

Übergangsmetall-substituierte Acylphosphane und Phosphaalkene, IX<sup>1)</sup>**Zur Synthese von Phosphaalkenyl-, Mono- und Diacylphosphidokomplexen aus [Bis(trimethylsilyl)phosphido]dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)eisen und Carbonsäurechloriden***Lothar Weber\*, Klaus Reizig und Matthias Frebel*Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,  
Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 6. November 1985

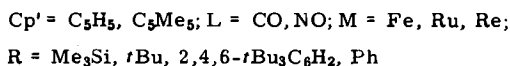
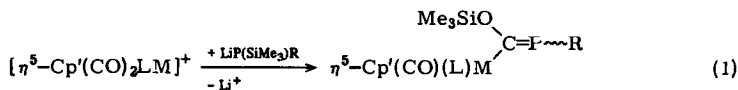
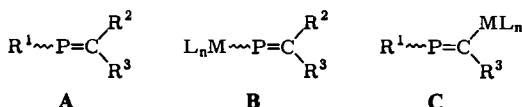
Die Titelverbindung ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )(CO)<sub>2</sub>FeP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**4**) reagiert mit 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (**2a**) zu dem Phosphaalkenylkomplex ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )(CO)<sub>2</sub>FeP=C(OSiMe<sub>3</sub>)(Mes) (**5a**). Demgegenüber führt die Umsetzung von **4** mit Benzoylchlorid neben dem Phosphaalkenylkomplex **5b** zu ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )(CO)<sub>2</sub>FeP[C(O)Ph]<sub>2</sub> (**6b**). Aus **4** und Pivaloylchlorid (**2c**) wird nur noch der Dipivaloylphosphidokomplex **6c** gebildet. Führt man die Umsetzungen von **4** mit den Säurechloriden **2a–c** in Gegenwart von Ethanol durch, so erhält man die Monoacylphosphidokomplexe ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )(CO)<sub>2</sub>FePH[C(O)R] (**8a–c**). Komplex **8a** wird von Methylithium lithiiert und durch 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid in **6a** übergeführt. Desgleichen ergeben die Lithiierungsprodukte von **8** mit Me<sub>3</sub>SiCl die Phosphaalkenylkomplexe **5a–c**.

Transition-Metal-Substituted Acylphosphanes and Phosphaalkenes, IX<sup>1)</sup>**On the Synthesis of Phosphaalkenyl-, Mono- and Diacylphosphido Complexes from the Reaction of [Bis(trimethylsilyl)phosphido]dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)iron and Carbonyl Chlorides**

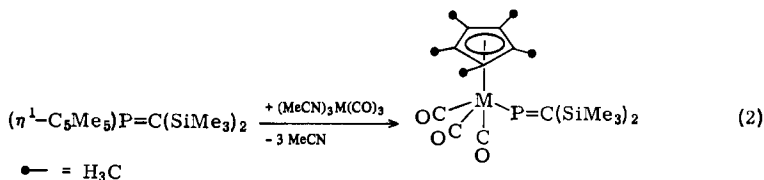
Reaction of the title compound ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )(CO)<sub>2</sub>FeP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**4**) with 2,4,6-trimethylbenzoyl chloride (**2a**) yields the phosphaalkenyl complex ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )(CO)<sub>2</sub>FeP=C(OSiMe<sub>3</sub>)(Mes) (**5a**). Treatment of **4** with benzoyl chloride affords the phosphaalkenyl complex **5b** and ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )(CO)<sub>2</sub>FeP[C(O)Ph]<sub>2</sub> (**6b**), whereas with pivaloyl chloride (**2c**) **6c** is formed as the sole product. The monoacylphosphido complexes **8a–c** are generated from the reaction of **4** with acyl chlorides **2a–c** in the presence of ethanol. Lithiation by LiCH<sub>3</sub> and subsequent acylation with 2,4,6-trimethylbenzoyl chloride converts compound **8a** into **6a**. Similarly the lithiation product of **8** is transformed into the phosphaalkenyl complexes **5a–c** by treatment with Me<sub>3</sub>SiCl.

Ersetzt man in Phosphaalkenen des Typs A einen der Substituenten am P=C-Grundgerüst durch Übergangsmetallkomplexfragmente, so gelangt man zu Phosphaalkenylkomplexen des Typs B und C.

Komplexe des Typs C wurden durch Umsetzung von kationischen Carbonylkomplexen mit Lithium-silylphosphiden gemäß Gl. (1) erhalten<sup>2,3)</sup>.

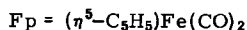
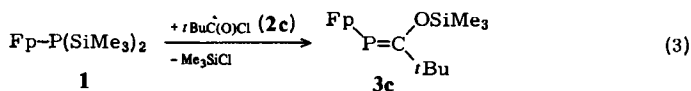


Die Synthese von Phosphaalkenylkomplexen mit Übergangsmetall-Phosphor-Einfachbindungen (Typ B) ist bisher auf drei verschiedenen Wegen verifiziert worden. So liefert die Umsetzung eines  $\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5$ -substituierten Phosphaalkens mit  $(\text{MeCN})_3\text{M}(\text{CO})_3$  glatt Molybdän- bzw. Wolfram-substituierte Phosphaalkene<sup>4)</sup> (Gl. 2).



Auch die nucleophile Substitution des Halogens von  $\text{ClP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  durch komplexe Carbonylmetallate führt zu ähnlichen Verbindungen<sup>5)</sup>. Nach dem gleichen Prinzip läßt sich der zweikernige Komplex  $(\text{CO})_6\text{Fe}_2[\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit zwei Phosphaalkenylbrücken herstellen<sup>6)</sup>.

