bei der η^1 -Koordination an das Ruthenium eine Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta = -35$ ppm). Erwartungsgemäß werden in den ^1H -NMR-Spektren von **4a** und **5a** zwei diskrete Resonanzen für die beiden chemisch und magnetisch verschiedenen $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen (**4a**: $\delta = 2,82$ d, $^4J_{\text{PH}} = 2,2$ Hz; $2,88$ s; **5a**: $\delta = 2,82$ d, $^4J_{\text{PH}} = 2,3$ Hz; $2,91$ d, $^4J_{\text{PH}} = 0,9$ Hz) beobachtet. Die Dubletts bei $\delta = 2,82$ ordnen wir jener $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe zu, die zum freien Elektronenpaar am P-Atom *cis*-orientiert ist.

Aufgrund des kationischen Charakters von **7** werden die Protonen beider Aminofunktionen relativ zu jenen in **5** geringfügig entschirmt und als zwei Singulett bei $\delta = 3,26$ und $3,27$ beobachtet. Das Proton am Phosphoratom gibt zu einem Dublett bei $\delta = 3,04$ ($^1J_{\text{PH}} = 213$ Hz) Anlaß. Im freien Phosphaalken $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ tritt dieses Signal bei $\delta = 3,18$ d ($^1J_{\text{PH}} = 158$ Hz) auf.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **4a** und **5a** spiegeln die Nichtäquivalenz der beiden Dimethylaminogruppen durch zwei Signale bei $\delta = 43,0$ s und $43,1$ d, $^3J_{\text{PC}} = 14,9$ (**4a**) bzw. $16,3$ Hz (**5a**) wider.

Das Methylenkohlenstoffatom von **4a, b** und **5a** wird als Dublett im charakteristischen Tieffeldbereich ($\delta^{13}\text{C} = 199,5\text{--}202,4$; $^1J_{\text{PC}} = 92,6\text{--}99,4$ Hz) registriert. Der unterschiedliche Einfluß der Zentralatome gibt sich in den Resonanzen der terminalen CO-Liganden (**4a**: $220,3$ s; **4b**: $219,7$ s; **5a**: $206,3$ s) zu erkennen.

Entsprechend der geringeren Elektronendichte am $\text{Ru}(\text{CO})_2$ -Baustein in **7** absorbieren die ^{13}C -Kerne der CO-Liganden bei noch höherem Feld ($\delta = 200,8$ s). Das Methylenkohlenstoffatom tritt im Vergleich zu **5** praktisch lagekonstant auf, jedoch ist die $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplung auf etwa die Hälfte ($^1J_{\text{PC}} = 48,3$ Hz) reduziert. Auch hier bietet sich der Vergleich mit $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ an, wo die entsprechende Resonanz als Dublett bei $\delta = 207,6$ ($^1J_{\text{PC}} = 67,8$ Hz) beobachtet wird.

Die Metallo-Phosphaalkene **4a, b** zeigen im IR-Spektrum (KBr-Preßling) für die Carbonyl-Streck-

schwingungen zwei intensive Banden bei 1973 und 1925 cm^{-1} . Sie treten bei deutlich längeren Wellen als jene in $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ auf [$\nu(\text{CO}) = 1988, 1942 \text{ cm}^{-1}$, Hexan-Lösung] [19]. Eine mittelstarke Bande bei $\nu = 1074 \text{ cm}^{-1}$ wird versuchsweise der $\nu(\text{P}=\text{C})$ -Schwingung in **4a** zugeordnet [21].

Die beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden von **5a** ($\nu = 1984, 1930 \text{ cm}^{-1}$) werden bei der Protonierung zu kürzeren Wellen verschoben und treten in **7** bei $\nu = 2011$ und 1951 cm^{-1} auf. Die PH-Valenzschwingung gibt Anlaß zu einer scharfen Bande bei $\nu = 2325 \text{ cm}^{-1}$.

Die Umsetzung der Metallo-Phosphaalkene **4a** und **5a** mit Fumarsäuredimethylester oder Fumarsäuredinitril liefert nicht die infolge einer [2+2]-Cycloaddition erwarteten Metallophosphetane **9a-c**, sondern die 1-Metallo-1,2-dihydrophosphete **10a-c**.

Die Umsetzung der Reaktanden wird von einer spontanen Gasentwicklung begleitet. In den ^{31}P -NMR-Spektren **9a-c** der Reaktionslösung gab es keine Hinweise auf Zwischenprodukte, wie etwa **9a-c**. Offenbar folgt der Cycloaddition, die als Synchronprozeß symmetrieverboten ist, die rasche 1,2-Eliminierung von Dimethylamin.

Die Darstellung von 1,2-Dihydrophospheten aus elektronenarmen Alkenen und Phosphaalkenen mit anschließender Amineliminierung ist bis-

her noch nicht beschrieben worden. Demgegenüber sind Cycloadditionsprozesse mit $\text{Cl-P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ des öfteren von der thermischen Me_3SiCl -Eliminierung aus den Primäraddukten begleitet [22].

Die luftstabilen, hydrolyseempfindlichen Verbindungen **10a-c** lösen sich gut in CH_2Cl_2 und CHCl_3 , mäßig in Benzol und Ether und schwer in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe **10a, 10b** und **10c** zeigen Singulettresonanzen bei $\delta = 88,9, 112,8$ und $67,9$. In den ^1H -NMR-Spektren von **10a** und **10c** wird das Ringwasserstoffatom in α -Stellung zum Phosphor als Dublett bei $\delta = 3,78$ ($^2J_{\text{PH}} = 1,5 \text{ Hz}$) bzw. als Singulett bei $\delta = 3,91$ beobachtet. In dem mit Cyanogruppen substituierten Vierring gibt sich dieses Proton als Dublett bei deutlich höherem Feld ($\delta = 2,98, ^2J_{\text{PH}} = 1,6 \text{ Hz}$) zu erkennen. Als Folge des unterschiedlichen Substitutionsmusters an C-2 und C-3 wird das Singulett für die sechs Protonen der Dimethylaminofunktion in **10a** und **10c** bei deutlich tieferem Feld registriert ($\delta = 2,90$ bzw. $2,93$) als in **10b** ($\delta = 2,35$). Erwartungsgemäß finden sich jeweils zwei Singuletts für die chemisch und magnetisch verschiedenen Methylestergruppen in **10a** und **10c**.

