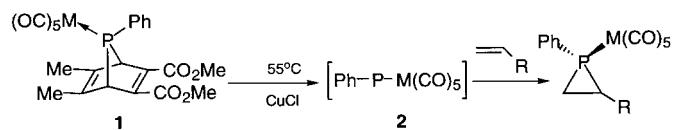


schen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-119758“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

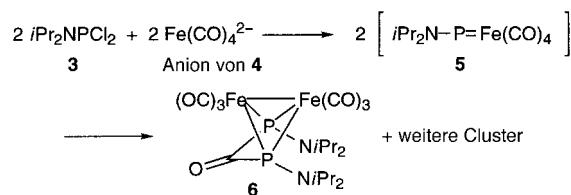
- [8] Generierung 3- und (3,4)-verknüpfter Netze aus 4-verknüpften: M. O’Keeffe, B. G. Hyde, *Crystal Structures I: Patterns and Symmetry*, Mineralogical Society of America, Washington, DC, **1996**, S. 359.
- [9] Elementaranalyse (%): ber. für  $C_8H_4O_7NTb$  [Tb(bdc)(NO<sub>3</sub>)]: C 24.95, H 1.05, N 3.64; gef.: C 25.37, H 1.31, N 3.95. FT-IR (KBr, 2000–500 cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 1630 (m), 1564 (s), 1512 (m), 1387 (vs), 1320 (w), 1163 (w), 1117 (w), 1025 (w), 893 (w), 847 (w), 814 (w), 761 (m), 518 cm<sup>-1</sup> (m). Setzt man dieses Material 1 d DMF-Dampf aus, erhält man das ursprüngliche Produkt. Elementaranalyse (%): ber. für das ursprüngliche Produkt  $C_{14}H_{18}O_3N_3Tb$  [Tb(bdc)(NO<sub>3</sub>) · 2DMF]: C 31.65, H 3.42, N 7.91; gef.: C 31.40, H 3.44, N 7.88.
- [10] Eine Standardlösung, die den Gast in derselben Konzentration enthielt, wurde periodisch mit denselben, bei jedem Experiment verwendeten Techniken überprüft. Um weiterhin zu zeigen, daß die Alkohol-Gastmoleküle in den Poren und nicht nur auf den Kristalloberflächen vorhanden waren, wurden die GC-Proben filtriert, der Rückstand mit Toluol gewaschen und an Luft getrocknet und dann eine Elementarmikroanalyse des Rückstands durchgeführt, um die Gegenwart von Alkohol zu belegen.
- [11] *SAX Area-Detector Integration Program (SAINT)*, V4.024, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI, **1995**.
- [12] XPREP V5.03, ist Teil des Programms *SHELXTL Crystal Structure Determination*, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI, **1995**.
- [13] *Siemens Area Detector ABSorption correction program (SADABS)*, G. Sheldrick, persönliche Mitteilung, **1996**.



Schema 1.

nucleophilen Phosphinidenkomplexe stetig zunimmt.<sup>[4]</sup> Allerdings ist der Zugang zu **2** wegen der aufwendigen Synthese von **1** sowie des eingeschränkten Temperaturbereichs für die nachfolgende cheletrope Eliminierung (100–130 °C oder 55 °C in Gegenwart von CuCl) begrenzt. Angeregt durch die reichhaltige Chemie der elektrophilen Phosphinidenkomplexe schien uns die Suche nach alternativen Synthesewegen deshalb ein lohnendes Ziel.

In diesem Zusammenhang erregten die Arbeiten von King et al. in den späten 80er Jahren unsere Aufmerksamkeit.<sup>[5]</sup> Sie verwendeten Dichlorphosphane und das Collman-Salz zur Bildung von Phosphor-Eisen-Clustern wie **6** (Schema 2) unterhalb von 0 °C. Die Bildung von **6** wurde erklärt durch



Schema 2.

die Dimerisierung des Zwischenproduktes [*iPr*<sub>2</sub>N=P=Fe(CO)<sub>4</sub>] **5**, welches unserer Einschätzung nach ein elektrophiler Phosphinidenkomplex ist, der durch die elektronenschiebende Aminogruppe stabilisiert wird. Um die mögliche Existenz von **5** als kurzlebiges Zwischenprodukt nachzuweisen, haben wir versucht, diesen Phosphinidenkomplex durch Cycloaddition an Olefine abzufangen.