Der erste Phosphaalkenylkomplex **3c** wurde von uns aus dem Disilylphosphidokomplex **1** und Pivaloylchlorid (**2c**) erhalten<sup>1,7)</sup>.

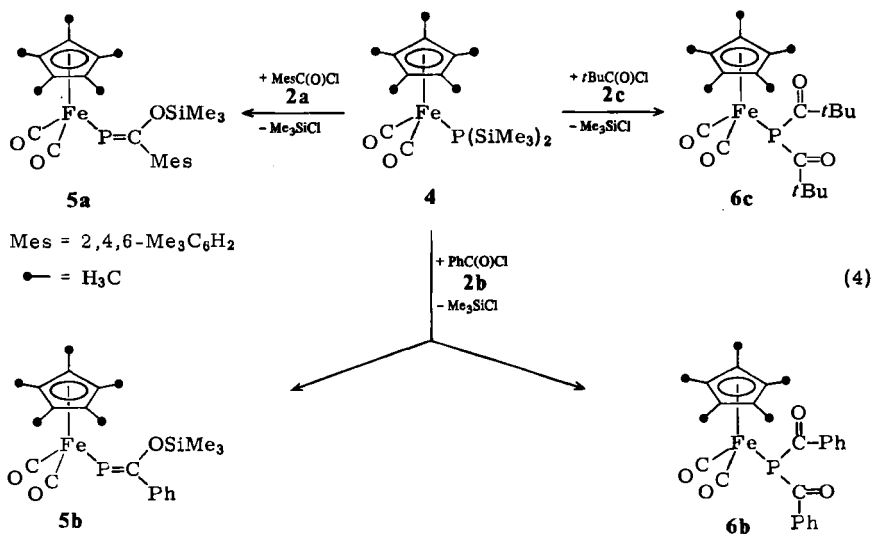


Um Anwendungsbreite und Grenzen dieses Synthesprinzips auszutesten, haben wir unsere Untersuchungen auf die entsprechenden Pentamethylcyclopentadienylsysteme ausgedehnt. Es interessierte dabei vor allen Dingen der Einfluß von Raumerfüllung und größerer Elektronendichte des Ringliganden bei gleichbleibendem Metallzentrum auf die Reaktivität der  $\text{M}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ -Funktion gegenüber Carbonsäurechloriden.

## Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung von **4** mit 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (**2a**) verläuft analog zu Gleichung (3) und liefert den Phosphaalkenylkomplex **5a**. Äquimolare Mengen an **4** und Benzoylchlorid (**2b**) reagieren dagegen zu einem Produktgemisch aus Phosphaalkenylkomplex **5b** und dem Dibenzoylphosphidokomplex **6b**. Das Produktverhältnis **5b/6b** ist konzentrationsabhängig. Bei größerer Verdünnung wird die Bildung von **5b** klar favorisiert.

Der Dipivaloylphosphidokomplex **6c** ist überraschenderweise das einzige definierbare Produkt der Umsetzung von **4** mit Pivaloylchlorid (**2c**).



Über Synthese und Struktur der zu **6c** analogen Rutheniumverbindung wurde von uns an anderer Stelle berichtet<sup>9</sup>. Die Phosphaalkenylkomplexe **5** sind rotbraune kristallisierte diamagnetische Feststoffe, die an der Luft rasch zersetzt werden. Sie lösen sich gut und unzersetzt in den gängigen aprotischen organischen Solventien. Die Diacylphosphidokomplexe **6** sind dagegen in gesättigten Kohlenwasserstoffen schwerlöslich. In Lösung sind die Komplexe **5** extrem hydrolyseempfindlich. Spuren von Feuchtigkeit bei der Darstellung und Aufarbeitung dieser Verbindungen führen zu Verunreinigungen durch Übergangsmetall-substituierte Acylphosphane vom Typ **8**, die wir auch unabhängig synthetisiert haben. So führt zum einen die Alkoholyse von **5b** in THF glatt zu **8b**. Auch die Umsetzung von **4** mit den Carbonsäurechloriden **2a–c** in Gegenwart eines Äquivalents Ethanol führt zu den Komplexen **8a–c**.

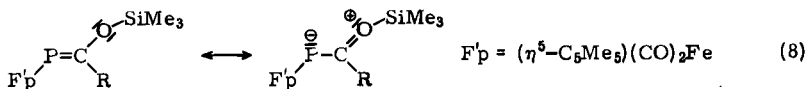
Da die Alkoholyse von **4** nur sehr zögernd verläuft<sup>9</sup>, nehmen wir an, daß die Intermediate **7a–c** an der durch die Acylfunktion aktivierten P–Si-Bindung gespalten werden. Die Komplexe **7** werden mit großer Wahrscheinlichkeit vor der 1,3-Silylwanderung solvolysiert, da wir die Bildung des Phosphaalkenylkomplexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(\text{tBu})$  (**5c**) in absolutem THF nie beobachtet ha-