Strukturbeweisend für den 1,2-Dihydrophosphet-Ring in **10** sind die Dubletts für die olefinischen Ringkohlenstoffatome C-3 und C-4 bei $\delta = 63,3\text{--}94,0 \text{ ppm}$ ($^2J_{\text{PC}} = 15,0\text{--}18,0 \text{ Hz}$) bzw. $173,4\text{--}175,1 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PC}} = 20,3\text{--}23,2 \text{ Hz}$). Die Carbonylgruppen beider Esterfunktionen in **10a** wie auch **10c** sind deutlich verschieden stark ent-

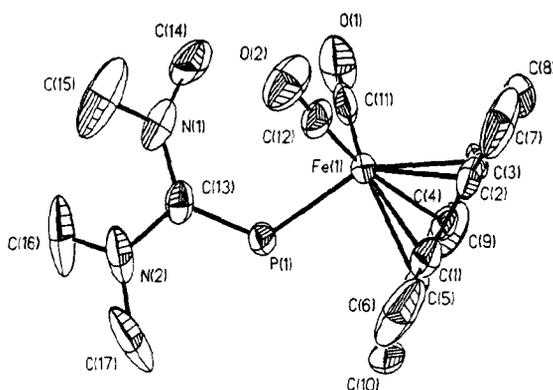
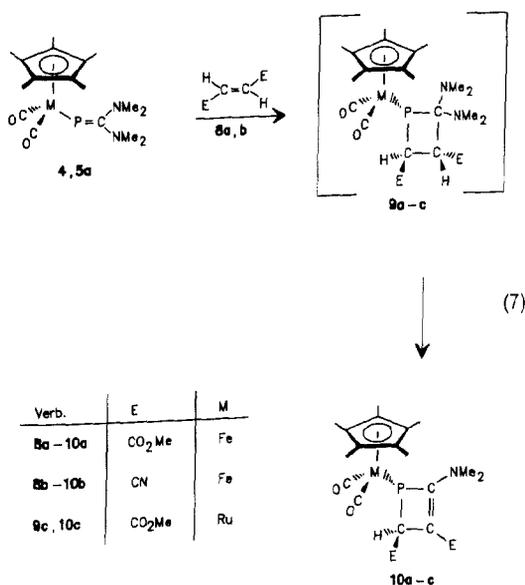


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** im Kristall.

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungskoeffizienten* ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **4a**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	2878(1)	3951(1)	7214(1)	29(1)
P(1)	389(1)	3557(1)	6735(1)	33(1)
N(1)	287(6)	3134(2)	3940(5)	56(2)
N(2)	-2061(6)	3275(2)	4519(6)	66(2)
O(1)	4330(5)	2866(2)	7328(6)	95(2)
O(2)	2420(5)	4207(2)	4141(4)	66(2)
C(1)	2444(15)	4747(4)	7985(11)	37(3)
C(2)	4091(17)	4705(5)	7925(10)	37(3)
C(3)	4776(9)	4270(5)	8881(12)	34(3)
C(4)	3602(17)	4047(4)	9555(8)	36(3)
C(5)	2203(12)	4369(6)	9030(11)	37(3)
C(6)	1215(15)	5148(4)	7210(12)	93(5)
C(7)	4899(15)	5048(4)	7047(10)	89(6)
C(8)	6459(9)	4108(5)	9277(12)	84(5)
C(9)	3874(14)	3611(4)	10762(9)	75(5)
C(10)	778(11)	4291(5)	9609(11)	70(5)
C(11)	3724(6)	3294(2)	7237(6)	50(2)
C(12)	2578(6)	4086(2)	5359(6)	39(2)
C(13)	-414(6)	3319(2)	5000(6)	39(2)
C(14)	1714(8)	2802(2)	4303(7)	74(3)
C(15)	-301(10)	3253(3)	2400(6)	106(4)
C(16)	-2750(8)	2750(3)	3917(8)	102(3)
C(17)	-3012(7)	3564(3)	5311(9)	102(4)
C(1*)	3282(21)	4825(4)	7587(11)	22(3)
C(2*)	4663	4510	8168	35(5)
C(3*)	4337	4128	9204	26(4)
C(4*)	2754	4207	9264	22(4)
C(5*)	2102	4637	8265	26(5)
C(6*)	3106(19)	5307(7)	6506(17)	57(5)
C(7*)	6313(18)	4600(7)	7889(18)	56(4)
C(8*)	5502(21)	3731(7)	10200(19)	67(5)
C(9*)	1937(20)	3912(7)	10302(18)	61(5)
C(10*)	472(19)	4874(7)	8107(19)	58(5)

* Äquivalente isotrope U definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

schirmt, wobei die ^{13}C O-Funktion an C-3 als Baustein eines vinylogenen Amidoesters bei höherem Feld ($\delta = 160,5$ bzw. $160,8$) absorbiert als jene am gesättigtem Kohlenstoffatom C-2 ($\delta = 176,0$).

Die Präsenz einer C=C-Bindung in **10a-c** wird in den IR-Spektren durch starke Banden bei $\nu = 1592\text{--}1602\text{ cm}^{-1}$ dokumentiert. Die Valenzschwingungen der terminalen CO-Liganden geben Anlaß zu sehr intensiven Banden bei $\nu = 1993\text{--}2013$ und $1943\text{--}1954\text{ cm}^{-1}$. Die Verschiebungen zu größeren Wellenzahlen um $18\text{--}31\text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zu den Edukten belegen, daß die Vierringliganden wesentlich weniger Elektronendichte auf das $\text{M}(\text{CO})_2$ -Fragment übertragen als die Phosphaalkenylliganden in **4** und **5**.

Röntgenstrukturanalyse von **4a**

Zur Röntgenstrukturanalyse von **4a** wurde ein Einkristall aus *n*-Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gezüchtet (Abb. 1, Tab. I–II). Das Metallo-Phosphaalkens liegt in einer verzerrten „piano stool“-Geometrie vor. $[\text{P}(1)\text{--Fe--C}(11) = 90,7(2)^\circ$; $\text{P}(1)\text{--Fe--C}(12) = 88,9(2)^\circ$; $\text{C}(11)\text{--Fe--C}(12) = 98,1(3)^\circ$]. Zwei Beine werden durch nahezu linear gebundene terminale CO-Liganden repräsentiert. Der Phosphaalkenylligand ist über eine Fe–P-Einfachbindung von $2,325(2)\text{ \AA}$ [23] mit dem $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Fragment verknüpft. Die P=C-Bindungslänge von $1,709(5)\text{ \AA}$ liegt in dem für aminosubstituierte Phosphaalkene typischen Bereich

