

# Cyclopropene als Komplexliganden: Vinylcarben- und Vinylketen-Komplexe des Eisens und Cobalts: präparative und röntgenographische Ergebnisse

Thomas Valéri, Frank Meier und Erwin Weiss\*

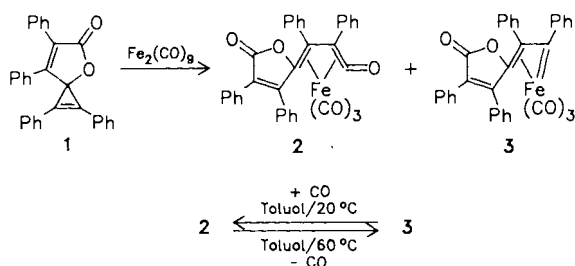
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 8. Dezember 1987

Wie schon früher gezeigt, können die aus  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und dem Dimer **1** des Diphenylcyclopropenons erhaltenen Vinylketen- und Vinylcarben- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe **2** und **3** bereits bei sehr milden Bedingungen unter CO-Abgabe bzw. CO-Aufnahme reversibel ineinander übergeführt werden, und stellen damit ein Modellsystem für die Carbonylierung eines Carben-Komplexes dar. Zur weiteren Prüfung der Reaktivität von **3** wurden Umsetzungen mit verschiedenen Phosphanen ( $\text{PR}_3$ ,  $\text{PR}_2\text{R}'$ ) und Phosphiten ( $\text{P}(\text{OR})_3$ ) ausgeführt. Sie erfolgen regelmäßig unter CO-Verdrängung und Bildung metallsubstituierter Keten-Komplexe (**4a–g**). Dabei wurde für  $\text{R} = \text{Ph}$  ein weiteres Carben/Keten-Paar **4a/5a** gefunden, das wie **2** und **3** reversibel mit CO reagiert. **3** addiert auch  $\text{CH}_2$  unter Bildung eines (Butadien) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexes (**7**). Mit  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  reagiert **1** gleichfalls unter Ringöffnung zu einer Vinylketen-Verbindung **9** mit dem  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ -Fragment. Von **9** und drei der Fe-Verbindungen (**4d, g, 5a**) wurden die Kristallstrukturen ermittelt.

In vorausgehenden Arbeiten<sup>1–3</sup>) untersuchten wir das Reaktionsverhalten von Cyclopropenen gegenüber Metallcarbonyl-Verbindungen. Charakteristisch hierfür ist eine metallinduzierte Öffnung des gespannten Ringsystems, gefolgt von einer CO-Insertion. Das entstandene Vinylketen wird durch Komplexierung an ein Metallcarbonyl-Fragment, z. B. an eine  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe, stabilisiert.

Eine besonders interessante Reaktion ist die Umsetzung des durch Dimerisierung von Diphenylcyclopropenon gebildeten Spirocyclopropens **1** mit Nonacarbonyldisen  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Sie liefert sowohl einen Vinylketen-Komplex **2** als auch einen Vinylcarben-Komplex **3**<sup>4</sup>). Ungewöhnlich ist der Befund, daß **2** und **3** unter sehr milden Bedingungen durch CO-Abgabe bzw. -Aufnahme ineinander übergeführt werden können.



Die Verbindungen **2** und **3** stellen damit ein reversibles Modellsystem für die metallkatalysierte Carben-Carbonylierung dar. Ein derartiger Reaktionsschritt wird u. a. für den Ablauf der Fischer-Tropsch-Synthese diskutiert<sup>5</sup>).

## Cyclopropenes as Complex Ligands: Vinylcarbene and Vinylketene Complexes of Iron and Cobalt: Preparative and X-Ray Structural Results

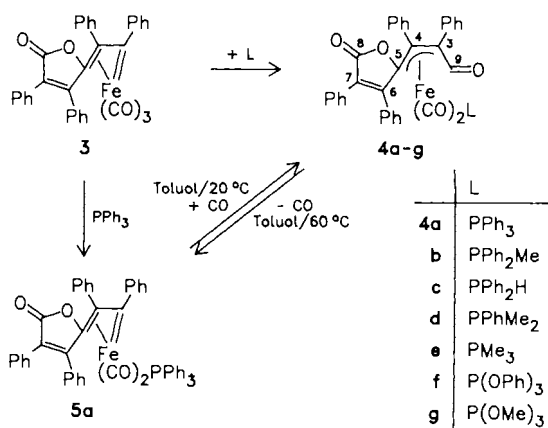
As previously shown, it is possible to interconvert under very mild conditions the vinylketene- and vinylcarbene- $\text{Fe}(\text{CO})_3$  complexes **2** and **3** obtained by the reaction of  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  with the dimer **1** of diphenylcyclopropene. They thus represent a model system of the carbonylation reaction of a carbene complex. Investigating further the reactivity of complex **3** we studied reactions with different phosphanes ( $\text{PR}_3$ ,  $\text{PR}_2\text{R}'$ ) and phosphites  $\text{P}(\text{OR})_3$ . Normally displacement of CO and formation of metal-substituted ketene complexes occur. In the case of  $\text{R} = \text{Ph}$  another carbene/ketene pair **4a/5a** was found to react with CO reversibly, similar to **2** and **3**. **3** adds also  $\text{CH}_2$  to form a (butadiene) $\text{Fe}(\text{CO})_3$  complex (**7**).  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  also causes ring opening in **1** to yield a vinylketene compound **9** with the  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  moiety. The crystal structures of **9** and of three Fe complexes (**4d, g, 5a**) have been determined.

## Präparative Ergebnisse

### Eisen-Verbindungen

In Fortführung dieser Arbeiten erfolgten weitere Untersuchungen am Carben-Komplex **3** zunächst mit dem Ziel, dessen Reaktionsfähigkeit gegenüber Phosphanen und Phosphiten (**L**) zu prüfen. Schema 1 gibt einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen und die dabei erhaltenen Ergebnisse.

Schema 1



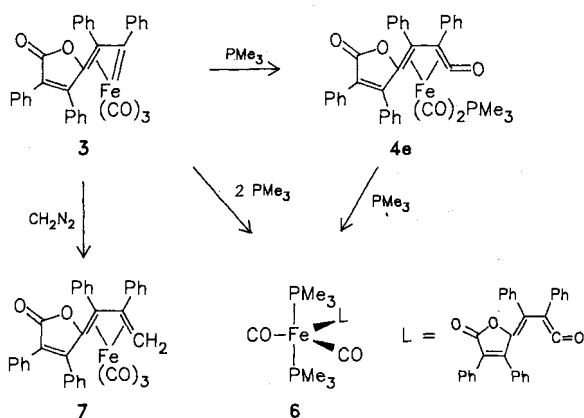
In allen Fällen erfolgt Addition des Liganden **L** an das Metall unter Verdrängung einer CO-Gruppe, welche in die

Fe–Carben-Bindung unter Bildung eines Vinylketen-Liganden eintritt (Produkte **4a–g**).

Eine Ausnahme bildet dabei die Reaktion von **3** mit Triphenylphosphan. Hier entsteht neben dem orangefelben **4a** als weiteres Produkt unter CO-Substitution der dunkelgrüne Vinylcarben-Komplex **5a**. Beide Verbindungen lassen sich unter schonenden Bedingungen reversibel ineinander überführen, analog dem Paar **3** und **2**. Hieraus erklärt sich, daß **4a** und **5a** nebeneinander bei der Einwirkung von Triphenylphosphan auf **3** erhalten werden und man die Reaktion auch so lenken kann, daß entweder nur das eine oder andere Produkt entsteht. Einzelheiten hierzu finden sich im Experimentellen Teil.

Diese beiden Verbindungen stellen somit ein weiteres Modellsystem für die Carben-Keten-Umwandlung dar. Es ist bemerkenswert, daß bei Verwendung der übrigen Phosphane und der beiden Phosphite unter den gewählten Reaktionsbedingungen kein Carben-Komplex entsteht. Hierfür sind vermutlich elektronische Effekte verantwortlich.