## Spektren

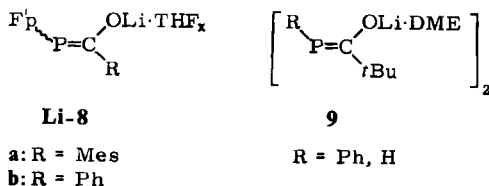
Die Phosphaalkenylkomplexe **5a–c** zeigen im *IR-Spektrum* (*n*-Hexanlösung) zwei starke, scharfe Banden bei 1998–1994 und 1951–1946  $\text{cm}^{-1}$ , die mit einer lokalen  $C_s$ -Symmetrie vereinbar sind. Das  $\sigma$ -Donor-/ $\pi$ -Akzeptorverhältnis der drei Liganden in **5a** ist vergleichbar und übertrifft jenes der Monoacylphosphidoliganden in **8a–c** (2016–2013 und 1962–1959  $\text{cm}^{-1}$ , *n*-Hexanlösung) sowie das der Diacylphosphidoliganden in **6a–c** (2028–2026 und 1979–1959  $\text{cm}^{-1}$ , Cyclopentanlösung). Die acylischen Carbonylgruppen in **8a–c** geben Anlaß zu einer mittelstarken Bande bei 1622–1603  $\text{cm}^{-1}$  (Nujol), während für **6a–c** jeweils zwei Banden im Bereich von 1565–1632  $\text{cm}^{-1}$  gefunden werden, die wir der Gleich- und Gegentaktschwingung der CO-Gruppen im Diacylphosphidoliganden zuordnen. In  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{RuP}[\text{C}(\text{O})\text{-}i\text{Bu}]_2$  wurden die  $\nu(\text{CO})$ -Banden für die terminalen Liganden bei 2038 und 1967  $\text{cm}^{-1}$  (*n*-Hexan), die der Acylfunktionen bei 1632 und 1610  $\text{cm}^{-1}$  registriert<sup>9)</sup>.

Mittelstarke Banden bei 1192–1202  $\text{cm}^{-1}$  in den Spektren von **5a–c** (Nujol) werden den  $\nu(\text{SiOC})$ -Schwingungen zugeordnet. Die relativ hochfrequente Bandenlage wird möglicherweise durch CO-Mehrfachanteile gemäß (8) bedingt<sup>16)</sup>.



Erwartungsgemäß absorbieren die  $^{31}\text{P}$ -Kerne der Komplexe **5** in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (251.85–287.06 ppm) im typischen Tieffeldbereich von  $\text{P}=\text{C}$ -Systemen. Der Wechsel vom  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ - zum  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Liganden ist dabei von kräftigen Tieffeldverschiebungen begleitet [ $\Delta\delta$  43.68 ppm (**5a**, **3a**), 49.37 ppm (**5b**, **3b**) und 42.89 ppm (**5c**, **3c**)]. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen der Diacylphosphidokomplexe **6** erscheinen bei deutlich höherem Feld ( $\delta^{31}\text{P} = 63.14\text{--}92.64$ ), während Dubletts im Bereich von  $-23.39$  bis  $-58.61$  ppm mit Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{PH}}$  von 188.0–200.4 Hz für die Acylphosphidokomplexe **8** gefunden werden.

Die Lithierungsprodukte **Li-8a** und **Li-8b** zeigen in THF-Lösung breite Singulettresonanzen bei  $\delta^{31}\text{P} = 103.96$  bzw. 166.28 ppm, für die wir Phosphaalkenolat-Strukturen verantwortlich machen. Ähnliches wird von Becker für die Lithiumderivate **9** postuliert<sup>13)</sup>.



Infolge der  $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplung treten die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der  $\text{C}=\text{P}$ -Funktion in **5** als Dubletts auf ( $\delta = 196.06\text{--}211.23$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 65.4\text{--}87.7$  Hz). Bei deutlich tieferem Feld absorbieren die CO-Kerne der Acylgruppen in **6** und **8** als Dubletts

( $\delta = 222.43 - 242.14$ ,  $^1J_{PC} = 49.1 - 72.7$  Hz). In  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{RuP}[\text{C}(\text{O})\text{-}t\text{Bu}]_2$  wird das entsprechende Dublett bei  $\delta^{13}\text{C} = 235.66$  ( $^1J_{PC} = 71.0$  Hz) registriert, was die Strukturanalogie dieser Verbindung zu den Komplexen **6** nahelegt.

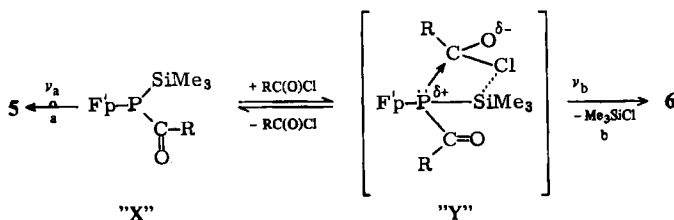
Die CO-Liganden am Eisen in **5**, **6**, **8a-c** erscheinen als Dubletts im engen Wertebereich von 215.22–217.68 ppm ( $^2J_{PC} = 1.8 - 4.1$  Hz).

Die  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  von **5a-c** zeigen drei bzw. fünf Resonanzen, die aufgrund ihrer Lage, Multiplizität und Intensität problemlos zuzuordnen sind. Zur Beurteilung der Geometrie an der C=P-Funktion lassen sich NMR-Daten heranziehen. Hier ist aus Vergleichsdaten bekannt, daß Kerne in den Substituenten am Kohlenstoff dann stärker mit dem Phosphor koppeln, wenn sie ekliptisch zu dessen lone-pair orientiert sind<sup>17</sup>. Die  $^{13}\text{C}$ -Kerne wie auch die Protonen der  $\text{Me}_3\text{SiO}$ -Funktionen in **5** wie auch **3** werden als Singulets registriert, was mit der Z-Konfiguration der Komplexe vereinbar ist. Dies wurde auch durch die Röntgenstrukturanalyse von **3c** bekräftigt<sup>1,7</sup>.