Bei Erwärmung einer Suspension von *iPr*<sub>2</sub>NPCl<sub>2</sub> **3** und Na<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>] **4** in Diethylether in Gegenwart der Abfangreagentien Styrol, Stilben oder 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien von –78 °C über –30 °C, der Temperatur bei der die Reaktion von **3** und **4** eintritt, auf Raumtemperatur bildete sich jedoch hauptsächlich der bekannte carbonylverbrückte Cluster **6**. Mit keinem der genannten Olefine konnte die Bildung eines Phosphirans nachgewiesen werden, obwohl sie bekannterweise bei 55 °C mit *in situ* gebildetem [PhPW(CO)<sub>5</sub>] Cycloadditionen eingehen.<sup>[1a]</sup> Sollte tatsächlich [*iPr*<sub>2</sub>N=P=Fe(CO)<sub>4</sub>] gebildet werden, so neigt es offensichtlich eher zur Dimerisierung als zur Addition an Olefine. Als mögliche Ursache könnte auch angeführt werden, daß der *iPr*<sub>2</sub>N-Donorsubstituent die angenommene Elektrophilie von **5** verringert. Jedoch führt eine Erhöhung der Elektronendichte im Olefin (1-Methoxy-1-propen, 1-Methoxy-1,3-cyclohexadien) ebenfalls nicht zur Bildung von Phosphiranen, worin sich auch diese Reaktionen von denen mit [PhPW(CO)<sub>5</sub>] unterscheiden.<sup>[1a, 6]</sup> Allerdings könnte hier eine Komplexierung des postulierten Intermediats **5** durch die O-Substituenten eine Cycloaddition verhindern.

## Olefin-Cycloaddition des elektrophilen Phosphinidenkomplexes [*iPr*<sub>2</sub>N=P=Fe(CO)<sub>4</sub>]<sup>\*\*</sup>

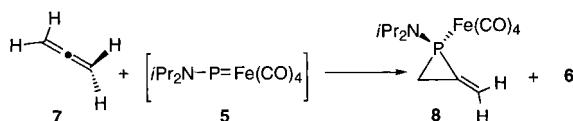
Jan B. M. Wit, Gerno T. van Eijkel,  
Franciscus J. J. de Kanter, Marius Schakel,  
Andreas W. Ehlers, Martin Lutz, Anthony L. Spek und  
Koop Lammertsma\*

Elektrophile Phosphinidenkomplexe sind bekannt für ihre carbenartigen Eigenschaften.<sup>[1]</sup> Die grundlegenden Arbeiten von Mathey et al.<sup>[2]</sup> Anfang der 80er Jahre machten durch die thermische Zersetzung der Phosphinidenvorstufe **1** (Schema 1) diese kurzlebigen Verbindungen erstmals zugänglich. Bis heute ist dies im Grunde genommen der einzige Weg zur Synthese von [RPM(CO)<sub>5</sub>] **2** (M = W, Mo, Cr; R = Ph),<sup>[1a, 3]</sup> während die Zahl der bekannten, stabilen und isolierbaren

[\*] Prof. Dr. K. Lammertsma, J. B. M. Wit, G. T. van Eijkel, Dr. F. J. J. de Kanter, Dr. M. Schakel, Dr. A. W. Ehlers  
Department of Organic and Inorganic Chemistry  
Faculty of Sciences Vrije Universiteit  
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)  
Fax: (+31) 20-4447488  
E-mail: lammert@chem.vu.nl  
Dr. M. Lutz, Dr. A. L. Spek  
Bijvoet Center for Biomolecular Research, Crystal and Structural Chemistry, Utrecht University (Niederlande)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Council for Chemical Research der Netherlands Organization for Scientific Research (CW-NOM) gefördert.