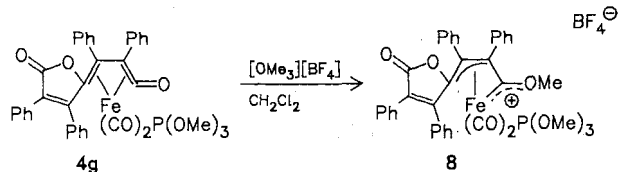
Trimethylphosphan reagiert mit **3** zu **4e**; gleichzeitig bildet sich eine weitere Verbindung **6**, welche das Fragment  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$  an den Vinylketen-Liganden gebunden enthält. Letzterer fungiert hier nur als 2-Elektronen-Donor; seine Koordination an das Fe-Atom erfolgt über die C=C-Gruppe der Keten-Funktion. Diese Annahme wird durch NMR- und IR-spektroskopische Ergebnisse gestützt.



Von drei der vorstehend beschriebenen Verbindungen, dem Carben-Komplex **5a** und den Keten-Komplexen **4d** und **4g** wurden die Kristallstrukturen bestimmt (siehe unten).

Weiterhin wurde die Reaktion des gut zugänglichen Carben-Komplexes **3** gegenüber Diazomethan geprüft. Erwartungsgemäß inseriert die  $\text{CH}_2$ -Gruppe in die  $\text{Fe}=\text{C}$ -Bindung unter Bildung des  $\eta^4$ -Butadien-Komplexes **7**.

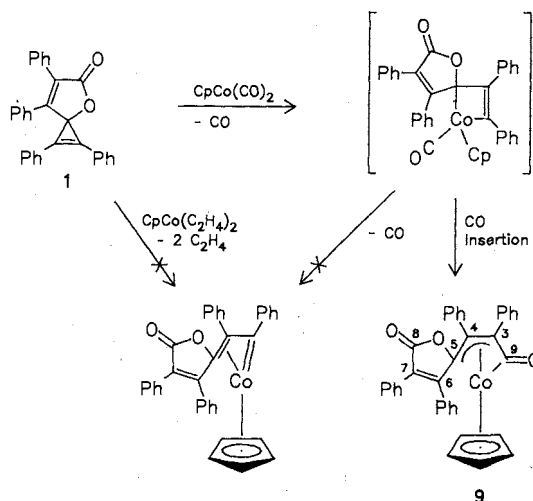
Das Reaktionsverhalten von  $\eta^4$ -Vinylketen-Komplexen wurde am Beispiel von **4g** auch gegenüber Methylierungsmitteln untersucht. Während  $\text{CH}_3\text{I}$  bei Raumtemperatur nicht reagierte, entstand mit dem Meerwein-Salz  $[\text{OMe}_3][\text{BF}_4]$  der kationische Komplex **8** mit einem  $\eta^3$ -Allyl-System. Nimmt man die positive Ladung als am Fe-Atom befindlich an, so kann die Struktur eines Allylcarben-Komplexes formuliert werden.



### Cobalt-Verbindungen

Auch Cobaltcarbonyl-Verbindungen eignen sich zur Ringöffnung von Cyclopropenen<sup>3)</sup>. Als weiteres Beispiel hierfür untersuchten wir die Reaktion von **1** mit  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  (Schema 2). Das nach CO-Abspaltung entstehende Fragment  $\text{CpCo}$  ist mit der  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe isolobal. Somit war die Bildung des Vinylketen-Komplexes **9** durchaus zu erwarten; ein Carben-Komplex wurde dabei nicht beobachtet. Die Ringöffnung des Cyclopropens geschieht möglicherweise über den Angriff eines koordinativ ungesättigten  $\text{CpCo}(\text{CO})$ -Fragments auf eine der beiden Einfachbindungen des Dreirings und Ausbildung eines intermediären Metallacyclus. Die Struktur von **9** wurde gleichfalls röntgenographisch gesichert.

Schema 2



### Spektren

Die IR-Spektren der  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexe zeigen im Bereich der CO-Absorptionen das zu erwartende Bandenmuster (Tab. 1). Die Vinylketen-Komplexe zeichnen sich zusätzlich durch eine starke Absorption bei  $1700\text{--}1770\text{ cm}^{-1}$  aus. Hier überlagern sich in der Regel die Absorptionen der Keten- und der Lacton-Funktion; lediglich beim Cobalt-Komplex **9** ist eine Bandenaufspaltung zu beobachten.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) zeigen alle Verbindungen Multipletts für die Phenyl-Protonen und Dubletts für die Methyl-Gruppen der Phosphan- bzw. Phosphit-Liganden. Bei **4d** werden zwei Dubletts für die magnetisch nicht äquivalenten Methyl-Gruppen sichtbar, während im Spektrum von **6** ein Pseudotriplett (1:2:1) bei  $1.53\text{ ppm}$  ( $J = 8\text{ Hz}$ ) auftritt, das durch die *trans*-ständigen  $\text{PMe}_3$ -Gruppen verursacht wird.

Die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen sind in Tab. 3 und 4 zusammengestellt.

Tab. 1.  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , s = strong, m = medium)

<b>4a</b>	2019 s, 1963 s (CO), 1737 s, (C=O)
<b>4b</b>	2015 s, 1962 s (CO), 1737 s, (C=O)
<b>4c</b>	2016 s, 1965 s (CO), 1737 s, (C=O)
<b>4d</b>	2014 s, 1960 s (CO), 1735 s, (C=O)
<b>4e</b>	2010 s, 1960 s (CO), 1734 s, (C=O)
<b>4f</b>	2036 s, 1986 s (CO), 1742 s, (C=O)
<b>4g</b>	2027 s, 1975 s (CO), 1740 s, (C=O)
<b>5a</b>	1985 s, 1928 s (CO), 1727 s, (C=O)
<b>6</b>	1991 m, 1939 s (CO), 1712 m, (C=O)
<b>7</b>	2057 s, 1996 s (CO), 1740 m, (C=O)
<b>8</b>	2068 s, 2022 s (CO), 1770 s, (C=O)
<b>9</b>	1768 m C=O Keten, 1740 s C=O Lacton

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (80 MHz, TMS  $\delta = 0$ , 20°C, in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , **4c, d** in  $\text{CDCl}_3$ )

<b>4a</b>	6.78–7.50 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ , 35H);
<b>4b</b>	6.87–7.61 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ , 30H), 2.31 (d, $\text{PMe}$ , $J_{\text{PH}}=9.6\text{Hz}$ );
<b>4c</b>	7.06–7.67 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ , 30H), 2.34 (s, H);
<b>4d</b>	6.69–7.41 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ , 25H), 1.85 (d, $\text{PMe}_2$ , $J_{\text{PH}}=10.5\text{Hz}$ ) 1.81 (d, $\text{PMe}_2$ , $J_{\text{PH}}=9.5\text{Hz}$ );
<b>4e</b>	7.10–7.53 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ , 20H), 1.61 (d, $\text{PMe}_3$ , $J_{\text{PH}}=10.2\text{Hz}$ )
<b>4f</b>	7.14–7.68 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ , 35H);
<b>4g</b>	7.09–7.51 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ , 20H), 3.87 (d, $\text{P}(\text{OMe})_3$ , $J_{\text{PH}}=11.5\text{Hz}$ )
<b>5a</b>	6.80–7.68 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ , 35H);
<b>6</b>	7.09–7.58 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ , 20H), 1.53 (t, $\text{PMe}_3$ , $J=8\text{Hz}$ );
<b>7</b>	6.95–7.52 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ , 20H), 3.52 (d, H, $^2J_{\text{HH}}=3.2\text{Hz}$ ), 2.51 (d, H, $^2J_{\text{HH}}=3.2\text{Hz}$ );
<b>8</b>	7.29–7.78 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ , 20H), 4.46 (s, $\text{CH}_3$ ), 4.13 (d, $\text{P}(\text{OMe})_3$ , $J_{\text{PH}}=11.2\text{Hz}$ );
<b>9</b>	7.04–7.75 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ , 20H), 5.22 (s, $\text{C}_5\text{H}_5$ , 5H);

Im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigen die Phosphan- und Phosphit-substituierten Verbindungen **4a–g**, **5a** und **8** jeweils ein Signal. Für den Komplex **6** beobachtet man zwei Dubletts der nicht äquivalenten  $\text{PMe}_3$ -Liganden bei 11.2 ( $J_{\text{PP}} = 60\text{ Hz}$ ) und 14.7 ppm ( $J_{\text{PP}} = 60\text{ Hz}$ ).