In den Monoacylphosphidokomplexen **8a-c** gibt sich die PH-Funktion durch Dubletts bei 3.50–3.91 ppm ( $^1J_{PH} = 188.0 - 200.4$  Hz) zu erkennen.

## Diskussion zum Reaktionsablauf

Es ist auffallend, daß bei der Reaktion von **4** mit  $\text{PhC}(\text{O})\text{Cl}$  und  $t\text{BuC}(\text{O})\text{Cl}$  Diacylphosphidokomplexe gebildet werden. Ein vergleichbares Verhalten wird bei der Umsetzung von **1** mit diesen Säurechloriden nicht festgestellt<sup>1</sup>. Offenbar kann das Intermediat „X“ mit vergleichbaren Geschwindigkeiten zu **5** umlagern (Weg a) oder mit den Säurechloriden  $\text{RC}(\text{O})\text{Cl}$  zu **6** weiterreagieren (Weg b).



Wir vermuten, daß der Energieinhalt von „Y“ entscheidend durch das Ausmaß der Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen dem P-lone-pair und dem Carbonylkohlenstoffatom des Säurechlorids bestimmt wird. Hiermit wäre vereinbar, daß die Verbindungen vom Typ **6** nur aus **4** mit dem elektronenreicheren  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Liganden, nicht aber aus **1** gebildet werden. Nimmt man weiter an, daß die Lewis-Acidität von **2** in der Reihe **2a** < **2b** < **2c** zunimmt, so sollte die Wechselwirkung von **2c** mit **4** in „Y“ am stärksten ausgeprägt sein, also dort die größte Bildungstendenz von **6** erwartet werden ( $v_b > v_a$ ). Es entsteht ausschließlich **6c**.

Im Falle von  $\text{PhC}(\text{O})\text{Cl}$  sind  $v_a$  und  $v_b$  vergleichbar, und beide Produkte **5b** und **6b** werden gebildet. Drei Methylgruppen im Aromaten von **2a** erniedrigen die Lewisacidität dieses Säurechlorids so empfindlich, daß der Weg b nicht mehr

beschriftet und nur noch **5a** erhalten wird. Auch ist hier die längste Reaktionsdauer bis zur völligen Umsetzung von **4**  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch zu beobachten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas in stickstoffgesättigten, absolut wasserfreien Lösungsmitteln. ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2$  (**4**)<sup>17</sup> und 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (**2a**)<sup>18</sup> wurden nach Literaturangaben erhalten. Benzoylchlorid (**2b**), Pivaloylchlorid (**2c**), Chlortrimethylsilan und eine 1.6 M etherische Methylithiumlösung wurden gekauft. Der verwendete Petrolether siedete bei 40–60°C. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 597. —  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Varian XL 200 (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung). — Massenspektren: Varian MAT 312. — Schmelzpunkte: Bestimmungsapparat Electrothermal der Firma Brand, unkorrigiert.

*Dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl){(Z)-[(2,4,6-trimethylphenyl)(trimethylsilyloxy)methylen]phosphido}eisen (**5a**)*

*Weg 1:* Eine Lösung von 1.380 g (3.26 mmol) **4** in 80 ml THF wird mit einer Lösung von 0.595 g (3.26 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (**2a**) in 20 ml THF versetzt und bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktion wird  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch so lange verfolgt, bis **4** nicht mehr nachweisbar ist. Nach 5 Tagen wird zur Trockne eingengt und der braune ölige Rückstand in 30 ml Petrolether aufgenommen. Es wird filtriert, das Filtrat auf ca. 5 ml eingengt und 24 h bei  $-28^\circ\text{C}$  gelagert. Hierbei fällt ein brauner Feststoff aus, von dem die Mutterlauge abpipettiert wird. Die Mutterlauge wird i. Vak. zur Trockne eingengt, wobei 0.750 g (46%) reines **5a** als dunkelbraunes Öl erhalten werden. — IR (Nujol): 1994 sst, 1948 sst,  $[\nu(\text{CO})]$ , 1606 m  $[\nu(\text{C}=\text{C})]$ , 1251 m-st  $[\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ , 1202 s  $[\nu(\text{SiOC})]$ , 1140 s, 1080 s, 1030 s, 981 s, 944 s, 864 st, 845 st  $[\nu(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ , 728 s, 676  $\text{cm}^{-1}$ . — IR (n-Hexan): 1994 st, 1949 st  $\text{cm}^{-1}$   $[\nu(\text{CO})]$ . —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.11$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.52 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 2.09 (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.62 (s, 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 6.75 (s, 2H, Aryl-*m*-H). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 0.83$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 9.83 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 6.9$  Hz,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 21.26 (s, Aryl-*o*- und *p*- $\text{CH}_3$ ), 95.71 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 128.58 s, 136.86 (d,  $^3J = 9.3$  Hz), 140.43 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 22.6$  Hz, Aryl-C), 196.06 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 65.4$  Hz, P=C), 217.0 (s, FeCO). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 251.85$  s.

$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{FeO}_3\text{PSi}$  (498.4) Ber. C 60.24 H 7.08 Fe 11.20

Gef. C 60.75 H 7.14 Fe 11.92 Molmasse 499 (MS/CI)

*Weg 2:* Die orangefarbene Lösung von 0.500 g (1.17 mmol) **8a** in 50 ml THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise mit 0.73 ml einer 1.6 M etherischen Methylithiumlösung (1.17 mmol) versetzt. Zu der auf Raumtemp. erwärmten dunkelbraunen Reaktionslösung werden 0.127 g (0.15 ml, 1.17 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  getropft. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigt ausschließlich die Resonanz von **5a** ( $\delta^{31}\text{P} = 255.38$  s). Nach 15 min Rühren wird i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 30 ml Petrolether extrahiert. Aus dem Extrakt werden 0.49 g (84%) **5a** isoliert.