Fe(1)–P(1)	2,325(2)	Fe(1)–C(12)	1,732(5)
Fe(1)–C(11)	1,743(6)	P(1)–C(13)	1,709(5)
N(1)–C(13)	1,372(8)	N(1)–C(14)	1,454(8)
N(1)–C(15)	1,443(7)	N(2)–C(13)	1,410(7)
N(2)–C(16)	1,454(8)	N(2)–C(17)	1,431(10)
O(1)–C(11)	1,152(7)	O(2)–C(12)	1,157(7)
P(1)–Fe(1)–C(11)	90,7(2)	C(11)–Fe(1)–C(12)	98,1(3)
P(1)–Fe(1)–C(12)	88,9(2)	C(13)–N(1)–C(14)	121,7(4)
Fe(1)–P(1)–C(13)	117,9(2)	C(14)–N(1)–C(15)	114,8(6)
C(13)–N(1)–C(15)	123,5(5)	C(13)–N(2)–C(17)	118,9(5)
C(13)–N(2)–C(16)	119,1(5)	Fe(1)–C(12)–O(2)	176,0(4)
C(16)–N(2)–C(17)	112,5(5)	P(1)–C(13)–N(2)	118,7(4)
Fe(1)–C(11)–O(1)	176,3(5)		
P(1)–C(13)–N(1)	130,5(4)		
N(1)–C(13)–N(2)	110,7(4)		

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und Bindungswinkel ($^\circ$) von **4a**.

von 1,70–1,76 Å [24]. Im Vergleich dazu liegt der P=C-Abstand in nicht konjugierten Phosphaalkenen zwischen 1,65 und 1,67 Å.

So wurde der P=C-Abstand in $\text{HP}=\text{CH}_2$ zu 1,646 Å berechnet, während in $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ ein Wert von 1,740(1) Å mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde [24]. Als Vergleichsverbindung soll zudem der Komplex

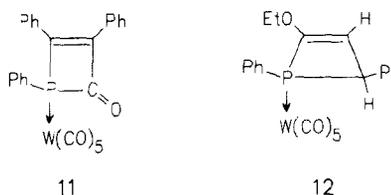
$(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(t\text{-Bu})$ hinzugezogen werden, in welchem die P=C-Bindung 1,701(4) Å beträgt [25]. Im Gegensatz zu dem letzten Komplex, wo die Atome Fe, P, C und O eine Ebene bilden, liegen die Atome N(1) und N(2) in **4a** um $-0,4605$ bzw. $0,4923$ Å außerhalb der Ebene durch Fe, P und C(13) (Torsionswinkel $\text{N}(1)-\text{C}(13)-\text{P}(1)-\text{Fe} = 26,2^\circ$; $\text{N}(2)-\text{C}(13)-\text{P}(1)-\text{Fe}(1) = -156,6^\circ$). In $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ betragen die Abweichungen der N-Atome von der Ebene durch H, P und C 0,39 bzw. 0,36 Å. Der zum Fe-Atom *cis*-ständige Stickstoff N(1) ist trigonal-planar konfiguriert. Sein Abstand zum ebenfalls planaren Kohlenstoff C13 beträgt 1,372(8) Å, während der Abstand N(2)–C(13) zum leicht pyramidalen Stickstoff N(2) auf 1,410(7) Å aufgeweitet ist. Diese Bindungen sind ebenso wie in $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ [1,348(4) und 1,391(4) Å] gegenüber dem Standardwert für eine $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{N}(\text{sp}^2)$ Einfachbindung von 1,45 Å [24] deutlich verkürzt. Der jeweils kürzere CN-Abstand in **4a** und $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ zur *cis*-ständigen Aminogruppe legt nahe, daß diese stärker in die π -Konjugation mit der P=C-Bindung involviert ist. Die Normalen der Ebene $\text{C}(13)-\text{C}(14)-\text{C}(15)-\text{N}(1)$ und $\text{N}(1)-\text{C}(13)-\text{P}(1)$ schließen einen Winkel von $38,2^\circ$ ein. Für die optimale π -Wechselwirkung des „lone-pairs“ an N(1) mit der P=C-Bindung wäre ein Winkel von 0° zu erwarten. Möglicherweise ist die Auslenkung aus der planaren Geometrie auch eine Folge sterischer Wechselwirkungen.

Der Bindungswinkel am Phosphoratom ist in **4a** mit $117,9(2)^\circ$ größer als er für die Mehrzahl der Phosphaalkene ($110-114^\circ$) gefunden wird [25]. Für den Grundkörper $\text{HP}=\text{CH}_2$ wurde der Winkel HPC zu $98,8^\circ$ berechnet [24], in $\text{HP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ zu 103° bestimmt [24]. In $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ist der Winkel demgegenüber sogar auf $126,2^\circ$ aufgeweitet [19].

Der C_5Me_5 -Ring von **4a** ist fehlgeordnet, Besetzung (62:38). Der Ring (C1*–C5*) wurde als idealer Fünfring mit einer C–C-Bindungslänge von 1,42 Å verfeinert.

Röntgenstrukturanalyse von 10a

Die Röntgenstrukturanalyse (Einkristall aus Et_2O bei 5°C) von **10a** (Abb. 2, Tab. III–IV) belegt die aus den Spektren gezogenen Schlüsse. Die Analyse zeigt einen Komplex mit dreibeiniger „piano stool“-Geometrie, wobei neben zwei CO-Liganden ein planarer 1,2-Dihydrophosphet-Ring an das Metall gebunden ist ($\text{Fe}-\text{P} = 2,2983(10)$ Å). Der Bindungsabstand $\text{P}(1)-\text{C}(13)$ von 1,920(3) Å ist gut vergleichbar mit den entsprechenden Bindungen in den 1,2-Dihydrophospheten **11** [8] und **12** [10] (1,93(1) bzw. 1,902(5) Å) und damit im Vergleich zur Bindung $\text{P}(1)-\text{C}(15)$ (1,835(3) Å) signifikant aufgeweitet.



Während sich dieser Abstand gut mit jenen in **11** und **12** (1,83(1) bzw. 1,815(4) Å) vergleichen läßt, ist die endocyclische C=C-Doppelbindung in **11** und **12** (1,36(1) bzw. 1,331(7) Å) deutlich kürzer als in **10a** (1,389(4) Å). Die Ursache hierfür ist die

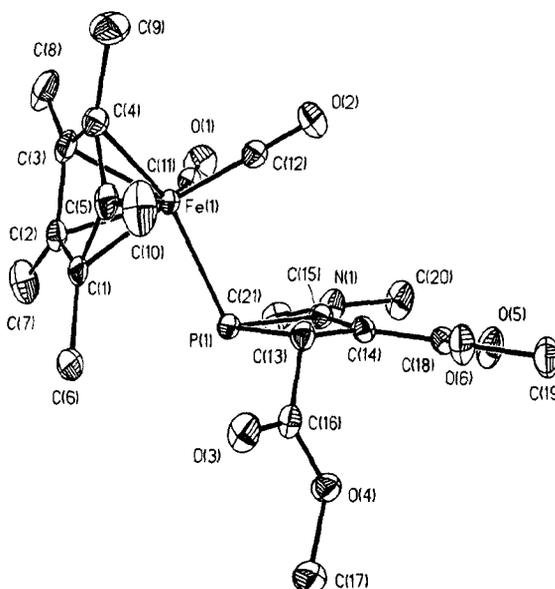


Abb. 2. Molekülstruktur von **10a** im Kristall.