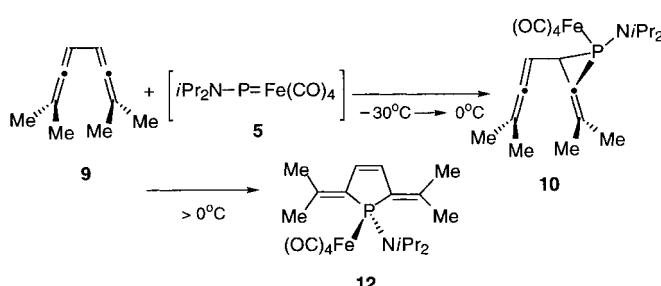
Der eindeutige Nachweis, daß tatsächlich zwischenzeitlich das an  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  komplexierte Phosphiniden vorliegt, gelang hingegen durch die Umsetzung mit 1,2-Propadien **7**, der Stammverbindung der Allene (Schema 3). Beim langsamem Erwärmen einer Suspension von **3**, **4** und **7** von  $-30^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur bildeten sich das Cycloadditionsprodukt



Schema 3.

Methylenphosphiran **8** in 51% Ausbeute nach Isolierung sowie der Cluster **6**. Die spektroskopischen Eigenschaften von **8** gleichen denen des schon früher beschriebenen Methylenphosphiran-[ $\text{W}(\text{CO})_5$ ]-Komplexes.<sup>[7]</sup> Am charakteristischsten sind seine  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung ( $\delta = -47.5$ ) und sein Massenspektrum, welches Hinweise für eine Retro-Allenaddition ausgehend vom decarbonylierten Fe-Phosphiran zeigt. Offensichtlich konkurriert die Affinität des Allens **7** zu **5** gut mit der Dimerisierung.

Konjugierte Doppelbindungen im Allen sollten dessen Affinität zu **5** erhöhen, wie tatsächlich für Tetramethyldallen **9** (Schema 4) nachgewiesen werden kann: Die Erwärmung

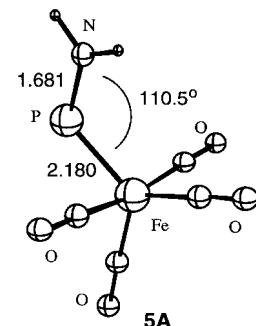
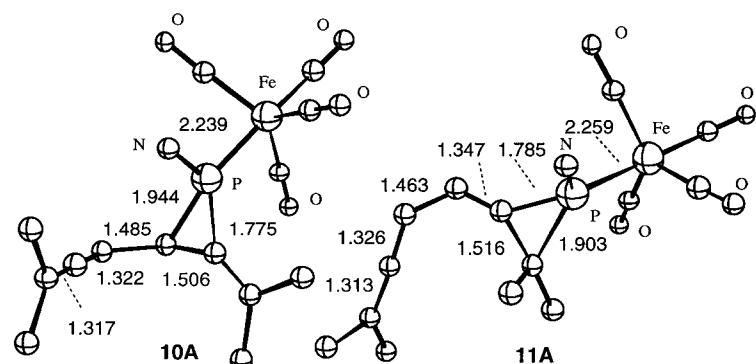


Schema 4.

einer Mischung aus **3**, **4** und **9** von  $-30$  auf  $0^\circ\text{C}$  liefert nach Isolierung und Reinigung des Produkts unterhalb von  $-10^\circ\text{C}$  ausschließlich das Phosphiran **10**. Bei der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion ist neben einem kleinen Signal bei  $\delta = -29$  (welches dem Epimer von **10** zugeschrieben wird und zu schwach war, um integriert werden zu können) nur ein Singulett als Hauptsignal bei  $\delta = -20$  zu beobachten; einen Hinweis auf den Cluster **6** findet man nicht. Die spektroskopischen Daten belegen, daß die Cycloaddition an der konjugierten, also der am geringsten substituierten Doppelbindung in **9** stattfindet und nicht an der terminalen Doppelbindung, was zur Bildung von **11** geführt hätte. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal für den Phosphiranwas-serstoffatom bei  $\delta = 2.72$  mit einer (durch Entkopplungsexperimente belegten)  $^5J$ -Kopplung und Signale für zwei olefinische Methylgruppen bei  $\delta = 1.89$  und  $2.12$ . Die *syn*-Konfiguration von **10** basiert auf der Annahme, daß der Allensubstituent und die gegenüber der  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Gruppe

sterisch anspruchsvollere  $i\text{Pr}_2\text{N}$ -Gruppe in *trans*-Konfiguration zueinander stehen.