### Röntgenstrukturanalysen von **4d**, **4g**, **5a** und **9**

In den Abbildungen 1–4 sind die Molekülstrukturen dargestellt; die Tabellen 5–8 enthalten ausgewählte Abstände und Winkel. Weitere Angaben finden sich im experimentellen Teil.

Nach **2** ist **5a** ein weiteres Beispiel für einen Vinylcarben-Metall-Komplex mit zusätzlich koordinierter C=C-Bindung. Bemerkenswert ist der Fe=C-Abstand von nur 183 pm (gleicher Abstand in **2**), der zu den kürzesten Metall-Carben-Abständen zu zählen ist<sup>4,6)</sup>. Auffällig kurz ist auch der Abstand C(3)–C(31) mit 144.3(5) pm. Dies weist auf einen Doppelbindungsanteil hin, der sich durch eine

Tab. 3.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (20.15 bzw. 90.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C,  $\delta$ -Werte)

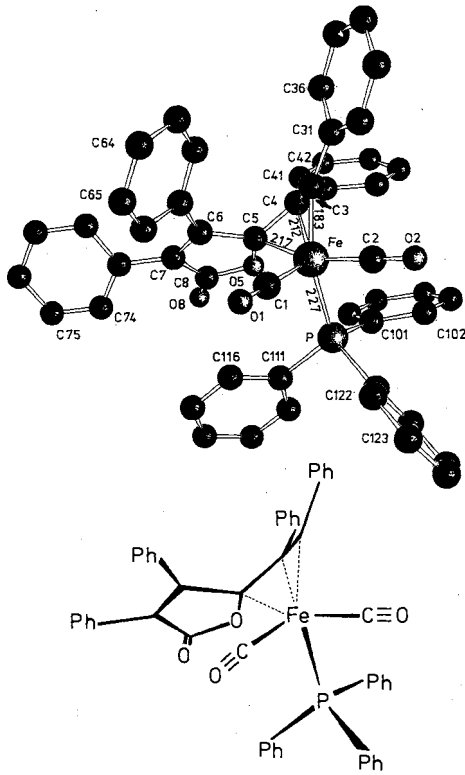
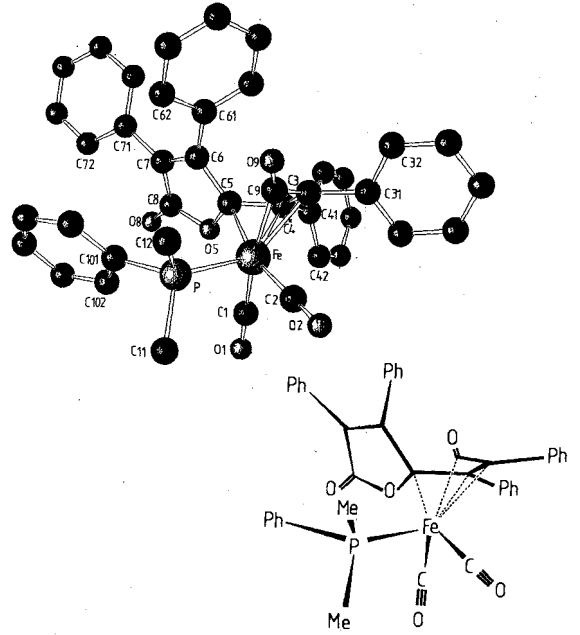
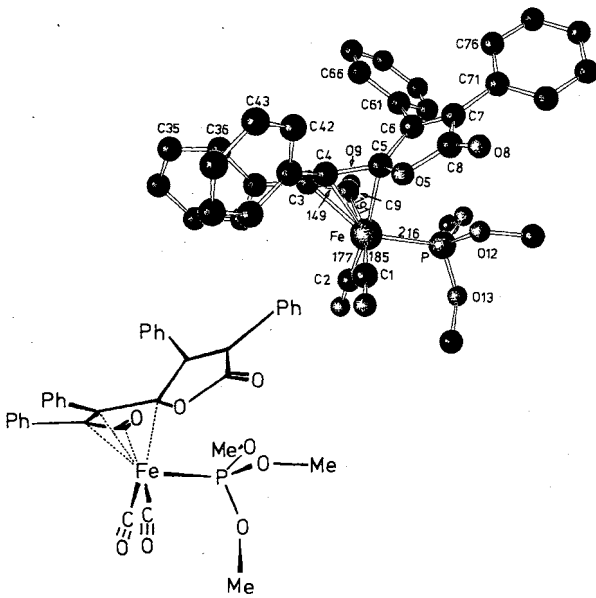
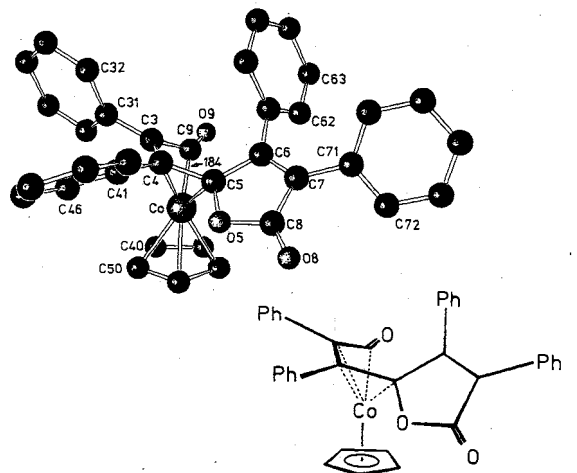
<b>4a</b>	230.5 (d, $J_{\text{PC}}=14\text{Hz}$ , C-9); 169.1 (C-8); 165.9 (C-6,7); 133.8–125.3 (m, C-Phenyl); 103.0 (C-4); 96.7, 61.9 (C-3,5)
<b>4b</b>	233.8 (C-9); 169.1 (C-8); 165.2 (C-6,7); 133.2–127.0 (m, C-Phenyl); 103.0 (C-4); 96.7 (C-3,-5); 14.4 (d, $J_{\text{PC}}=32\text{Hz}$ , $\text{PMe}$ )
<b>4d</b>	236.8 (C-9); 168.8 (C-8); 164.8 (C-6,7); 133.0–125.1 (m, C-Phenyl); 102.0 (C-4); 96.5, 57.4 (C-3,5); 17.6 ( $\text{PMe}$ ); 15.4 ( $\text{PMe}$ )
<b>4e</b>	234.9 (C-9); 169.2 (C-8); 166.0 (C-6,7); 133.3–125.3 (m, C-Phenyl); 104.0 (C-4); 96.5, 57.5 (C-3,5); 17.7 (d, $J_{\text{PC}}=30.5\text{Hz}$ , $\text{PMe}_3$ )
<b>4f</b>	169.2 (C-8); 164.9 (C-6,7); 151.0 [d, $J_{\text{PC}}=10\text{Hz}$ , $\text{C}_q$ - $\text{P}(\text{OPh})_3$ ]; 132.1, 130.3, 130.0 (C <sub>q</sub> -Phenyl); 131.0, 130.8, 129.8, 129.7, 129.6, 129.2, 129.1, 128.6, 128.5, 128.2, 128.1, 128.0, 127.9, 127.5, 125.4, 125.3, 121.6 (C-Phenyl); 102.8 (C-4); 98.2 (C-3 bzw. C-5)
<b>4g</b>	231.1 (C-9); 211.8, 203.8 (CO); 169.9 (C-8); 164.6 (C-6,7); 132.2–127.0 (m, C-Phenyl); 104.3 (C-4); 97.8, 59.3 (C-3,5); 52.7 [d, $J_{\text{PC}}=3\text{Hz}$ , $\text{P}(\text{OMe})_3$ ]
<b>5a</b>	253.1 (C-3); 219.8 (CO); 170.8 (C-8); 168.5 (C-6,7); 137.8–125.2 (m, C-Phenyl); 95.9 (C-4); 83.4 (C-5)
<b>6</b>	262.8 (C-9); 212.5, 210.9 (CO); 172.9, 171.7, 162.2, 156.3 (C-5,6,7,8); 108.4 (C-4); 53.8 (C-3); 19.4 (d, $J_{\text{PC}}=26\text{Hz}$ , $\text{PMe}_3$ ); 18.7 (d, $J_{\text{PC}}=28\text{Hz}$ , $\text{PMe}_3$ )
<b>7</b>	168.4 (C-8); 162.5 (C-6,7); 135.1, 132.8, 130.1, 126.7 (C <sub>q</sub> -Phenyl); 132.7–127.8 (m, C-Phenyl); 112.7 (C-4); 102.4, 94.5 (C-3,5); 45.3 ( $\text{CH}_2$ )
<b>8</b>	131.9–126.8 (m, C-Phenyl); 108.4 (C-4); 83.6, 65.8 (C-3,5); 71.4 (O- $\text{CH}_3$ ); 56.0 [d, $J_{\text{PC}}=10\text{Hz}$ , $\text{P}(\text{OMe})_3$ ]
<b>9</b>	218.1 (C-9); 169.0 (C-8); 165.5 (C-6,7); 131.8–127.2 (m, C-Phenyl); 97.2 (C-4); 94.1, 43.8 (C-3,5); 88.1 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )

Tab. 4.  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren (32.4 bzw. 145.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C) und Koordinationsverschiebungen  $\delta$ 

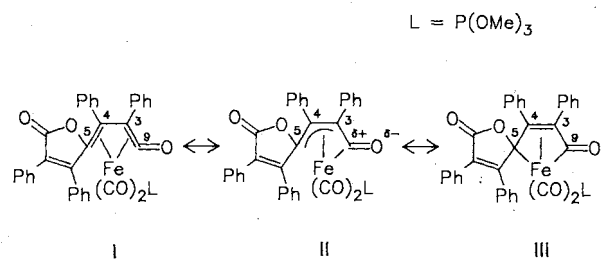
Verbindung	Komplex	freier Ligand	$\delta$
<b>4a</b>	58.9	–6.0	64.9
<b>4b</b>	43.7	–28.0	71.7
<b>4c</b>	20.5	–40.0	60.5
<b>4d</b>	31.1	–47.0	78.1
<b>4e</b>	23.0	–62.0	85.0
<b>4f</b>	159.2	127.0	32.2
<b>4g</b>	169.7	141.0	28.7
<b>5a</b>	59.7	–6.0	65.7
<b>6</b>	11.2; 14.7	–62.0	76.7; 73.2
<b>8</b>	149.6	141.0	8.6

$\pi$ – $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom C(3) und dem Phenylrest erklären läßt.

Die  $\eta^4$ -Vinylketen-eisen-Komplexe **4d** und **4g** enthalten eine deutlich abgewinkelte Keten-Gruppe (C–C–O-Win-

Abb. 1. Molekülstruktur von **5a** im Kristall (ohne Kristall-Toluol)Abb. 2. Molekülstruktur von **4d** im KristallAbb. 3. Molekülstruktur von **4g** im Kristall (ohne Kristall-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)Abb. 4. Molekülstruktur von **9** im Kristall (ohne Kristall-Benzol)

kel  $136^\circ$  bei **4d** und  $132^\circ$  bei **4g**), so daß eine Formulierung als  $\eta^3:\eta^1$ -Allylcarbonyl-Verbindungen<sup>7-9)</sup> **II** und andere Valenzstrukturen, z. B. **III**, ebenfalls zu diskutieren sind. Eine genauere Betrachtung der Atom-Abstände, besonders der vier wesentlichen Fe–C-Abstände sowie der zugehörigen C–C-Abstände, zeigt, daß der  $\eta^3:\eta^1$ -Allylcarbonyl-Struktur ein größeres Gewicht als der  $\eta^4$ -Vinylketen-Struktur **I** zukommt. Dennoch soll aus Gründen einer einheitlichen Nomenklatur in dieser Arbeit die Bezeichnung der Ver-



bindungen **4d** und **4g** als Vinylketen-Komplexe beibehalten werden.

Ähnliche Verhältnisse liegen bei der Cobalt-Verbindung **9** vor. Eine Entscheidung zwischen Vinylketen- und Allyl-carbonyl-Struktur ist hier wegen ungenauer Bindungsabstände nicht möglich.

Tab. 5. Ausgewählte Atomabstände (pm) und Winkel (°) von  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPhMe}_2)(\text{C}_6\text{Ph}_4\text{O}_2\text{CO})$  (**4d**)

Fe-C(1)	183.8(12)	C(3)-C(4)-C(5)	120.2(9)
Fe-C(2)	178.2(14)	C(3)-C(4)-C(41)	122.2(8)
Fe-C(3)	211.8(11)	C(3)-C(9)-O(9)	135.8(10)
Fe-C(4)	208.7(13)	C(4)-C(3)-C(31)	128.6(9)
Fe-C(5)	215.4(13)	C(4)-C(3)-C(9)	115.4(9)
Fe-C(9)	190.6(11)	C(9)-C(3)-C(31)	114.7(9)
Fe-P	220.7(3)	C(1)-Fe-C(2)	91.1(6)
C(3)-C(4)	136.4(14)		
C(3)-C(31)	149.7(13)		
C(3)-C(9)	146.5(16)		
C(4)-C(5)	143.1(13)		
C(4)-C(41)	150.9(15)		

Tab. 6. Ausgewählte Atomabstände (pm) und Winkel (°) von  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{C}_6\text{Ph}_4\text{O}_2\text{CO}) \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**4g**)

Fe-C(1)	185.1(7)	C(3)-C(4)-C(5)	117.3(6)
Fe-C(2)	176.5(7)	C(3)-C(4)-C(41)	122.8(7)
Fe-C(3)	215.2(6)	C(3)-C(9)-O(9)	131.9(7)
Fe-C(4)	213.6(6)	C(4)-C(3)-C(31)	125.7(6)
Fe-C(5)	214.4(6)	C(4)-C(5)-O(5)	113.7(6)
Fe-C(9)	190.6(7)	C(4)-C(3)-C(9)	113.7(7)
Fe-P	216.4(3)	C(9)-C(3)-C(31)	120.4(5)
C(3)-C(4)	141.6(8)	C(1)-Fe-C(2)	95.5(3)
C(3)-C(9)	148.7(10)		
C(4)-C(5)	143.6(12)		
C(5)-C(6)	146.8(11)		
C(5)-O(5)	142.2(7)		

Tab. 7. Ausgewählte Atomabstände (pm) und Winkel (°) von  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{C}_6\text{Ph}_4\text{O}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (**5a**)

Fe-C(1)	177.1(6)	C(3)-C(4)-C(5)	113.0(4)
Fe-C(2)	173.7(4)	C(3)-C(4)-C(41)	123.4(4)
Fe-C(3)	183.1(4)	C(4)-C(3)-C(31)	128.9(4)
Fe-C(4)	212.0(5)	C(4)-C(5)-O(5)	114.5(4)
Fe-C(5)	216.7(4)	C(4)-C(5)-C(6)	129.6(4)
Fe-P	227.0(1)	C(5)-C(4)-C(41)	123.3(4)
C(3)-C(4)	141.0(6)		
C(4)-C(5)	143.0(6)		
C(5)-C(6)	149.4(7)		
C(5)-O(5)	140.9(5)		

Tab. 8. Ausgewählte Atomabstände (pm) und Winkel (°) von  $\text{Co}(\text{C}_6\text{Ph}_4\text{O}_2\text{CO})(\text{C}_3\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (**9**)

Co-C(3)	205.3(13)	C(3)-C(4)-C(5)	117.3(10)
Co-C(4)	202.1(12)	C(3)-C(4)-C(41)	121.4(10)
Co-C(5)	207.3(11)	C(3)-C(9)-O(9)	138.1(13)
Co-C(9)	183.7(13)	C(4)-C(3)-C(31)	127.3(10)
Co-C(10)	205.2(19)	C(4)-C(3)-C(9)	113.0(11)
Co-C(20)	211.8(18)	C(5)-C(4)-C(41)	121.2(9)
Co-C(30)	214.6(13)		
Co-C(40)	209.9(15)		
Co-C(50)	204.0(16)		
C(3)-C(4)	142.6(16)		
C(3)-C(9)	145.7(17)		
C(4)-C(5)	146.8(17)		

Alle übrigen Abstände und Winkel in den röntgenographisch untersuchten Verbindungen entsprechen den Erwartungen.

Wir danken Herrn Dr. J. Kopf und Frau C. Topf für die Vermessung der Kristalle. Für wertvolle Sachdiskussionen sind wir Herrn Prof. Dr. U. Behrens zu Dank verpflichtet. Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte unsere Arbeiten durch Sachmittel und die BASF durch eine Spende von Pentacarbonyleisen.

## Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Schutzgas ( $\text{N}_2$ ) ausgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (Na/K-Legierung) und  $\text{N}_2$ -gesättigt. —  $^{13}\text{C}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 und AM 360; für die P-Spektren diente  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85proz.) als externer Standard. — IR-Spektren: Gitterspektrometer PE 225 und PE 325 der Firma Perkin-Elmer.

Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{C}_6\text{Ph}_4\text{O}_2)]$  (**3**)<sup>4)</sup> und  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ <sup>10)</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

**Keteneisen-Komplex 4a und Carbeneisen-Komplex 5a:** Eine Lösung von 1.45 g (2.6 mmol) **3** in 90 ml Toluol/*n*-Hexan (2:1) wird mit einer Lösung von 0.71 g (2.7 mmol)  $\text{PPh}_3$  in 10 ml Toluol versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren (G3-Fritte) wäscht man 4mal mit je 5 ml *n*-Hexan und trocknet das Produkt **4a** in einem CO-Gasstrom. Ausb. 1.1 g (51%).

Durch 3stündiges Erwärmen (60°C) in Toluol unter kurzzeitigem wiederholten Evakuieren kann **4a** quantitativ in **5a** übergeführt werden. Diese Umwandlung ist mit einer Farbänderung der Lösung von orange nach dunkelbraun verbunden. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert dunkelgrünes **5a** aus.

Hält man die oben angegebenen Bedingungen nicht ein, fallen **4a** und **5a** in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer und -temperatur in unterschiedlichen Ausbeuten nebeneinander an.

**4a:** Orange, luftstabile Plättchen aus Toluol/*n*-Hexan (ca. 8°C). Schmp. 159–162°C, gut löslich in Toluol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , kaum in Hexan.

$\text{C}_{51}\text{H}_{35}\text{FeO}_5\text{P}$  (814.7) Ber. C 75.19 H 4.33 Fe 6.86 P 3.80  
Gef. C 75.80 H 4.60 Fe 6.90 P 3.67

**5a:** Dunkelgrüne, luftstabile Kristalle, Schmp. 195°C, Löslichkeiten wie bei **4a**.

$\text{C}_{50}\text{H}_{35}\text{FeO}_4\text{P}$  (786.7) Ber. C 76.34 H 4.48 Fe 7.10 P 3.94  
Gef. C 77.07 H 4.79 Fe 7.29 P 3.80

Die Darstellung der Verbindungen **4b–g** erfolgt grundsätzlich analog zu **4a** durch Umsetzung von **3** mit den entsprechenden Phosphanen bzw. Phosphiten. Lediglich die abweichenden Reaktionsbedingungen sind im folgenden vermerkt.

**Keteneisen-Komplex 4b:** Darstellung aus 0.70 g (1.3 mmol) **3** und 0.36 ml (1.9 mmol) PPh<sub>2</sub>Me während 4 h. Ausb. 0.70 g (73%). Hellorange Kristalle, Schmp. 132–133°C (Zers.).

C<sub>46</sub>H<sub>33</sub>FeO<sub>5</sub>P (752.6) Ber. C 73.41 H 4.42 Fe 7.42 P 4.12  
Gef. C 73.77 H 4.12 Fe 7.43 P 4.06

**Keteneisen-Komplex 4c:** Darstellung aus 0.60 g (1.1 mmol) **3** und 0.56 ml (3.2 mmol) PPh<sub>2</sub>H in 15 ml Toluol während 24 h. Nach Einengen der Reaktionslösung bleibt ein rotes Öl zurück, das man an Kieselgel chromatographiert (Säule 4.5 cm × 3 cm, Laufmittel Toluol/Ethanol 75:1). Ausb. 0.14 g (18%), rotoranges Pulver, Schmp. 94°C (Zers.).

C<sub>45</sub>H<sub>31</sub>FeO<sub>5</sub>P (738.6) Ber. C 73.18 H 4.23 Fe 7.56 P 4.19  
Gef. C 74.09 H 5.24 Fe 8.07 P 3.82

**Keteneisen-Komplex 4d:** Darstellung aus 0.75 g (1.4 mmol) **3** und 0.19 ml (1.4 mmol) PPhMe<sub>2</sub> in 50 ml Toluol/*n*-Hexan (1:1) während 1.5 h. Ausb. 0.60 g (65%), helloranges Pulver; nach Umkristallisieren aus Aceton Schmp. 123–124°C.

C<sub>41</sub>H<sub>31</sub>FeO<sub>5</sub>P (690.5) Ber. C 71.32 H 4.53 Fe 8.09 P 4.48  
Gef. C 72.84 H 5.03 Fe 8.03 P 4.30

Tab. 9. Atomparameter und Temperaturfaktoren  $U_{eq} \cdot 10^{-3}$  mit Standardabweichungen von Fe(CO)<sub>2</sub>(PPhMe<sub>2</sub>)(C<sub>6</sub>Ph<sub>4</sub>O<sub>2</sub>CO) (**4d**).  $U_{eq} = 1/3 \bar{U}$  ( $\bar{U}$ : Spur der diagonalisierten U-Matrix)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Fe	0.83395(11)	0.51072(14)	0.17848(7)	48(1)
P	0.96945(22)	0.43381(29)	0.22872(14)	57(3)
C(1)	0.7951(8)	0.3669(12)	0.1258(5)	68(15)
O(1)	0.7782(6)	0.2794(8)	0.0913(4)	88(12)
C(2)	0.8673(9)	0.5896(11)	0.1187(5)	72(15)
O(2)	0.8917(7)	0.6424(8)	0.0831(4)	109(13)
C(101)	0.9847(8)	0.3072(11)	0.2889(5)	61(14)
C(102)	0.9406(10)	0.1890(12)	0.2707(6)	80(20)
C(103)	0.9580(11)	0.0846(13)	0.3135(8)	100(20)
C(104)	1.0177(12)	0.100(2)	0.3751(10)	120(30)
C(105)	1.0632(12)	0.213(2)	0.3947(7)	120(30)
C(106)	1.0474(9)	0.3149(14)	0.3529(6)	80(20)
C(11)	1.0151(8)	0.3552(12)	0.1732(5)	80(20)
C(12)	1.0537(8)	0.5551(12)	0.2680(6)	80(20)
C(9)	0.8496(8)	0.6721(10)	0.2247(5)	54(13)
O(9)	0.9026(5)	0.7562(7)	0.2550(3)	59(9)
C(3)	0.7532(7)	0.6651(9)	0.1902(5)	47(11)
C(36)	0.6696(9)	0.7635(11)	0.0794(5)	68(15)
C(35)	0.6370(10)	0.8712(12)	0.0421(6)	80(20)
C(34)	0.6472(8)	0.9952(12)	0.0686(6)	70(20)
C(33)	0.6895(8)	1.0090(11)	0.1333(5)	68(14)
C(32)	0.7225(8)	0.9039(10)	0.1725(5)	58(13)
C(31)	0.7144(7)	0.7781(10)	0.1458(5)	49(12)
C(4)	0.7151(7)	0.5473(9)	0.1933(4)	46(11)
C(41)	0.6177(7)	0.5205(10)	0.1566(4)	46(11)
C(42)	0.5845(9)	0.4479(12)	0.0990(5)	80(20)
C(43)	0.4954(10)	0.4312(14)	0.0685(6)	70(20)
C(44)	0.4352(9)	0.4787(14)	0.0917(7)	70(20)
C(45)	0.4679(9)	0.5478(13)	0.1481(7)	80(20)
C(46)	0.5557(9)	0.5692(12)	0.1799(6)	70(20)
C(5)	0.7631(8)	0.4518(9)	0.2403(5)	54(12)
O(5)	0.7330(5)	0.3213(6)	0.2285(3)	49(8)
C(6)	0.7970(7)	0.4662(9)	0.3126(4)	45(11)
C(66)	0.7802(8)	0.7023(10)	0.3374(5)	54(13)
C(65)	0.8150(10)	0.8146(11)	0.3730(6)	80(20)
C(64)	0.8959(11)	0.8143(13)	0.4210(7)	80(20)
C(63)	0.9466(9)	0.7029(13)	0.4335(5)	70(20)
C(62)	0.9155(8)	0.5896(11)	0.3980(5)	56(13)
C(61)	0.8310(9)	0.5883(10)	0.3498(5)	57(13)
C(7)	0.7895(7)	0.3506(9)	0.3386(4)	41(11)
C(76)	0.7928(8)	0.4034(11)	0.4520(5)	63(14)
C(75)	0.8059(8)	0.3647(12)	0.5146(5)	67(15)
C(74)	0.8258(8)	0.2365(12)	0.5332(5)	70(20)
C(73)	0.8365(8)	0.1469(12)	0.4905(5)	65(15)
C(72)	0.8249(8)	0.1859(10)	0.4270(5)	54(13)
C(71)	0.8053(7)	0.3131(10)	0.4082(5)	50(12)
C(8)	0.7493(8)	0.2585(11)	0.2864(5)	48(12)
O(8)	0.7292(5)	0.1426(6)	0.2861(3)	54(8)