*Umsetzung von ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )(CO) $_2$ FeP(SiMe $_3$ ) $_2$  (**4**) mit Benzoylchlorid, Weg 1*

*1. Ansatz:* Eine Lösung von 1.07 g (2.50 mmol) **4** in 35 ml THF wird bei  $0^\circ\text{C}$  tropfenweise mit 0.351 g (0.29 ml, 2.50 mmol) Benzoylchlorid versetzt. Danach wird auf Raumtemp. erwärmt, 15 min gerührt und alles Flüchtige i. Vak. abgezogen. Der dunkelrote ölige Rückstand wird in ca. 50 ml Petrolether aufgenommen. Ein roter feinkristalliner Feststoff wird abfiltriert und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether umkristallisiert. Ausb. 0.340 g **6b** (28%, bezogen auf **4**) vom Schmp.  $116^\circ\text{C}$ . — IR (Nujol): 1998 st, 1946 st  $[\nu(\text{CO})_{\text{term}}]$ , 1622 m, 1600 m,

$[\nu(\text{CO})_{\text{acy}}]$ , 1591 m, 1570 m  $[\nu(\text{C}=\text{C})]$ , 1304 s, 1202 Sch, 1198 m, 1168 m, 1068 s, 1029 s, 1001 s, 908 m, 900 m, 781 m, 772 m, 724 s, 697 m, 653 s, 642 m, 633 s, 620 s, 588  $\text{cm}^{-1}$  m. — IR (*n*-Hexan): 2028 st, 1971 st  $[\nu(\text{CO})_{\text{term}}]$   $\text{cm}^{-1}$  m. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.49$  (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 7.05 (m, 6H, *m*- + *p*-Phenyl-H), 8.28 (m, 4H, *o*-Phenyl-H). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 7.32$  (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 96.69 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 132.16 (s, Phenyl-C), 142.87 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 32.1$  Hz, *i*-Phenyl-C), 215.22 (s,  $\text{Fe}(\text{CO})$ ), 222.43 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 52.3$  Hz,  $\text{P}(\text{CO})$ ). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 63.14$  s.

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{FeO}_4\text{P}$  (488.3) Ber. C 63.95 H 5.16 Fe 11.44

Gef. C 63.66 H 5.24 Fe 11.25 Molmasse 489 (MS/CI)

Das dunkelrote Filtrat wird auf ca. 15 ml eingeengt und über Nacht bei  $-28^\circ\text{C}$  gelagert, wobei ein rotbrauner Niederschlag ausfällt (0.140 g). Dieser enthält das Hydrolyseprodukt  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{FePH}[\text{C}(\text{O})\text{Ph}]$  (**8b**) neben  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}=\text{C}(\text{Ph})(\text{OSiMe}_3)$  (**5b**) (Nachweis über  $^{31}\text{P}$ -NMR). Eine weitere Auftrennung dieser Fraktion mißlang. Die Mutterlauge wird auf die Hälfte konzentriert und wiederum bei  $-28^\circ\text{C}$  verwahrt. Hierbei kristallisieren 0.170 g (15%) reines *Dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl){(Z)-[phenyl-(trimethylsilyloxy)methylen]phosphido}eisen* (**5b**) aus, Schmp. 113–114 $^\circ\text{C}$ . — IR (Nujol): 1995 st, 1948 sst, 1931 st  $[\nu(\text{CO})]$ , 1561 s, 1262 s, 1255 m  $[\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ , 1194 st  $[\nu(\text{SiOC})]$ , 1078 s, 1033 s, 972 s, 866 st, 850 st  $[\nu(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ , 792 s, 763 m, 702 m, 640 m, 588 s, 578  $\text{cm}^{-1}$  s. — IR (*n*-Hexan): 1998 st, 1951 st  $[\nu(\text{CO})]$   $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.26$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.47 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 7.03 (m, 3H, *m*- + *p*-Phenyl-H), 7.75 (m, 2H, *o*-Phenyl-H). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 1.48$  (s,  $\text{OSiMe}_3$ ), 9.25 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3.4$  Hz,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 96.17 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 145.93 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 26.3$  Hz, *i*-Phenyl-C), 199.68 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 72.6$  Hz,  $\text{P}=\text{C}$ ), 216.90 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 2.7$  Hz,  $\text{FeCO}$ ). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 287.06$  s.

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{FeO}_3\text{PSi}$  (456.4) Ber. C 57.90 H 6.40 Fe 12.24

Gef. C 57.76 H 6.35 Fe 12.75 Molmasse 457 (MS/CI)

2. Ansatz: Die Lösung von 1.89 g (4.46 mmol) **4** in 150 ml THF wird bei Raumtemp. während 35 min mit 0.63 g (4.46 mmol) Benzoylchlorid, gelöst in 50 ml THF, versetzt und weitere 30 min gerührt. Analoges Aufarbeiten liefert 0.14 g (6%) **6b** und 1.130 g (56%) **5b**.

Weg 2: Eine Lösung von 0.37 g (0.95 mmol) **8b** in 50 ml THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  wie vorher beschrieben mit 0.95 mmol MeLi (0.59 ml einer 1.6 M Lösung in Ether) behandelt, auf Raumtemp. erwärmt und sodann mit 0.103 g (0.12 ml, 0.95 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  versetzt. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigt das Signal von **5b** bei  $\delta = 290.61$  (95%) neben dem von **8b** ( $\delta = -38.86$ ) (5%). Die Aufarbeitung wie oben beschrieben liefert 0.39 g (89.5%) **5b**.