Die in Schema 4 dargestellte Reaktion wurde mit Ab-initio-Methoden analysiert. Die Rechnungen erfolgten mit dem Amsterdam-Density-Functional(ADF)-Programm<sup>[8]</sup> unter Verwendung von Frozen-core-triple- $\zeta$ (TZP)-Basissätzen mit diffusen Funktionen<sup>[9]</sup> sowie einem unkontrahierten Triple- $\zeta$ (TZP)-STO-Basisatz für die fünf äußersten Schalen von Fe. Alle Geometrien wurden auf dem NL-SCF-Niveau mit der Vosko-Wilk-Nusair-Parametrisierung<sup>[10]</sup> und nicht-lokalen Korrekturen für Austausch (Becke88)<sup>[11]</sup> und Korrelation (Perdew86)<sup>[12]</sup> optimiert. Im folgenden sind mit **5A** die berechneten Strukturen bezeichnet. Ein Unterschied besteht in der Verwendung des  $\text{H}_2\text{N}$ -Substituenten statt der  $i\text{Pr}_2\text{N}$ -Gruppe für die theoretischen Untersuchungen. In  $[\text{H}_2\text{N}-\text{P}=\text{Fe}(\text{CO})_4]$  **5A** (Abbildung 1) liegt eine starke P-Fe-Bindung von  $2.180 \text{ \AA}$  mit ähnlichen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Anteilen und elektrophilem Charakter vor, wie sie sich in einer kürzlich durchgeführten Analyse für Phosphiniden-[M(CO)<sub>5</sub>]-Komplexe (M = Cr, Mo, W) ergaben.<sup>[13]</sup> Die 1,2-Addition von **5A** an die Dien-Einheit von **9A** (die zu **10A** führt, Abbildung 2) ist mit  $6 \text{ kcal mol}^{-1}$  gegenüber der Reaktion mit einer der terminalen Doppelbindungen (zu **11A**, Abbildung 2) begünstigt, was gut mit den experimentellen Befunden übereinstimmt. Zwar ist **10A** das stabilere Isomer, doch deutet die verzerrte Struktur des Phosphiranrings auf eine erhöhte Reaktivität dieser Verbindung hin. Insbesondere durch die Spaltung der  $1.994 \text{ \AA}$  langen C-P-Bindung, welche sogar  $0.041 \text{ \AA}$  länger als die in **11A** ist, könnte eine Umlagerung eingeleitet werden.

Abbildung 1. Die berechnete Struktur **5A**.Abbildung 2. Die berechneten Strukturen **10A** und **11A**.

Vinylphosphiran-[ $\text{W}(\text{CO})_5$ ]-Komplexe sind tatsächlich dafür bekannt, in einer ähnlichen Art und Weise Umlagerungen und Epimerisierungen einzugehen wie die ausführlich beschriebenen Vinylcyclopropane.<sup>[1a, 6a, 14]</sup> Verbindung **10** ist hier keine Ausnahme, wie die berechnete Geometrie **10A** vermuten läßt. Entsprechend erhält man nach Erwärmen einer Suspension von **3**, **4** und **9** von  $-30^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur

ausschließlich das komplexierte Phospholen **12** in 71% Ausbeute nach Isolierung. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Singulett bei  $\delta = -20.4$  (**10**) verschwindet im Verlauf der Reaktion bei  $0^\circ\text{C}$ , und ein neues Singulett erscheint bei  $\delta = +105.3$ . Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigte die Bildung der neuen Phospholenstruktur **12**.<sup>[15]</sup> Uns ist nur ein Bericht über ein verwandtes Phospholenoxid bekannt, für das allerdings keine Strukturdaten vorliegen.<sup>[16]</sup> Die Kristallstruktur von **12** mit den beiden exocyclischen Isopropylidengruppen zeigt interessante Eigenschaften (Abbildung 3). Das Molekül ist