**Keteneisen-Komplex 4e und Bis(phosphan)eisen-Komplex 6:** Darstellung aus 1.57 g (2.8 mmol) **3** in 140 ml Toluol/*n*-Hexan (4:1) und 1.0 ml (13 mmol) PMe<sub>3</sub> in 10 ml Toluol/*n*-Hexan bei –15°C während 20 min und anschließend weitere 2.5 h bei 20°C. Ausb. 1.45 g (84%), orange Plättchen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, Schmp. 125°C (Zers.).

C<sub>36</sub>H<sub>29</sub>FeO<sub>5</sub>P · 1/2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (673.4)  
Ber. C 65.99 H 4.63 Fe 8.29 P 4.60  
Gef. C 66.10 H 4.70 Fe 7.89 P 3.90

Die Mutterlauge von **4e** wird nach starkem Einengen an Kieselgel chromatographiert (Säule 10 cm × 3 cm, Laufmittel Toluol) und ergibt 80 mg (5%) **6**, hellorange Kristalle aus Toluol, Schmp. 152°C.

C<sub>39</sub>H<sub>38</sub>FeO<sub>5</sub>P<sub>2</sub> (704.5) Ber. C 66.49 H 5.44 Fe 7.92  
Gef. C 65.42 H 5.44 Fe 7.78

**Darstellung von 6 aus 4e:** 0.60 g (9.5 mmol) **4e** und 0.8 ml (10 mmol) PMe<sub>3</sub> in 50 ml Toluol werden 3 d bei Raumtemp. gerührt. Dann wird auf wenige ml eingengt und an Silicagel chromatographiert (Säule 9 cm × 3 cm, Laufmittel Toluol). Ausb. 0.31 g (43%).

**Keteneisen-Komplex 4f:** Darstellung aus 0.60 g (1.1 mmol) **3** in 100 ml Toluol/*n*-Hexan (2:1) und 1.3 ml (5.0 mmol) P(OPh)<sub>3</sub>. Nach

Tab. 10. Atomparameter und Temperaturfaktoren  $U_{eq} \cdot 10^{-3}$  mit Standardabweichungen von Fe(CO)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>Ph<sub>4</sub>O<sub>2</sub>CO) · 1/2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**4g**).  $U_{eq} = 1/3 \bar{U}$  ( $\bar{U}$ : Spur der diagonalisierten U-Matrix)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Fe	0.81412(8)	0.64012(9)	0.80526(8)	41(1)
P	0.8185(2)	0.4764(2)	0.7783(2)	46(2)
O(1)	1.0570(4)	0.6441(5)	0.7110(4)	71(7)
O(2)	0.8672(5)	0.4929(5)	1.0409(4)	74(7)
O(11)	0.7041(4)	0.4311(4)	0.8032(4)	64(6)
O(12)	0.8546(4)	0.4910(4)	0.6504(4)	58(5)
O(13)	0.9005(4)	0.3495(4)	0.8502(4)	62(6)
C(1)	0.9638(6)	0.6456(6)	0.7436(6)	52(8)
C(2)	0.8498(6)	0.5529(7)	0.8497(7)	53(8)
C(11)	0.6528(7)	0.3805(7)	0.9199(6)	83(11)
C(12)	0.8646(7)	0.3928(7)	0.6111(6)	81(10)
C(13)	1.0230(7)	0.3312(7)	0.8495(7)	89(12)
O(5)	0.8304(4)	0.7673(4)	0.5539(3)	45(5)
O(8)	0.8519(4)	0.7415(5)	0.3897(4)	74(7)
O(9)	0.5823(4)	0.6537(5)	0.9348(4)	65(6)
C(3)	0.6968(5)	0.8049(6)	0.8206(5)	38(7)
C(31)	0.6808(5)	0.8765(7)	0.8505(6)	45(8)
C(32)	0.6984(6)	0.8174(7)	1.0073(6)	60(9)
C(33)	0.6777(7)	0.8872(9)	0.7733(7)	72(10)
C(34)	0.6404(7)	1.0129(9)	1.0264(8)	81(12)
C(35)	0.6207(7)	1.0724(8)	0.9133(7)	72(11)
C(36)	0.6420(6)	1.0034(7)	0.8468(7)	59(9)
C(4)	0.7528(5)	0.8333(6)	0.7090(5)	39(7)
C(41)	0.8163(5)	0.9337(6)	0.5471(6)	44(7)
C(42)	0.7900(6)	1.0210(6)	0.6574(6)	49(8)
C(43)	0.8429(6)	1.1196(7)	0.4969(6)	54(9)
C(44)	0.9226(6)	1.1267(7)	0.5530(7)	59(9)
C(45)	0.9513(6)	1.0387(7)	0.6576(7)	64(9)
C(46)	0.8968(6)	0.9422(7)	0.7099(6)	52(8)
C(5)	0.7441(5)	0.7642(6)	0.6464(5)	40(7)
C(6)	0.6430(5)	0.7517(6)	0.6118(5)	39(7)
C(61)	0.5263(5)	0.7682(7)	0.6716(5)	45(7)
C(62)	0.4730(6)	0.6698(7)	0.7209(6)	60(9)
C(63)	0.3606(7)	0.6904(9)	0.7684(7)	79(11)
C(64)	0.3018(7)	0.8033(10)	0.7683(7)	84(12)
C(65)	0.3528(7)	0.9030(9)	0.7209(7)	75(11)
C(66)	0.4650(6)	0.8828(8)	0.6740(6)	55(9)
C(7)	0.6719(5)	0.7334(6)	0.5127(5)	41(7)
C(71)	0.6070(6)	0.7046(6)	0.4469(5)	47(8)
C(72)	0.6651(7)	0.6251(7)	0.3909(6)	64(9)
C(73)	0.6031(8)	0.5903(8)	0.3368(7)	80(11)
C(74)	0.4864(8)	0.6334(8)	0.3359(7)	83(12)
C(75)	0.4278(7)	0.7121(7)	0.3901(7)	73(10)
C(76)	0.4886(6)	0.7480(6)	0.4451(6)	56(8)
C(8)	0.7918(6)	0.7447(6)	0.4742(6)	43(7)
C(9)	0.6597(6)	0.6874(6)	0.8664(6)	47(8)

starkem Einengen und Abkühlen auf  $-20^{\circ}\text{C}$  Ausb. 0.70 g (68%), gelbes Pulver, Schmp. 146–148 $^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{51}\text{H}_{35}\text{FeO}_8\text{P}$  (862.7) Ber. C 71.01 H 4.09 Fe 6.47 P 3.59  
Gef. C 71.89 H 4.49 Fe 6.24 P 3.54

**Keteneisen-Komplex 4g:** Darstellung aus 0.80 g (1.5 mmol) **3** und 0.5 ml (3.7 mmol)  $\text{P}(\text{OME})_3$ . Nach wenigen min Ausb. 0.90 g (92%), gelbes Pulver, Schmp. 159 $^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{FeO}_8\text{P}$  (676.4) Ber. C 63.92 H 4.32 Fe 8.26 P 4.58  
Gef. C 63.41 H 4.54 Fe 8.33 P 4.73