Konjugation des „lone-pairs“ am trigonal-planaren Stickstoffatom mit den C=C-Bindungen des Ringes und der C=O-Bindung der Esterfunktion. Im Einklang hiermit liegen die Atome N(1), C(15), C(14), C(18) und O(5) in einer Ebene. Die Bindung C(14)–C(18) (1,443(4) Å) ist wegen der vinylogenen Esteramid-Situation gegenüber der Bindung C(13)–C(16) zum gesättigten Ringkohlenstoffatom (1,492(4) Å) verkürzt. Die Esterfunktion an C(13) und das (C₅Me₅)(CO)₂Fe-Fragment stehen auf verschiedenen Ringseiten.

Der endocyclische Winkel C(13)–P(1)–C(15) liegt mit 73,92(12)° in dem für 1,2-Dihydrophosphate typischen Bereich (in **11**: 71,9(5)°; in **12**: 74,0(2)°). Er ist deutlich spitzer als die Winkel am gesättigten C-Atom (**10a**: 88,2(2)°; **12**: 86,5(3)°) und die Winkel an den sp²-hybridisierten Ring-C-Atomen (P(1)–C(15)–C(14) = 95,6°; C(13)–C(14)–C(15) = 102,1(2)°). Für exocyclische Winkel am Phosphoratom zum Metall Fe(1)–P(1)–C(15) und Fe(1)–P(1)–C(13) werden 107,56(9)° bzw. 112,93(9)° gemessen. Der η⁵-C₅Me₅-Ligand ist nicht symmetrisch am Eisen fixiert, sondern die Fe–C-Abstände variieren von 2,094(3) (Fe(1)–C(3)) bis 2,159(3) Å (Fe(1)–C(1)), was wir mit der sterischen Spannung zwischen beiden Ringen am Eisen erklären.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen und Spektrenaufnahmen wurden unter N₂-Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolut wasserfrei, frisch destilliert und N₂-gesättigt. Die Verbindungen (η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FeBr [26], (η⁵-C₅Me₅)(CO)₂RuBr [27], Me₃SiP=C(NMe₂)₂ und Me₃SiP=C(NEt₂)₂ [28] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Fumarsäuredinitril und Fumarsäuredimethylester wurden gekauft. Sämtliche NMR-Spektren wurden bei 300 K mit Bruker-Geräten (AM 300 und AC 100) [Standards: intern Me₄Si (¹H-, ¹³C-NMR), ext. 85% H₃PO₄ (³¹P-NMR)] registriert. IR: modifiziertes Gitterspektrometer PE 580 der Fa. Perkin Elmer, Massenspektren: Finnigan MAT 311 A (EI, 70 eV).



Zu einer Suspension von 3,30 g (10,1 mmol) (η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FeBr in 100 ml *n*-Hexan wird bei 0 °C langsam eine Lösung von 2,06 g (10,1 mmol) **3a** in 25 ml *n*-Hexan zugetropft. Anschließend wird noch 16 h unter Erwärmen auf R.T. gerührt.

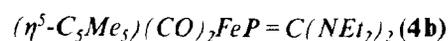
Die Reaktionslösung wird auf die Hälfte des Volumens eingengt. Man filtriert vom Ungelösten ab und engt die Lösung vollständig ein. Der erhaltene schwarze Rückstand wird 16 h im Vakuum getrocknet, dann in 40 ml *n*-Hexan aufgenommen und die Lösung über Na₂SO₄ filtriert. Es wird zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan nachgewaschen, das Filtrat wird auf 20 ml eingengt und 72 h bei 5 °C der Kristallisation überlassen.

Nach Dekantieren der Mutterlauge erhält man 2,07 g (54%) schwarzes kristallines **4a**. IR (KBr): 2975 m, 2915 s, 2863 m, 2789 w, 1973 vs [ν(CO)], 1925 vs [ν(CO)], 1559 m, 1492 m, 1473 m, 1450 s, 1382 s, 1355 m, 1312 m, 1262 w, 1209 w, 1122 m, 1098 w, 1074 s [ν(P=C)], 1023 m, 951 w, 877 w, 800 s, 641 m, 580 s, 545 w, 505 m, 458 w cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1,56 (s, 15 H, C₅(CH₃)₅), 2,82 (d, 6 H, ⁴J_{PH} = 2,2 Hz, N(CH₃)₂), 2,88 (s, 6 H, N(CH₃)₂). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 9,2 (d, ³J_{PC} = 8,5 Hz, C₅(CH₃)₅), 43,0 (s, N(CH₃)₂), 43,1 (d, ³J_{PC} = 14,9 Hz, N(CH₃)₂), 95,5 (d, ²J_{PC} = 1,2 Hz, C₅(CH₃)₅), 202,4 (d, ¹J_{PC} = 97,0 Hz, P=C), 220,3 (s, FeCO). ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 135,5 (s). ³¹P{¹H}-NMR (*n*-Hexan): δ = 141,0 (s). MS (EI): *m/z* = 378 (39%, M⁺), 350 (40%, M⁺–CO), 322 (38%, M⁺–2CO), 279 (60%, M⁺–2CO–NMe₂–H), 233 (100%, C₅Me₅FeP=C⁺–H), 191 (38%, C₅Me₅Fe⁺), 133 (44%, C₅Me₅⁺–2H).

Analyse: C₁₇H₂₇FeN₂O₂P (378,22)

Ber. C 53,98 H 7,19 N 7,40 Fe 14,8%.

Gef. C 53,42 H 7,08 N 7,15 Fe 15,8%.



Zu einer auf –30 °C gekühlten Suspension aus 0,50 g (1,53 mmol) (η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FeBr in 50 ml *n*-Pentan werden 0,40 g (1,53 mmol) **3b** gegeben. Es wird 2 d bei R.T. gerührt (Kontrolle mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie), dann im Vakuum zur Trockene eingengt (16 h). Man löst den Rückstand in 30 ml *n*-Hexan und filtriert über Na₂SO₄. Nach Einengen des Filtrats auf ein Volumen von 5 ml erhält man durch Kristallisation bei –30 °C 0,21 g (32%) **4b** in Form von braunen nadelförmigen Kristallen.