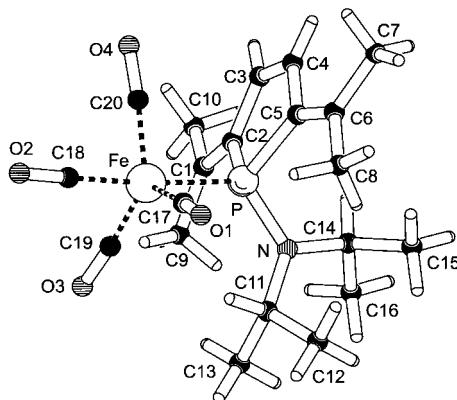


Abbildung 3. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von **12**: Fe-P 2.2798(9), P-N 1.675(3), P-C5 1.847(3), P-C2 1.851(3), C1-C2 1.349(5), C2-C3 1.460(5), C3-C4 1.340(5), C4-C5 1.460(5), C5-C6 1.349(5); C18-Fe-P 175.21(11), N-P-C5 109.00(14), N-P-C2 109.43(13), C5-P-C2 91.63(14), N-P-Fe 120.07(10), C5-P-Fe 112.15(10), C2-P-Fe 110.89(11), C2-C1-C9 124.0(3), C2-C1-C10 122.0(3), C9-C1-C10 113.9(3), C1-C2-C3 125.1(3), C1-C2-P 128.2(3), C3-C2-P 106.7(2), C4-C3-C2 116.5(3), C3-C4-C5 116.8(3), C6-C5-C4 124.9(3), C6-C5-P 128.4(3), C4-C5-P 106.7(2).

annähernd  $C_s$ -symmetrisch mit trigonal-bipyramidal penta koordiniertem Fe-Atom. Das Phospholen befindet sich in der axialen Position (Fe-P 2.2798(9)  $\text{\AA}$ ), und die  $C_s$ -Symmetrie wird durch die Konformation der  $i\text{Pr}_2\text{N}$ -Gruppe mit planarer Umgebung am Stickstoffatom erhalten. Die Bindungslängen weisen mit 1.349(5), 1.340(6) und 1.349(5)  $\text{\AA}$  für die drei alternierenden C=C-Doppel- und mit 1.460(5)  $\text{\AA}$  für beide C-C-Einfachbindungen nicht auf eine ausgeprägte  $\pi$ -Delokalisierung (in Richtung einer Diradikalstruktur) hin. Der Phospholenring weicht leicht von der Planarität ab, wobei sich das P-Atom 0.269(5)  $\text{\AA}$  oberhalb der C2-C3-C4-C5-Ebene in Richtung der weniger voluminösen  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe befindet. Während die C-P-N-Winkel annähernd dem Tetraederwinkel entsprechen, deutet der C-P-C-Winkel von 91.63(14) $^\circ$  deutlich auf ein gespanntes Ringsystem hin. Als Folge davon weisen die  $\text{sp}^2$ -Atome C2 und C5 im Ring P-C-C-Winkel von 106.68(23) bzw. 106.69(23) $^\circ$  auf. Dagegen betragen die C-C-C-Winkel an C3 und C4 116.54(30) bzw. 116.83(30) $^\circ$ . Die theoretisch vorhergesagte Struktur **12A** (Abbildung 4) stimmt mit Ausnahme des deutlich außerhalb der Ebene befindlichen P-Atoms sehr gut mit der Struktur von **12** im Kristall überein. Die NMR-Verschiebungen von **12** entsprechen den Erwartungen und zeigen keine Auffälligkeiten. Dies mag ein Hinweis darauf sein, daß in der Kristallstruktur die Gitterkräfte denen der Phospholenverzerrung unterliegen.

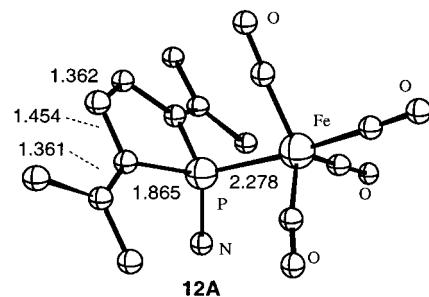


Abbildung 4. Die berechnete Struktur **12A**.