**Butadieneisen-Komplex 7:** Die Lösung von 1.2 g (2.0 mmol) **3** in 50 ml Diethylether wird innerhalb von 20 min mit einer Lösung ( $-10^{\circ}\text{C}$ ) von 20 mmol  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in 100 ml Diethylether versetzt. Nach Rühren (1.5 h) wird filtriert, stark eingengt und an Kieselgel chromatographiert (Säule 10 cm  $\times$  3.5 cm, Laufmittel Toluol/*n*-Hexan 1:1). Ausb. 0.15 g (13%), gelbes Pulver, Schmp. 153 $^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{FeO}_5$  (566.3) Ber. C 72.11 H 3.92 Fe 9.85  
Gef. C 73.12 H 4.61 Fe 8.83

Tab. 11. Atomparameter und Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}} \cdot 10^{-3}$  mit Standardabweichungen von  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{C}_6\text{Ph}_4\text{O}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (**5a**).  $U_{\text{eq}} = 1/3 \bar{U}$  ( $\bar{U}$ : Spur der diagonalisierten  $U$ -Matrix)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Fe	0.38253(7)	0.16636(4)	0.21328(4)	37(1)
P	0.55433(12)	0.26960(8)	0.16712(7)	40(1)
O(1)	0.2213(4)	0.3039(3)	0.2351(2)	71(4)
O(2)	0.1970(4)	0.1013(2)	0.0371(2)	63(4)
C(1)	0.2913(5)	0.2532(3)	0.2304(3)	43(5)
C(2)	0.2745(5)	0.1274(3)	0.1068(3)	45(5)
C(101)	0.6703(4)	0.1992(3)	0.1447(3)	43(5)
C(102)	0.7969(5)	0.1967(3)	0.2044(3)	50(5)
C(103)	0.8745(5)	0.1367(4)	0.1840(4)	68(6)
C(104)	0.8270(6)	0.0801(4)	0.1048(4)	81(7)
C(105)	0.7028(6)	0.0816(4)	0.0459(4)	74(7)
C(106)	0.6232(5)	0.1394(3)	0.0650(3)	53(5)
C(111)	0.6729(5)	0.3817(3)	0.2379(3)	42(5)
C(112)	0.8055(5)	0.4292(3)	0.2302(3)	56(6)
C(113)	0.8896(6)	0.5149(4)	0.2819(4)	67(7)
C(114)	0.8419(6)	0.5548(4)	0.3431(4)	65(7)
C(115)	0.7095(6)	0.5108(4)	0.3505(3)	61(6)
C(116)	0.6266(5)	0.4249(3)	0.2990(3)	48(5)
C(121)	0.4946(5)	0.3223(3)	0.0632(3)	43(5)
C(122)	0.3641(5)	0.3411(3)	0.0384(3)	50(5)
C(123)	0.3184(5)	0.3808(4)	-0.0395(3)	57(6)
C(124)	0.4027(6)	0.4022(4)	-0.0936(3)	58(6)
C(125)	0.5331(6)	0.3860(4)	-0.0699(3)	65(6)
C(126)	0.5811(5)	0.3473(4)	0.0091(3)	57(5)
O(5)	0.6694(3)	0.2037(2)	0.3609(2)	42(3)
O(8)	0.8452(4)	0.3086(3)	0.4651(2)	58(4)
C(3)	0.3215(5)	0.0434(3)	0.2501(3)	39(5)
C(4)	0.4669(4)	0.0660(3)	0.2954(3)	40(4)
C(5)	0.5220(4)	0.1635(3)	0.3423(3)	37(4)
C(6)	0.4826(5)	0.2056(3)	0.4153(3)	40(5)
C(7)	0.6006(5)	0.2678(3)	0.4695(3)	39(5)
C(8)	0.7211(5)	0.2676(3)	0.4365(3)	42(5)
C(31)	0.2147(5)	-0.0517(3)	0.2340(3)	39(5)
C(32)	0.0858(5)	-0.0691(3)	0.1709(3)	49(5)
C(33)	-0.0189(5)	-0.1571(4)	0.1613(4)	59(6)
C(34)	0.0027(6)	-0.2315(4)	0.2156(4)	59(6)
C(35)	0.1307(5)	-0.2161(4)	0.2778(4)	63(6)
C(36)	0.2353(5)	-0.1286(3)	0.2868(3)	51(5)
C(41)	0.5572(4)	0.0001(3)	0.2868(3)	41(5)
C(42)	0.5351(6)	-0.0513(4)	0.2077(3)	60(6)
C(43)	0.6111(7)	-0.1183(4)	0.2001(4)	80(7)
C(44)	0.7087(6)	-0.1344(4)	0.2723(4)	76(7)
C(45)	0.7325(5)	-0.0836(4)	0.3513(4)	60(6)
C(46)	0.6570(5)	-0.0160(3)	0.3584(3)	47(5)
C(61)	0.3360(5)	0.1833(4)	0.4217(3)	44(5)
C(62)	0.2520(5)	0.0871(4)	0.4169(3)	54(6)
C(63)	0.1127(6)	0.0690(5)	0.4179(4)	69(7)
C(64)	0.0583(6)	0.1483(6)	0.4272(4)	85(9)
C(65)	0.1416(6)	0.2442(5)	0.4349(3)	77(8)
C(66)	0.2796(5)	0.2624(4)	0.4322(3)	58(6)
C(71)	0.6205(5)	0.3292(3)	0.5516(3)	41(5)
C(72)	0.5446(5)	0.2923(4)	0.6093(3)	49(5)
C(73)	0.5630(6)	0.3501(4)	0.6853(3)	63(6)
C(74)	0.6545(6)	0.4439(4)	0.7030(3)	62(6)
C(75)	0.7321(6)	0.4796(4)	0.6475(3)	58(6)
C(76)	0.7163(5)	0.4227(3)	0.5725(3)	48(5)

**Kationischer Eisenkomplex 8:** Darstellung aus 0.40 g (0.6 mmol) **4g** und 0.40 g (2.7 mmol)  $[\text{OMe}_3][\text{BF}_4]$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach 1 d bei  $20^{\circ}\text{C}$  wird filtriert, bis auf 5 ml eingengt und bis zur beginnenden Trübung mit Diethylether versetzt. Nach Stehenlassen bei  $8^{\circ}\text{C}$  Ausb. 0.20 g (43%), oranges Pulver, Schmp. 179 $^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{BF}_4\text{FeO}_8\text{P}$  (778.3) Ber. C 57.10 H 4.15 Fe 7.18 P 3.98  
Gef. C 55.87 H 3.94 Fe 6.77 P 3.70

**Ketencobalt-Komplex 9:** In einer Quarzapparatur (Fa. Normag, Hofheim/Taunus) gibt man zu 1.75 g (4.2 mmol) **1**, gelöst in 250 ml Toluol/*n*-Hexan (1:1), 2 ml (14.2 mmol)  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  und bestrahlt während 90 h bei  $20^{\circ}\text{C}$  mit einer UV-Lampe (125 W, Fa. Hanau, Hanau). Nach Filtrieren und Einengen wird an Kieselgel chromatographiert (Säule 8 cm  $\times$  3 cm). Mit Toluol/*n*-Hexan eluiert zunächst  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ , dann mit Toluol **1** (650 mg) und mit Toluol/Ethanol (50:1) braunes **9**. Ausb. 0.30 g (13%), dunkelolivgrünes Pulver, schwarze Kristalle aus Benzol/*n*-Pentan, Schmp. 191 $^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{CoO}_3$  (564.5) Ber. C 76.60 H 4.46 Co 10.40  
Gef. C 76.59 H 4.96 Co 9.50

**Röntgenstrukturanalysen<sup>11)</sup>:** Einkristalle wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutz in Kapillaren eingeschmolzen und mit einem Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer bei  $20^{\circ}\text{C}$  vermessen ( $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik, Mo-Strahlung, keine Absorptionskorrekturen). Die Schweratomlagen wurden jeweils mittels Patterson-Methode<sup>12)</sup> ermittelt. Weitere Atomlagen wurden durch dreidimensionale Fourier-Synthese (Programm-System SHELX 76<sup>13)</sup>) bestimmt und die Nichtwasserstoff-Atome anisotrop verfeinert unter Mitführung der H-Atome in berechneten Lagen bei den letzten Verfeinerungszyklen (hierfür isotrope Temperaturfaktoren).