$\{(Z)\text{-[tert-Butyl(trimethylsilyloxy)methylen]phosphido}\}$ dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)eisen (**5c**): 0.810 g (2.22 mmol) **8c** werden in 40 ml THF gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise mit 1.39 ml einer 1.6 M etherischen Methylolithiumlösung (2.22 mmol) versetzt. Die braune Lösung wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und mit 0.241 g (0.28 ml, 2.22 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  versetzt. Nach 1 h Nachrühren wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 0.54 g (56%), 98–100 $^\circ\text{C}$ . — IR (Nujol): 1994 sst, 1943 sst  $[\nu(\text{CO})]$ , 1256 m-st, 1240 m-st  $[\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ , 1192 m-st  $[\nu(\text{SiOC})]$ , 1055 m, 1030 s, 855 m-st, 848 m  $[\nu(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ , 833 s, 771 s, 763 s, 726 s, 645 m, 628 s, 583  $\text{cm}^{-1}$  m. — IR (*n*-Hexan): 1996 st, 1946 st  $[\nu(\text{CO})]$   $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.48$  (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.48 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 1.49 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 2.0$  Hz, 9H, *t*Bu). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 2.83$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 9.15 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 8.8$  Hz,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 31.24 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 14.0$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 45.08 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 22.3$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 95.88 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 211.23 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 87.7$  Hz,  $\text{P}=\text{C}$ ), 217.68 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 2.4$  Hz,  $\text{Fe}(\text{CO})$ ). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 258.09$  s.

$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{FeO}_3\text{PSi}$  (436.4) Ber. C 55.06 H 7.62 Fe 12.80

Gef. C 55.82 H 7.41 Fe 12.90 Molmasse 436 (MS/CI)



*Dicarbonyl[bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphido](pentamethylcyclopentadienyl)eisen (6a)*: Eine Lösung von 1.05 g (2.46 mmol) **8a** in 50 ml THF wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  tropfenweise mit 1.54 ml einer 1.6 M etherischen Methylolithiumlösung versetzt, wobei ein Farbwechsel von orangerot nach tiefbraun zu beobachten ist. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird eine Lösung von 0.45 g (2.46 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid in 5 ml THF zugetropft. Nach 1 h Rühren bei  $22^{\circ}\text{C}$  wird i. Vak. zur Trockne eingengt. Man nimmt den dunkelbraunen Rückstand in 30 ml Petrolether auf und filtriert. Der Filterkuchen wird solange mit Benzol extrahiert, bis das Filtrat nahezu farblos abläuft. Das Filtrat wird i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand in Petrolether aufgenommen. Abfiltrieren, Waschen ( $3 \times 5$  ml Petrolether) und Trocknen i. Vak. liefern 0.72 g (51%) braunes **6a** vom Schmp.  $184-186^{\circ}\text{C}$  (Zers.). — IR (Nujol): 2015 sst, 1963 sst [ $\nu(\text{CO})_{\text{term}}$ ], 1611 s, 1565 m, 1559 m-st [ $\nu(\text{CO})_{\text{acyl}}$ ], 1212 s, 1205 s, 1143 s, 1076 s, 1031 m, 964 s, 911 s, 864 s, 845 st, 730 m, 620 m,  $585\text{ cm}^{-1}$  m. — IR (Cyclopentan): 2026 st, 1979 st [ $\nu(\text{CO})_{\text{term}}$ ]  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.58$  (d,  $^4J_{\text{PH}} = 1.2$  Hz, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 2.04 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.30 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 6.31 (s, 2H, *m*-Aryl-H). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 9.63$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3.9$  Hz,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 20.30 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 3.0$  Hz, *o*- $\text{CH}_3$ ), 21.10 (s, *p*- $\text{CH}_3$ ), 97.33 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 132.67 s, 136.66 s, 142.69 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 27.3$  Hz, Phenyl-C), 215.62 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10.1$  Hz,  $\text{Fe}(\text{CO})$ ), 226.02 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 55.8$  Hz,  $\text{P}(\text{CO})$ ). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 92.64$  s.

$\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{FeO}_4\text{P}$  (572.4) Ber. C 67.14 H 6.52 Fe 9.76

Gef. C 67.10 H 6.49 Fe 9.81 Molmasse 572 (MS/EI)

*Dicarbonyl(dipivaloylphosphido)(pentamethylcyclopentadienyl)eisen (6c)*: Eine Lösung von 0.540 g (1.25 mmol) **4** in 35 ml THF wird bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 0.300 g (2.50 mmol) Pivaloylchlorid (**2c**) in 10 ml THF versetzt. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, rührt weitere 15 min und engt i. Vak. zur Trockne ein. Der dunkelrote ölige Rückstand wird mit 50 ml Petrolether extrahiert und der Extrakt nach Filtrieren auf ca. 15 ml eingengt. Während 12 h bei  $-28^{\circ}\text{C}$  kristallisiert rotbraunes **6c** aus. Man pipettiert die Mutterlauge ab und trocknet i. Vak. Ausb. 0.190 g (34%), Schmp.  $99^{\circ}\text{C}$ . — IR (Nujol): 2017 st, 1968 st, 1951 st [ $\nu(\text{CO})_{\text{term}}$ ], 1632 m, 1611 m-s [ $\nu(\text{CO})_{\text{acyl}}$ ], 1370 s, 1080 s, 1038 m, 949 s, 938 m, 918 m, 805 s,  $588\text{ cm}^{-1}$  m. — IR (*n*-Hexan): 2027 st,  $1959\text{ cm}^{-1}$  st [ $\nu(\text{CO})_{\text{term}}$ ]. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.40$  (s, 18H, *t*Bu), 1.42 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 9.20$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 6.0$  Hz,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 28.13 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 4.1$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 49.41 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 27.5$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 96.42 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 216.44 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 1.8$  Hz,  $\text{Fe}(\text{CO})$ ), 237.00 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 72.7$  Hz,  $\text{P}(\text{CO})$ ). —  $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = 66.19$  s.