Die berechnete Energie der Bildung von **10A** durch Cycloaddition von **5A** und **9A** beträgt 28  $\text{kcal mol}^{-1}$ . Die nachfolgende Umlagerung zu **12A** ist mit 40  $\text{kcal mol}^{-1}$  exotherm, was die treibende Kraft dieser Reaktion sein dürfte. Interessanterweise ist die Bildung des Vinylphosphirans durch Cycloaddition von **5A** und *cis*-1,3-Butadien wie die Bildung von **10A** exotherm (24  $\text{kcal mol}^{-1}$ ). Da eine Mischung aus **3** und **4** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien unter den Bedingungen, die zur Bildung **10** führen, nicht reagiert, ist anzunehmen, daß entweder sterische oder auch kinetische Faktoren die Reaktivität von **5A** ebenfalls beeinflussen.

Der elektrophile  $[i\text{Pr}_2\text{NPFe}(\text{CO})_4]$ -Phosphinidenkomplex kann, wie hier gezeigt, bei tiefer Temperatur *in situ* erzeugt und durch geeignete Olefine unter Bildung von hochgespannten Phosphiranen und Phospholenen abgefangen werden.

### Experimentelles

Alle Experimente wurden unter Stickstoff durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-AC-200- und einem MSL-400- ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) sowie einem WM-250-Spektrometer ( $^{31}\text{P}$ ) mit  $\text{SiMe}_4$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) oder 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ) als externem Standard aufgenommen. Die Hochauflösungs-Massenspektren (HR-MS) wurden mit einem Finnigan-MAT-90-Gerät, die UV/VIS-Spektren mit einem Varian-Cary-Spektrometer und die FT-IR-Spektren mit einem Mattson-630-Galaxy-Spektrophotometer aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor Pascher, Remagen-Bandorf, durchgeführt.

**8:** Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Suspension von **4** (0.58 g, 1.67 mmol) in 25 mL Pentan (oder Diethylether) wurden **3** (0.33 g, 1.67 mmol) und eine Lösung von **7** (0.2 g, 5 mmol) in 1.4 mL Pentan zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf  $-30^\circ\text{C}$  und anschließend auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach 30 min wurde sie wieder auf  $-15^\circ\text{C}$  abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde abfiltriert, eingeeigt und der Rückstand Flash-chromatographisch (Pantan, Kieselgel) gereinigt. Erhalten wurden 288 mg (51%) eines thermisch instabilen, orangefarbenen Öls.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -47.3$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.36$  (td,  $^3J(\text{P},\text{H}) = 16.7$ ,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 3.30$  Hz, 1H; =CH), 6.12 (td,  $^3J(\text{P},\text{H}) = 37.1$ ,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 2.76$  Hz, 1H; =CH), 3.39 (dsept.,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.73$ ,  $^3J(\text{P},\text{H}) = 15.44$  Hz, 2H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 2.16 (td,  $^1J(\text{H},\text{H}) = 12.7$ ,  $^2J(\text{P},\text{H}) = 7.56$ ,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 3.30$  Hz, 1H, PCH), 1.54 (td,  $^1J(\text{H},\text{H}) = 12.7$ ,  $^2J(\text{P},\text{H}) = 1.36$ ,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 2.84$  Hz, 1H, PCH), 1.17 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.71$  Hz, 6H;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 1.08 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.72$  Hz, 6H;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 213.6$  (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 22.6$  Hz; CO), 135.6 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 4.1$  Hz; =CP), 121.3 (s; =CH<sub>2</sub>), 49.8 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 4.1$  Hz;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 24.8 (d,  $^1J(\text{P},\text{C}) = 7.0$  Hz; PCH<sub>2</sub>), 23.0 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 2.1$  Hz;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 22.1 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 3.3$  Hz; =CH<sub>2</sub>); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2052\text{ (m)}$ , 2017 (w), 1942 (s)  $\text{cm}^{-1}$  (CO); HR-MS: ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{FeNO}_4\text{P}$ : 339.03223, gef. 339.03206.