IR (KBr): 2978 m, 2962 s, 2911 m, 2854 w, 1972 vs [ν(CO)], 1921 vs [ν(CO)], 1678 w, 1642 w, 1493 w, 1460 m, 1383 s, 1299 w, 1282 w, 1254 s, 1229 s, 1184 w, 1124 m, 1093 m, 1062 s [ν(P=C)], 1024 m, 989 w, 924 w, 796 w, 773 w, 643 m, 620 s, 588 s, 577 s, 547 m, 517 m, 471 w, 439 w cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1,08 (t, 6 H, ³J_{HH} = 7,0 Hz, N(CH₂CH₃)₂), 1,14 (t, 6 H, ³J_{HH} = 7,0 Hz, N(CH₂CH₃)₂), 1,57 (s, 15 H, C₅(CH₃)₅), 3,41 (m, 8 H, N(CH₂CH₃)₂). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 9,2 (d, ³J_{PC} = 9,7 Hz, C₅(CH₃)₅).

12,4 (s, N(CH₂CH₃)₂), 13,2 (s, N(CH₂CH₃)₂), 45,6 (d, ¹J_{PC} = 14,3 Hz, N(CH₂CH₃)₂), 46,2 (s, N(CH₂CH₃)₂), 95,8 (s, C₅(CH₃)₅), 199,5 (d, ¹J_{PC} = 99,4 Hz, P=C), 219,7 (s, FeCO). ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ = 148,6 (s). ³¹P{¹H}-NMR (n-Pentan): δ = 155,0 (s). MS (EI): m/z = 434 (36%, M⁺), 406 (47%, M⁺-CO), 376 (31%, M⁺-2CO-2H), 305 (27%, M⁺-2CO-HNEt₂), 261 (100%, M⁺-2CO-HNEt₂-HNEt₂), 233 (42%, M⁺-2CO-2NEt₂-H), 191 (36%, C₅Me₅Fe⁺), 133 (38%, C₅Me₅⁺-2H).

Analyse C₂₇H₃₃FeN₂O₂P (434,33)

Ber. C 58,07 H 8,12 N 6,45 Fe 12,9%,
Gef. C 57,35 H 8,31 N 6,16 Fe 13,3%.

(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂RuP = C(NMe₂)₂ (5)

Zu der Lösung von 1,30 g (3,49 mmol) (η⁵-C₅Me₅)(CO)₂RuBr in 20 ml Benzol werden bei 20 °C 20 ml einer benzolischen Lösung von 0,80 g (3,92 mmol) **3a** zügig zugetropft. Es wird solange gerührt, bis das ³¹P-NMR-Signal des im Überschub eingesetzten **3a** nicht mehr abnimmt (3 d). Dabei verfärbt sich das Reaktionsgemisch von gelb nach tiefrot.

Alle im Vakuum flüchtigen Bestandteile werden abkondensiert, der feste Rückstand dreimal mit je 20 ml Pentan gewaschen, filtriert und im Vakuum (16 h) getrocknet.

Es verbleiben 1,02 g (69%) rotes mikrokristallines **5**. IR (KBr): 2975 m, 2910 s, 2956 m, 2787 w, 1984 vs [ν(CO)], 1930 vs [ν(CO)], 1565 s, 1491 m, 1473 m, 1450 m, 1382 m, 1353 m, 1311 m, 1261 m, 1209 w, 1124 m, 1097 w, 1077 s [ν(P=C)], 1025 m, 951 w, 876 w, 801 m, 634 w, 595 m, 558 s, 540 m, 514 m, 506 s, 458 w cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1,65 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2,82 (d, 6H, ⁴J_{PH} = 2,3 Hz, N(CH₃)₂), 2,91 (d, 6H, ⁴J_{PH} = 0,9 Hz, N(CH₃)₂). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 9,5 (d, ³J_{PC} = 8,0 Hz, C₅(CH₃)₅), 43,0 (s, N(CH₃)₂), 43,1 (d, ³J_{PC} = 16,3 Hz, N(CH₃)₂), 99,7 (s, C₅(CH₃)₅), 201,4 (d, ¹J_{PC} = 92,6 Hz, P=C), 206,3 (s, RuCO). ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 121,2 (s). MS (EI): m/z = 424 (34%, M⁺), 396 (31%, M⁺-CO), 366 (34%, M⁺-2CO-2H), 323 (100%, M⁺-2CO-NMe₂-H), 280 (40%, C₅Me₅RuP=C⁺), 235 (38%, C₅Me₅Ru⁺-2H), 131 (51%, P=C(NMe₂)₂).

Analyse C₁₇H₂₇N₂O₂PRu (423,44)

Ber. C 48,22 H 6,43 N 6,61%,
Gef. C 46,85 H 6,34 N 6,14%.

[(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂RuP(H) = C(NMe₂)₂]⁺Br⁻ (7)

Zu einer Lösung aus 0,31 g (0,83 mmol) (η⁵-C₅Me₅)(CO)₂RuBr in 20 ml Benzol tropft man

bei 20 °C eine Lösung von 0,70 g (0,83 mmol) **3a** in 20 ml n-Hexan. Es wird 72 h bei 80 °C gerührt, wobei aus der dunkelroten Reaktionslösung ein gelber Niederschlag ausfällt.

Der Feststoff wird abfiltriert, dreimal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und über Nacht im Vakuum getrocknet.

Es verbleiben 0,19 g (46%) hellgelbes mikrokristallines **7**. IR (KBr): 2955 m, 2917 m, 2853 w, 2325 m [ν(PH)], 2011 vs [ν(CO)], 1951 vs [ν(CO)], 1557 s, 1493 s, 1456 m, 1403 w, 1388 s, 1265 m, 1199 w, 1164 m, 1099 m, 1055 w, 1038 w, 932 m, 804 w, 698 m, 643 w, 560 s, 539 m, 507 m, 497 m, 477 w, 436 w cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,96 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 3,04 (d, 1H, ¹J_{PH} = 213 Hz, P-H), 3,27 (d, 12H, ⁴J_{PH} = 1,2 Hz, N(CH₃)₂). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 10,0 (d, ³J_{PC} = 4,7 Hz, C₅(CH₃)₅), 44,6 (d, ³J_{PC} = 5,3 Hz, N(CH₃)₂), 101,5 (s, C₅(CH₃)₅), 199,5 (d, ¹J_{PC} = 48,3 Hz, P=C), 200,8 (s, RuCO). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = -97,0 (s). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -97,1 (d, ¹J_{PH} = 213 Hz).