$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{FeO}_4\text{P}$  (448.3) Ber. C 58.94 H 7.42 Fe 12.46

Gef. C 58.44 H 7.88 Fe 11.83 Molmasse 449 (MS/CI)

*Dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)[(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphido]eisen (8a)*: Eine Lösung von 2.62 g (6.18 mmol) **4** in 100 ml THF wird mit 0.285 g (0.36 ml, 6.18 mmol) Ethanol versetzt. Dann tropft man während 1 h eine Lösung von 1.13 g (6.18 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid in 40 ml THF hinzu. Nach 48 h Rühren bei  $22^{\circ}\text{C}$  wird i. Vak. zur Trockne eingengt und der ölige braune Rückstand in 30 ml Petrolether aufgenommen. Es wird abfiltriert und der Filterkuchen solange mit warmem Petrolether extrahiert, bis das Filtrat nahezu farblos abläuft. Man engt hierauf das Filtrat bis zur ersten Trübung ein und verwahrt es 12 h bei  $-28^{\circ}\text{C}$ . Der Komplex **8a** wird als brauner kristallisierter Feststoff in der Kälte abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.88 g (71%), Schmp.  $85-87^{\circ}\text{C}$ . — IR (Nujol): 2288 m ( $\nu(\text{PH})$ ), 2010 Sch, 1993 st, 1986 st, 1958 s, 1938 st, 1911 s, 1905 s [ $\nu(\text{CO})_{\text{term}}$ ], 1608 m [ $\nu(\text{CO})_{\text{acyl}}$ ], 1208 s, 1145 s, 1079 s, 1035 s, 963 s, 916 s, 861 m, 742 m, 738 s, 671 s, 638 s, 625 s, 605 s,  $586\text{ cm}^{-1}$  m. — IR (*n*-Hexan): 2015 s, 1961 s [ $\nu(\text{CO})_{\text{term}}$ ]  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.49$  (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 2.08 (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.51 (s, 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ),

3.50 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 200.3$  Hz, 1 H, PH), 6.67 (s, *m*-Aryl-H). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 9.26$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 6.0$  Hz,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 19.66 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 3.1$  Hz, *o*- $\text{CH}_3$ ), 21.05 (s, *p*- $\text{CH}_3$ ), 96.53 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 128.76 s, 132.30 s, 137.08 s, 145.40 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 22.9$  Hz, Aryl-C), 216.21 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.1$  Hz, Fe(CO)), 235.86 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 49.1$  Hz, P(CO)). —  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -23.39$  (d,  $^1J_{\text{PH}} = 200.4$  Hz).

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{FeO}_3\text{P}$  (426.3) Ber. C 61.99 H 6.39 Fe 13.10

Gef. C 61.80 H 6.73 Fe 12.98 Molmasse 427 (MS/CI)

(Benzoylphosphido)dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)eisen (**8b**)

*Weg 1*: Eine Lösung von 0.61 g (1.33 mmol) **5b** in 10 ml THF wurde bei Raumtemp. mit 0.237 g (0.3 ml, 5.15 mmol) Ethanol versetzt. Nach 12 h Rühren wird zur Trockne eingeeengt und der braune Rückstand mit 30 ml Petrolether extrahiert. Der filtrierte Extrakt wird auf ca. 5 ml konzentriert und 12 h bei 4°C gelagert. Dabei fällt ein brauner Feststoff aus, von dem man die Mutterlauge abpipettiert. Nach Trocknen i. Vak. werden 0.35 g (69%) **8b** als braunes Pulver (Schmp. 107–109°C) erhalten. — IR (Nujol): 2297 m-s [ $\nu(\text{PH})$ ], 1995 sst, 1952 sst, 1944 sst [ $\nu(\text{CO})_{\text{term}}$ ], 1603 m [ $\nu(\text{CO})_{\text{acyl}}$ ], 1575 m [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ], 1203 m, 1173 m-s, 1078 s, 1035 s, 942 s, 865 st, 775 m-st, 730 s, 700 m, 640 m, 630 s, 607 s, 588  $\text{cm}^{-1}$  m. — IR (*n*-Hexan): 2016 st, 1962 st [ $\nu(\text{CO})$ ]. —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.50$  (d,  $^4J_{\text{PH}} = 1.0$  Hz, 15 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 3.91 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 191.0$  Hz, 1 H, PH), 7.09 (m, 3 H, *m*- + *p*-Phenyl-H), 8.25 (m, 2 H, *o*-Phenyl-H). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 9.25$  (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 96.36 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 127.17 (d,  $J_{\text{PC}} = 3.4$  Hz), 128.19 (s), 131.48 (s), 143.96 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 20.9$  Hz, Aryl-C), 216.18 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 3.7$  Hz, Fe(CO)), 227.81 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 52.8$  Hz, P(CO)). —  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -39.05$  (d,  $^1J_{\text{PH}} = 190.7$  Hz).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{FeO}_3\text{P}$  (384.2) Ber. C 59.40 H 5.51 Fe 14.54

Gef. C 59.42 H 5.82 Fe 14.43 Molmasse 385 (MS/CI)

*Weg 2*: Analog zur Darstellung von **8a** werden aus 2.20 g (5.19 mmol) **4**, 0.239 g (0.30 ml, 5.19 mmol) Ethanol und 0.730 g (5.19 mmol) Benzoylchlorid 1.17 g (58.7%) reines **8b** gewonnen. Der im warmen Petrolether unlösliche Frittenrückstand ist reines **6b**. Ausb. 0.62 g (24.5%).

Dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)(pivaloylphosphido)eisen (**8c**): Analog zur Darstellung von **8a** werden aus 1.280 g (3.02 mmol) **4**, 0.140 g (0.18 ml, 3.02 mmol) Ethanol und 0.390 g (0.36 ml, 3.02 mmol) Pivaloylchlorid 0.81 g (73.5%) reines **8c** erhalten, Schmp. 94–95°C. — IR (Nujol): 2292 s [ $\nu(\text{PH})$ ], 2012 sst, 1956 sst [ $\nu(\text{CO})_{\text{term}}$ ], 1622 [ $\nu(\text{CO})_{\text{acyl}}$ ], 1085 s, 1030 m, 962 s, 945 s, 868 m, 798 s, 722 s, 680 s, 632 m, 620 m, 569  $\text{cm}^{-1}$  m. — IR (*n*-Hexan): 2013 st, 1959 st [ $\nu(\text{CO})$ ]  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.32$  (d,  $^4J_{\text{PH}} = 0.6$  Hz, 9 H, *t*-Bu), 1.49 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 0.8$  Hz, 15 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 3.72 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 188.0$  Hz, 1 H, PH). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 9.26$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.4$  Hz,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 27.96 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 1.8$  Hz, C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), 49.65 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 15.8$  Hz, C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), 216.64 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3.3$  Hz, Fe(CO)), 242.14 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 63.9$  Hz, P(CO)). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = -58.61$  s.

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{FeO}_3\text{P}$  (364.2) Ber. C 56.06 H 6.92 Fe 15.33

Gef. C 55.52 H 7.23 Fe 15.78 Molmasse 365 (MS/CI)

CAS-Registry-Nummern

**4**: 96013-20-6 / **5a**: 100189-24-0 / **5b**: 100189-25-1 / **5c**: 100189-26-2 / **6a**: 100189-27-3 / **6b**: 100189-28-4 / **6c**: 100189-29-5 / **8a**: 100189-30-8 / **8b**: 100189-31-9 / **8c**: 100189-32-0

- <sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: *L. Weber, K. Reizig, M. Frebel, R. Boese und M. Polk*, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> *L. Weber und K. Reizig*, *Angew. Chem.* **97**, 53 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 53 (1985). — <sup>2b)</sup> *L. Weber, K. Reizig, R. Boese und M. Polk*, *Organometallics*, im Druck.
- <sup>3)</sup> *L. Weber, K. Reizig und G. Meine*, *Z. Naturforsch., Teil B* **40**, 1698 (1985).
- <sup>4)</sup> *D. Gudat, E. Niecke, B. Krebs und M. Dartmann*, *Chimia* **39**, 277 (1985).
- <sup>5)</sup> *E. Niecke, D. Gudat, W. Malisch, U. Hofmockel, A. H. Cowley, A. M. Arif, S. Quashie, B. Krebs und M. Dartmann*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1687.
- <sup>6)</sup> *A. M. Arif, A. H. Cowley und S. Quashie*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 428.
- <sup>7)</sup> *L. Weber, K. Reizig, R. Boese und M. Polk*, *Angew. Chem.* **97**, 583 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 604 (1985).
- <sup>8)</sup> *L. Weber, K. Reizig und R. Boese*, *Organometallics* **4**, 1890 (1985).
- <sup>9)</sup> *L. Weber und K. Reizig*, unveröffentlicht.
- <sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> *G. Becker, M. Rössler und G. Uhl*, *Z. Anorg. Chem.* **495**, 73 (1982). — <sup>10b)</sup> *G. Becker und H. P. Beck*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 77 (1977).
- <sup>11)</sup> *G. Becker, M. Birkhahn, W. Massa und W. Uhl*, *Angew. Chem.* **92**, 756 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 741 (1980).
- <sup>12)</sup> *G. Becker und H. P. Beck*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 91 (1977).
- <sup>13)</sup> *G. Becker, W. Becker und O. Mundt*, *Phosphorus Sulfur* **14**, 267 (1983).
- <sup>14)</sup> *L. Weber und D. Bungardt*, Manuskript in Vorbereitung.
- <sup>15)</sup> *D. C. Bohle, C. E. F. Rickard und W. R. Roper*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1594.
- <sup>16)</sup> Im Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(t\text{Bu})$  (**3c**) wurde ein gegenüber dem berechneten Wert für eine  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-O}$ -Bindung (141 pm) verkürzter  $\text{P}(\text{CO})$ -Abstand (135.5 pm) gefunden<sup>1)</sup>.
- <sup>17)</sup> *L. Weber, K. Reizig und R. Boese*, *Chem. Ber.* **118**, 1193 (1985).
- <sup>18)</sup> *S. Hünig, G. Märkl und J. Sauer*, *Integriertes organisches Praktikum*, S. 337, Verlag Chemie, Weinheim 1979.

[258/85]