**10:** Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Suspension von **4** (0.63 g, 1.82 mmol) in 25 mL Diethylether wurden **3** (0.37 g, 1.82 mmol) und **9**<sup>[17]</sup> (0.24 g,

1.82 mmol) gegeben. Die Mischung wurde auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gebracht und dann langsam auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Direkt danach wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach Flash-Chromatographie (Pentan, Kieselgel) bei  $-10^{\circ}\text{C}$  wurde ein gelbes Öl erhalten.  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -20.4$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 4.87$  (m, 1 H; Allen-H), 3.45 (m, 2 H;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 2.72 (m, 1 H; PCH), 2.12 (d,  $^5J(\text{H},\text{H}) = 2.52$  Hz, 3 H; *trans*-PC=CCH<sub>3</sub>), 1.89 (d,  $^5J(\text{H},\text{H}) = 2.20$  Hz, 3 H; *cis*-PC=CCH<sub>3</sub>), 1.61 (d,  $^5J(\text{H},\text{H}) = 2.12$  Hz, 6 H; Allen-CH<sub>3</sub>), 1.13 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.40$  Hz, 6 H;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 1.12 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.50$  Hz, 3 H;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 213.8$  (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 22.9$  Hz; CO), 204.1 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 9.3$  Hz; =C=), 146.4 (s; PC=CMe<sub>2</sub>), 122.9 (d,  $^1J(\text{P},\text{C}) = 5.8$  Hz; P=C=CMe<sub>2</sub>), 97.3 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 4.8$  Hz; C=C=CMe<sub>2</sub>), 87.1 (d,  $^4J(\text{P},\text{C}) = 6.3$  Hz; HC=C=CMe<sub>2</sub>), 49.3 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 3.2$  Hz;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 36.2 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 11.9$  Hz; *trans*-PC=CCH<sub>3</sub>), 25.2 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 6.5$  Hz; *cis*-PC=CCH<sub>3</sub>), 22.9 (s;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 22.5 (s; PCH), 22.4 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 2.9$  Hz;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ),  $^5J(\text{P},\text{C}) = 6.0$  Hz, Allen-CH<sub>3</sub>), 20.4 (d,  $^5J(\text{P},\text{C}) = 5.8$  Hz; Allen-CH<sub>3</sub>).

**12:** Wie für **10** beschrieben, wobei allerdings bis auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Nach der Aufarbeitung und Kristallisation (Pentan,  $-20^{\circ}\text{C}$ ) wurden in 74% Ausbeute hellgelbe Kristalle erhalten. Schmp.  $143^{\circ}\text{C}$ ;  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 105.3$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ([D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = 6.25$  (d,  $^3J(\text{P},\text{H}) = 18.1$  Hz, 2 H; =CH), 3.93 (sept.,  $^3J(\text{P},\text{H}) = 6.92$  Hz, 2 H;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 2.01 (s, 3 H; *trans*-C=CCH<sub>3</sub>), 1.54 (s, 3 H; *cis*-C=CCH<sub>3</sub>), 1.03 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.92$  Hz, 12 H;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 214.7$  (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 14.5$  Hz; CO), 139.1 (d,  $^1J(\text{P},\text{C}) = 55.0$  Hz; P=C=), 138.1 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 10.7$  Hz; =CH), 128.5 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 18.1$  Hz; =CMe<sub>2</sub>), 51.0 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 8.0$  Hz;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 25.1 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 8.6$  Hz; E-CH<sub>3</sub>), 24.0 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 3.0$  Hz;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 22.0 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 9.8$  Hz; Z-CH<sub>3</sub>); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2043\text{(m)}, 1971\text{(w)}, 1923\text{(s)} \text{ cm}^{-1}$  (CO); UV/Vis (Toluol):  $\lambda_{\text{max}} = 316 \text{ nm}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  (%): 433 (2) [M<sup>+</sup>], 377 (35) [M<sup>+</sup> - 2 CO], 321 (100) [M<sup>+</sup> - 4 CO]; HR-MS: ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{FeNO}_4\text{P}$ : 433.1105, gef.: 433.1108; Elementaranalyse (%): ber.: C 55.46, H 6.26, P 7.15; gef.: C 54.56, H 6.51, P 7.15.