Analyse C₁₇H₂₈BrN₂O₂PRu (504,35)

Ber. C 40,45 H 5,60 N 5,55%,
Gef. C 40,26 H 5,87 N 5,58%.

(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FePC(H)(CO₂Me)C(CO₂Me) = C(NMe₂)₂ (10a)

0,93 g (2,46 mmol) **4a** werden in 40 ml Diethylether gelöst und unter Rühren bei -30 °C mit der Lösung von 0,43 g (3,00 mmol) Fumarsäuredimethylester in 20 ml Diethylether versetzt. Dabei wird die Zugabe der Esterlösung so dosiert, daß die Gasentwicklung (Dimethylamin) nicht zu heftig wird. Es bildet sich ein orangefarbener Niederschlag. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung auf 20 °C erwärmt und noch 1 h gerührt. Man filtriert vom Ungelösten ab und engt das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation ein. Das Produkt fällt bei 5 °C in Form roter rhombenförmiger Kristalle aus. Nach Filtration und Trocknung im Vakuum erhält man 0,52 g (44%) **10a**. IR (KBr): 2982 m, 2944 m, 2916 m, 2811 w, 1997 vs [ν(CO)], 1943 vs [ν(CO)], 1730 w, 1702 s [ν(CO₂Ester)], 1678 sst [ν(CO)Ester], 1592 s [ν(C=C)], 1459 m, 1431 s, 1420 s, 1379 m, 1287 w, 1256 vs, 1219 m, 1184 m, 1138 m, 1114 vs, 1030 m, 930 w, 870 m, 796 w, 783 w, 705 w, 634 m, 625 w, 595 m, 584 s, 522 m cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1,40 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2,90 (s, 6H, N(CH₃)₂), 3,54 (s, 3H, OCH₃), 3,58 (s, 3H, OCH₃), 3,78 (d, 1H, ²J_{PH} = 1,5 Hz, PCH). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 8,9 (d, ³J_{PC} = 6,4 Hz, C₅(CH₃)₅), 37,3 (d, ¹J_{PC} = 5,8 Hz, PCH), 41,9 (d, ³J_{PC} = 5,6 Hz, N(CH₃)₂),

50,1 (s, OCH₃), 51,1 (s, OCH₃), 94,0 (d, ²J_{PC} = 16,0 Hz, C=C(NMe₂)), 96,7 (s, C₅(CH₃)₅), 160,5 (s, CO₂CH₃), 173,7 (d, ¹J_{PC} = 20,5 Hz, C=C-NMe₂), 176,0 (s, CO₂CH₃), 215,9 (s, FeCO), 217,2 (s, FeCO). ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 88,9 (s). MS (EI): m/z = 477 (37%, M⁺), 446 (5%, M⁺-OCH₃), 421 (46%, M⁺-2CO), 393 (100%, M⁺-3CO), 361 (47%, M⁺-3CO-CH₃OH), 190 (58%, C₅Me₅Fe⁺-H), 133 (40%, C₅Me₅⁺-2H).

Analyse C₂₁H₂₈FeNO₆P (477,27)

Ber. C 52,85 H 5,91 N 2,93%,
Gef. C 52,96 H 6,47 N 2,87%.

(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂RuPC(H)(CO₂Me)C(CO₂Me)=C(NMe₂)
(10c)

Eine auf 5 °C gekühlte Lösung aus 0,52 g (1,23 mmol) **5** in 30 ml Benzol wird unter Rühren mit 0,21 g (1,47 mmol) Fumarsäuredimethylester versetzt. Man läßt die Lösung auf R.T. erwärmen und rührt noch 1 h nach.

Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt und der Rückstand in 30 ml Diethylether aufgenommen. Man filtriert, wäscht den orangefarbenen Filterkuchen mit 10 ml Diethylether und engt das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation ein. Die Kristallisation bei -30 °C liefert ein mikrokristallines ockerfarbenes Rohprodukt. Nach dem Umkristallisieren (Et₂O, 5 °C) erhält man 0,31 g (48%) gelbes rhombenförmiges **10c**. IR (KBr): 2982 m, 2949 m, 2917 m, 2810 w, 2013 vs [ν(CO)], 1954 vs [ν(CO)], 1728 w, 1704 s [ν(CO)Ester], 1679 vs [ν(CO)Ester], 1594 s [ν(C=C)], 1463 m, 1431 s, 1384 m, 1323 w, 1283 w, 1256 vs, 1221 m, 1184 m, 1138 m, 1114 vs, 1029 m, 930 w, 870 m, 799 w, 783 w, 746 w, 702 w, 632 w, 585 m, 562 s, 541 w, 516 m, 487 s, 439 s cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1,50 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2,94 (s, 6H, N(CH₃)₂), 3,55 (s, 3H, OCH₃), 3,58 (s, 3H, OCH₃), 3,91 (s, 1H, PCH). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 9,4 (d, ³J_{PC} = 5,7 Hz, C₅(CH₃)₅), 37,7 (d, ¹J_{PC} = 2,1 Hz, PCH), 41,5 (d, ³J_{PC} = 6,0 Hz, N(CH₃)₂), 50,1 (s, OCH₃), 51,2 (s, OCH₃), 92,3 (d, ²J_{PC} = 15,0 Hz, C=C(NMe₂)), 99,9 (s, C₅(CH₃)₅), 160,8 (s, CO₂CH₃), 173,4 (d, ¹J_{PC} = 20,3 Hz, C=C(NMe₂)), 176,0 (d, ²J_{PC} = 3,2 Hz, CO₂CH₃), 202,1 (s, RuCO), 203,2 (s, RuCO). ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 67,9 (s). MS (EI): m/z = 523 (51%, M⁺), 495 (10%, M⁺-CO), 464 (10%, M⁺-CO-OMe), 439 (100%, M⁺-3CO), 408 (23%, M⁺-3CO-OMe), 394 (26%, M⁺-3CO-HNMe₂), 236 (49%, C₅Me₅Ru⁺-H).

Analyse C₂₁H₂₈RuNO₆P (522,49)

Ber. C 48,27 H 5,40 N 2,68%,
Gef. C 48,09 H 5,74 N 2,65%.

(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FePC(H)(CN)C(CN)=C(NMe₂)
(10b)

Die Lösung von 0,54 g (1,43 mmol) **4a** in 15 ml *n*-Pentan wird bei -30 °C tropfenweise mit einer Lösung von 0,12 g (1,57 mmol) Fumarsäuredinitril in 10 ml Benzol versetzt. Nach Erwärmen auf R.T. wird noch 3 h gerührt, wobei ein gelbgrüner Feststoff ausfällt.

Man filtriert, wäscht den Filterkuchen zunächst mit 20 ml *n*-Pentan, anschließend mit 20 ml Diethylether und trocknet über Nacht im Vakuum.

Man erhält 0,43 g (73%) **10b** als gelbgrünes Pulver. IR (KBr): 2989 w, 2964 m, 2912 m, 2813 w, 2218 m [ν(CN)], 2171 s [ν(CN)], 1993 vs [ν(CO)], 1954 vs [ν(CO)], 1602 s [ν(C=C)], 1558 w, 1429 m, 1379 m, 1272 w, 1253 w, 1128 m, 1074 w, 1057 w, 1028 m, 974 w, 918 w, 854 w, 681 m, 632 m, 624 m, 589 s, 569 m, 541 m, 517 m, 488 w, 459 m cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1,23 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2,35 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2,98 (d, 1H, ²J_{PH} = 1,6 Hz, PCH). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 9,3 (d, ³J_{PC} = 6,8 Hz, C₅(CH₃)₅), 19,1 (d, ¹J_{PC} = 6,3 Hz, PCH), 39,8 (s, N(CH₃)₂), 63,3 (d, ²J_{PC} = 18,8 Hz, C=C(NMe₂)), 97,4 (s, C₅(CH₃)₅), 117,1 (s, CN), 121,1 (d, ³J_{PC} = 6,6 Hz, CN), 175,1 (d, ¹J_{PC} = 23,2 Hz, C=C(NMe₂)), 214,3 (s, FeCO), 215,0 (s, FeCO). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 112,8 (s). MS (EI): m/z = 411 (45%, M⁺), 355 (100%, M⁺-2CO), 340 (36%, M⁺-2CO-CH₃), 328 (33%, M⁺-2CO-CN-H), 312 (30%, M⁺-2CO-NMe₂-H), 297 (13%, M⁺-2CO-NMe₂-N), 285 (6%, M⁺-2CO-CN-NMe₂), 233 (8%, C₅Me₅FeP=C⁺-H), 221 (18%, C₅Me₅FeP⁺-H), 190 (59%, C₅Me₅Fe⁺-H), 133 (47%, C₅Me₅⁺-2H).

Analyse C₁₉H₂₂FeN₃O₂P (411,21)

Ber. C 55,50 H 5,39 N 10,21%,
Gef. C 54,78 H 5,18 N 10,55%.

Röntgenstrukturanalyse von **4a**

C₁₇H₂₇FeN₂O₂P, Kristalldimensionen 0,4×0,5×0,6 mm, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, a = 8,799(2), b = 24,032(7), c = 9,415(3) Å, β = 104,38(2)°, V = 1928,4(10) Å³, Z = 4, d_{ber} = 1,303 g/cm³, Siemens-P₂-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator, λ = 0,71073 Å, μ = 0,871 mm⁻¹, T = 173 K. Datensammlung: ω-Scan, 2θ_{max} = 55°, 4474 unabhängige Reflexe, davon 2804 (F_o > 5,0σ(F_o)) beobachtet. Strukturlösung nach Direkten Methoden und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELXTL (PLUS), 240 Parameter, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an berechneten Positionen (C-H =

Atom	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	1474(1)	2111(1)	1638(1)	17(1)
P(1)	1190(1)	170(1)	2977(1)	18(1)
O(1)	-143(3)	4533(3)	2396(2)	36(1)
O(2)	-1515(3)	1392(3)	1176(2)	37(1)
O(3)	2395(3)	-3410(2)	2564(1)	29(1)
O(4)	948(2)	-3722(2)	3926(1)	26(1)
O(5)	-3742(3)	-2112(3)	4165(2)	35(1)
O(6)	-2393(2)	-3195(2)	3119(2)	29(1)
N(1)	-1605(3)	1070(3)	4036(2)	26(1)
C(1)	3912(3)	1120(3)	1473(2)	20(1)
C(2)	3887(3)	2667(3)	1523(2)	22(1)
C(3)	3090(3)	3661(3)	781(2)	26(1)
C(4)	2598(3)	2729(4)	294(2)	28(1)
C(5)	3058(3)	1135(3)	739(2)	24(1)
C(6)	4761(3)	-261(4)	2052(2)	30(1)
C(7)	4688(4)	3164(4)	2182(3)	39(1)
C(8)	2909(4)	5409(4)	547(3)	43(1)
C(9)	1822(5)	3286(5)	-566(2)	49(1)
C(10)	2802(4)	-243(4)	437(3)	40(1)
C(11)	505(3)	3542(3)	2134(2)	23(1)
C(12)	-327(3)	1667(3)	1370(2)	23(1)
C(13)	264(3)	-1508(3)	2746(2)	20(1)
C(14)	-1241(3)	-1178(3)	3342(2)	19(1)
C(15)	-874(3)	130(3)	3552(2)	19(1)
C(16)	1296(3)	-2969(3)	3047(2)	22(1)
C(17)	2013(4)	-5048(4)	4288(2)	35(1)
C(18)	-2585(3)	-2146(3)	3603(2)	24(1)
C(19)	-3641(4)	-4250(4)	3315(2)	34(1)
C(20)	-3249(4)	945(4)	4477(2)	37(1)
C(21)	-673(4)	2071(3)	4319(2)	28(1)

Tab. III. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungskoeffizienten* ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **10a**.

* U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Fe(1)-C(12)	1,743(3)	Fe(1)-C(11)	1,761(3)
Fe(1)-C(3)	2,094(3)	Fe(1)-C(4)	2,104(3)
Fe(1)-C(5)	2,105(3)	Fe(1)-C(2)	2,114(3)
Fe(1)-C(1)	2,159(3)	Fe(1)-P(1)	2,2983(10)
P(1)-C(15)	1,835(3)	P(1)-C(13)	1,920(3)
O(1)-C(11)	1,143(3)	O(2)-C(12)	1,155(3)
O(3)-C(16)	1,213(3)	O(4)-C(16)	1,341(3)
O(6)-C(18)	1,355(4)	O(5)-C(18)	1,215(3)
N(1)-C(15)	1,338(3)	N(1)-C(21)	1,452(4)
N(1)-C(20)	1,454(4)	C(13)-C(16)	1,492(4)
C(13)-C(14)	1,514(4)	C(14)-C(15)	1,389(4)
C(14)-C(18)	1,443(4)		
C(12)-Fe(1)-C(11)	92,65(13)	C(12)-Fe(1)-P(1)	89,48(10)
C(11)-Fe(1)-P(1)	93,21(9)	C(15)-P(1)-Fe(1)	112,93(9)
C(15)-P(1)-C(13)	73,92(12)	C(15)-N(1)-C(21)	120,3(2)
C(13)-P(1)-Fe(1)	107,56(9)	C(21)-N(1)-C(20)	114,5(2)
C(15)-N(1)-C(20)	124,0(3)	O(2)-C(12)-Fe(1)	178,6(3)
O(1)-C(11)-Fe(1)	175,2(3)	C(16)-C(13)-P(1)	109,6(2)
C(16)-C(13)-C(14)	120,2(2)	C(15)-C(14)-C(18)	134,3(2)
C(14)-C(13)-P(1)	88,2(2)	C(18)-C(14)-C(13)	123,5(2)
C(15)-C(14)-C(13)	102,1(2)	N(1)-C(15)-P(1)	127,6(2)
N(1)-C(15)-C(14)	136,6(3)	O(3)-C(16)-O(4)	122,6(3)
C(14)-C(15)-P(1)	95,6(2)	O(4)-C(16)-C(13)	113,3(2)
O(3)-C(16)-C(13)	124,0(3)	O(5)-C(18)-O(6)	121,7(3)
O(6)-C(18)-C(14)	109,4(2)	O(5)-C(18)-C(14)	128,9(3)