Eingegangen am 19. April 1999 [Z13292]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2596–2599

## Stichwörter:

Ab-initio-Rechnungen • Carbonylkomplexe • Eisen • Phosphinidenkomplexe • Phosphorheterocyclen

- [1] a) F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 275–286; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 285–296; b) *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**; c) A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 445–451; d) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**, S. 19.
- [2] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4484–4485; A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1982**, *1*, 1488.
- [3] a) A. Ostrowski, J. Jeske, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2507–2508; b) F. Mercier, B. Deschamp, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9098–9100.
- [4] Siehe z.B.: a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1282–1283; b) C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758–761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756–759; c) T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11914–11921.
- [5] a) R. B. King, F. J. Wu, E. M. Holt, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7764–7775; b) R. B. King, G. S. Chorghade, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 407–414; c) R. A. Bartlett, H. V. Rasika Dias, K. M. Flynn, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *104*, 5699–5703; d) für eine ähnliche Methode siehe: J. Borm, G. Huttner, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 29.
- [6] a) K. Lammertsma, J.-T. Hung, P. Chand, P. M. Gray, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6557–6560; b) J.-T. Hung, K. Lammertsma, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1800–1803; c) J.-T. Hung, S.-W. Yang, P. Chand, G. M. Gray, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10966–10971; d) A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1984**, *3*, 456–461; e) A.

Marinetti, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, *Organometallics* **1985**, *4*, 2134–2138.

- [7] S. Krill, B. Wang, J.-T. Hung, C. J. Horan, G. M. Gray, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8432–8437.
- [8] a) C. Fonseca-Guerra, O. Visser, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends in *METECC-95* (Hrsg.: E. Clementi, C. Corongiu), STEF, Cagliari, **1995**, S. 307; b) E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41–51.
- [9] a) J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Verwoerijs, *At. Nucl. Data Tables* **1982**, *99*, 84; b) J. G. Snijders, P. Verwoerijs, E. J. Baerends, *Internal report*, Universität Amsterdam, Niederlande, **1981**.
- [10] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [11] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [12] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [13] A. W. Ehlers, K. Lammertsma, E. J. Baerends, *Organometallics* **1998**, *17*, 2738–2741; G. Frison, F. Mathey, A. Sevin, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 225–234; S. Creve, K. Pierloot, M. T. Nguyen, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 429.
- [14] B. Wang, C. H. Lake, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1690.
- [15] Kristallstrukturanalyse von **12**:  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{FeNO}_4\text{P}$ ,  $M_r = 433.25$ , gelber Kristall,  $0.30 \times 0.25 \times 0.10 \text{ mm}^3$ , triklin, Raumgruppe *P*1 (Nr. 2),  $a = 8.6083(2)$ ,  $b = 10.2430(2)$ ,  $c = 13.4667(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 78.7930(13)$ ,  $\beta = 77.4930(11)$ ,  $\gamma = 69.7903(12)^\circ$ ,  $V = 1078.58(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho = 1.334 \text{ g cm}^{-3}$ . 17694 gemessene Reflexe. Diffraktometer: Nonius-Kappa-CCD mit rotierender Anode ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) bei einer Temperatur von  $150(2) \text{ K}$ . 4908 Reflexe waren unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0828$ ). Die Absorptionskorrektur, graphische Darstellung, Strukturüberprüfung und -berechnung erfolgten mit dem Programm PLATON<sup>[18]</sup> (Multi-scan-Modus,  $\mu = 0.797 \text{ mm}^{-1}$ , 0.55–0.92 Transmission), die Strukturauflösung mit der Patterson-Methode (DIR-DIF97<sup>[19]</sup>) und die Strukturverfeinerung mit SHEXL97<sup>[20]</sup> gegen  $F^2$ . Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und als Gruppen verfeinert.  $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]:  $R_1 = 0.0559$ ,  $wR_2 = 0.1417$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-118488“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [16] J.-P. Lampin, F. Mathey, B. Bartel, *Bull. Soc. Chem.* **1971**, *1*, 317–329.
- [17] M. S. Sigmon, B. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11783–11788.
- [18] A. L. Spek, PLATON, Universität Utrecht, Niederlande, **1998**.
- [19] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits, C. Smykalla, *1997. DIRDIF97*, Technischer Bericht des kristallographischen Labors der Universitat Nijmegen, Niederlande.
- [20] G. M. Sheldrick, SHEXL-97, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.