Tab. IV. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$) von **10a**.

0,96 Å, H-C-H = 109,5°, $U = 0,08 \text{ \AA}^2$, $R = 0,059$, $R_w = 0,054$, $w^{-1} = \sigma^2(F)$, maximale Restelektronendichte 0,50 e/Å³. Tab. I enthält die Atomkoordinaten [29].

Röntgenstrukturanalyse von 10a

C₂₁H₂₈FeNO₆P, Kristalldimensionen 0,5 × 0,3 × 0,2 mm, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, $a = 8,4120(10)$, $b = 9,033(2)$, $c = 15,520(4)$ Å, $\alpha = 73,08(2)^\circ$, $\beta = 81,84(2)^\circ$, $\gamma = 83,81(2)^\circ$, $V = 1114,1(4)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{ber}} = 1,423 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0,785 \text{ mm}^{-1}$, $T = 173 \text{ K}$. Datensammlung: ω -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$, 5143 unab-

hängige Reflexe. Strukturlösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELXL-93, 290 Parameter, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop mit 1,2-fachen U_{eq} -Wert der zugehörigen C-Atome unter Vorgabe idealer Tetraederwinkel; $R = 0,046$ für 3963 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, $R_w = 0,124$ ($R_w = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,069P)^2 + 0,58P]$, $P = (\text{Max.}(F_o^2, 0) + 2(F_c^2)/3)$, maximale Restelektronendichte 0,4 e/Å³. Tab. III enthält die Atomkoordinaten [29].

- [1] XVIII. Mitteilung: L. Weber, A. Rühlicke, H.-G. Stämmler, B. Neumann, *Organometallics*, im Druck.
- [2] a) F. Mathey, A. Marinetti, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **93**, 533 (1984);
b) F. Mathey, *Chem. Rev.* **90**, 997 (1990).
- [3] a) M. Baudler, *Angew. Chem.* **94**, 520 (1982), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 492 (1982);
b) M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* **52**, 755 (1980);
c) M. Baudler, *Z. Chem.* **24**, 352 (1984).
- [4] H. W. Roesky, M. Witt, *Rev. Inorg. Chem.* **4**, 45 (1982).
- [5] F. Mathey, C. Charrier, N. Maigrot, A. Marinetti, L. Ricard, N. H. Tran Huy, *Comments Inorg. Chem.* **13**, 61 (1992).
- [6] a) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **323**, C35 (1987);
b) P. Binger, J. Haas, A. T. Herrmann, F. Langhauer, C. Krüger, *Angew. Chem.* **103**, 316 (1991); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 310 (1991).
- [7] J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* **98**, 265 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 280 (1986).
- [8] A. Marinetti, J. Fischer, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5001 (1985).
- [9] R. H. Neilson, B. A. Boyd, D. A. Dubois, R. Hani, G. M. Scheide, J. T. Shore, U. G. Wettermark, *Phosphorus Sulfur* **30**, 463 (1987).
- [10] B. A. Boyd, R. J. Thoma, R. H. Neilson, *Tetrahedron Lett.* **28**, 6121 (1987).
- [11] N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **7**, 1791 (1988).
- [12] A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **9**, 788 (1990).
- [13] A. Marinetti, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 153.
- [14] K. M. Doxsee, E. M. Hamawalt, G. S. Shen, T. J. Weakley, H. Hope, C. B. Knobler, *Inorg. Chem.* **30**, 3381 (1991).
- [15] K. H. Dötz, A. Tirilomis, K. Harms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 788.
- [16] L. Weber, S. Buchwald, D. Lentz, D. Preugschat, R. Marschall, in Vorbereitung.
- [17] L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *Chem. Ber.* **123**, 733 (1990).
- [18] V. D. Romanenko, T. V. Sarina, N. V. Kolotilo, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **55**, 1188 (1985).
- [19] D. Gudat, E. Niecke, A. M. Arif, A. H. Cowley, S. Quashie, *Organometallics* **5**, 593 (1986).
- [20] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **88**, 1327 (1988) und hierin zitierte Literatur.
- [21] In $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{Mo-P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, findet sich $\nu(\text{C}=\text{P})$ bei 1062 cm⁻¹; E. Niecke, D. Gudat, W. Malisch, U. Hofmockel, A. H. Cowley, A. M. Arif, S. Quashie, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1687.
- [22] M. Abbari, P. Cosquer, F. Tonnard, Y. Y. C. Y. Lam Ko, R. Carrie, *Tetrahedron* **47**, 71 (1991).
- [23] Fe-P-Abstände in niedervalenten Carbonylisen-Verbindungen liegen im Bereich von 2,12–2,39 Å; siehe L. Weber, M. Frebel und R. Boese, *New J. Chem.* **13**, 303 (1989) und hierin zitierte Literatur.
- [24] A. N. Chernega, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, L. N. Markovskii, A. A. Korkin, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, *Heteroatoms* **2**, 229 (1991) und hierin zitierte Literatur.
- [25] L. Weber, K. Reizig, M. Frebel, R. Boese, M. Polk, *J. Organomet. Chem.* **306**, 105 (1986).
- [26] R. B. King, W. M. Douglas, A. Efraty, *J. Organomet. Chem.* **69**, 131 (1974).
- [27] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Organometallics* **4**, 2097 (1985).
- [28] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, T. I. Pidvarko, *Zh. Obshch. Khim.* **52**, 1925 (1982).
- [29] Weitere Kristallstrukturdaten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57746, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.