Tab. 12. Atomparameter und Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}} \cdot 10^{-3}$  mit Standardabweichungen von  $\text{Co}(\text{C}_6\text{Ph}_4\text{O}_2\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (**9**).  $U_{\text{eq}} = 1/3 \bar{U}$  ( $\bar{U}$ : Spur der diagonalisierten  $U$ -Matrix)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Co	0.36737(7)	-0.1109(2)	0.79159(7)	58(2)
C(10)	0.4132(7)	-0.1261(12)	0.7302(7)	110(30)
C(20)	0.4259(7)	-0.2322(12)	0.7665(7)	90(20)
C(30)	0.3799(7)	-0.3074(12)	0.7674(7)	90(20)
C(40)	0.3388(7)	-0.2478(12)	0.7315(7)	110(30)
C(50)	0.3594(7)	-0.1358(12)	0.7086(7)	110(30)
C(3)	0.3214(5)	-0.0698(11)	0.8511(5)	60(20)
C(31)	0.2768(3)	-0.1306(8)	0.8716(4)	50(20)
C(32)	0.2674(3)	-0.1010(8)	0.9247(4)	80(20)
C(33)	0.2231(3)	-0.1504(8)	0.9442(4)	100(20)
C(34)	0.1883(3)	-0.2296(8)	0.9106(4)	110(30)
C(35)	0.1977(3)	-0.2593(8)	0.8575(4)	100(20)
C(36)	0.2419(3)	-0.2098(8)	0.8380(4)	80(20)
C(4)	0.3753(4)	-0.0805(11)	0.8735(5)	50(15)
C(41)	0.3935(3)	-0.1775(8)	0.9171(3)	50(15)
C(42)	0.4304(3)	-0.1358(8)	0.9605(3)	70(20)
C(43)	0.4473(3)	-0.2203(8)	1.0037(3)	80(20)
C(44)	0.4275(3)	-0.3463(8)	1.0035(3)	80(20)
C(45)	0.3906(3)	-0.3880(8)	0.9600(3)	80(20)
C(46)	0.3736(3)	-0.3036(8)	0.9168(3)	60(20)
O(5)	0.4652(4)	-0.0433(7)	0.8582(3)	64(11)
C(5)	0.4125(5)	0.0025(11)	0.8497(5)	60(20)
C(6)	0.4148(5)	0.1419(10)	0.8463(4)	50(20)
C(61)	0.3705(3)	0.2299(7)	0.8439(4)	50(20)
C(62)	0.3570(3)	0.3056(7)	0.7970(4)	80(20)
C(63)	0.3173(3)	0.3981(7)	0.7956(4)	100(20)
C(64)	0.2912(3)	0.4149(7)	0.8411(4)	110(20)
C(65)	0.3048(3)	0.3392(7)	0.880(4)	111(30)
C(66)	0.3445(3)	0.2467(7)	0.8894(4)	60(20)
C(7)	0.4656(5)	0.1782(12)	0.8472(5)	50(20)
C(71)	0.4891(4)	0.3089(7)	0.8458(3)	50(20)
C(72)	0.5325(4)	0.3236(7)	0.8184(3)	80(20)
C(73)	0.5559(4)	0.4453(7)	0.8158(3)	100(20)
C(74)	0.5358(4)	0.5523(7)	0.8407(3)	80(20)
C(75)	0.4923(4)	0.5376(7)	0.8681(3)	70(20)
C(76)	0.4690(4)	0.4159(7)	0.8706(3)	60(20)
O(8)	0.5444(3)	0.0446(8)	0.8582(4)	84(12)
C(8)	0.4983(6)	0.0606(13)	0.8539(5)	50(20)
O(9)	0.2797(3)	0.0670(8)	0.7735(3)	70(11)
C(9)	0.3132(5)	0.0004(12)	0.7991(5)	60(20)

**Kristalldaten von 4d:**  $C_{41}H_{31}FeO_5P$ , monokline Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $a = 1610.5(23)$ ,  $b = 1021.8(35)$ ,  $c = 2202.7(51)$  pm,  $\beta = 111.03(15)^\circ$ ,  $V = 3383(15) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_c = 1.36$  gcm<sup>-3</sup>. Vermessung  $4.5^\circ < 2\Theta < 50^\circ$ ; Kristallgröße  $0.2 \cdot 0.2 \cdot 0.3$  mm<sup>3</sup>, 5948 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2737 signifikant ( $|F| > 4\sigma(|F|)$ );  $R = 0.093$ ,  $R_w = 0.087$ .

**Kristalldaten von 4g:**  $C_{36}H_{29}FeO_8P \cdot 1/2 CH_2Cl_2$ , trikline Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1222.6(4)$ ,  $b = 1227.9(6)$ ,  $c = 1298.6(5)$  pm,  $\alpha = 65.23(3)$ ,  $\beta = 78.19(3)$ ,  $\gamma = 72.14(3)^\circ$ ,  $V = 1678(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_c = 1.34$  gcm<sup>-3</sup>. Vermessung  $5^\circ < 2\Theta < 50^\circ$ ; Kristallgröße  $0.3 \cdot 0.1 \cdot 0.1$  mm<sup>3</sup>, 5876 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 3192 signifikant ( $|F| > 4\sigma(|F|)$ );  $R = 0.068$ ,  $R_w = 0.059$ .

**Kristalldaten von 5a:**  $C_{50}H_{35}FeO_4P \cdot C_6H_5CH_3$ , trikline Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1025.7(10)$ ,  $b = 1391.6(10)$ ,  $c = 1600.7(10)$  pm,  $\alpha = 91.11(6)$ ,  $\beta = 106.22(7)$ ,  $\gamma = 105.22(6)^\circ$ ,  $V = 2106(3) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_c = 1.24$  gcm<sup>-3</sup>. Vermessung  $5^\circ < 2\Theta < 45^\circ$ ; Kristallgröße  $0.3 \cdot 0.2 \cdot 0.2$  mm<sup>3</sup>, 5517 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 3905 signifikant ( $|F| > 4\sigma(|F|)$ );  $R = 0.049$ ,  $R_w = 0.049$ .

**Kristalldaten von 9:**  $C_{36}H_{25}CoO_3 \cdot C_6H_6$ , monokline Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 2580.9(7)$ ,  $b = 1029.4(2)$ ,  $c = 2459.5(5)$  pm,  $\beta = 98.09(2)^\circ$ ,  $V = 6469(3) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_c = 1.10$  gcm<sup>-3</sup>. Vermessung  $5^\circ < 2\Theta < 45^\circ$ ; Kristallgröße  $0.3 \cdot 0.3 \cdot 0.1$  mm<sup>3</sup>, 4244 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1796 signifikant ( $|F| > 4\sigma(|F|)$ );  $R = 0.077$ ,  $R_w = 0.060$ .

CAS-Registry-Nummern

1: 914-03-4 / 3: 82579-39-3 / 4a: 113088-40-7 / 4b: 113088-43-0 / 4c: 113088-44-1 / 4d: 113088-45-2 / 4e: 113088-46-3 / 4f: 113109-

05-0 / 4g: 113088-41-8 / 4g · 1/2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 113088-42-9 / 5a: 113109-06-1 / 5a: · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>: 113088-53-2 / 6: 113088-39-4 / 7: 113088-47-4 / 8: 113088-49-6 / 9: 113088-50-9 / 9 · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 113088-51-0 / PPh<sub>3</sub>: 603-35-0 / PPh<sub>2</sub>Me: 1486-28-8 / PPh<sub>2</sub>H: 829-85-6 / PPhMe<sub>2</sub>: 672-66-2 / PMe<sub>3</sub>: 594-09-2 / P(OPh)<sub>3</sub>: 101-02-0 / P(OMe)<sub>3</sub>: 121-45-9 / CpCo(CO)<sub>2</sub>: 12078-25-0

- <sup>1)</sup> G. Dettlaf, U. Behrens, E. Weiss, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3019.
- <sup>2)</sup> J. Klimes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2606.
- <sup>3)</sup> K.-J. Jens, E. Weiss, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2469.
- <sup>4)</sup> J. Klimes, E. Weiss, *Angew. Chem.* **94** (1982) 207; *Angew. Chem. Suppl.* **1984**, 477.
- <sup>5)</sup> G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **88** (1976) 144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 136.
- <sup>6)</sup> K. Nakutsu, T. Mitsudo, H. Nakanishi, Y. Watanabe, Y. Takegami, *Chem. Lett.* **1977**, 1447.
- <sup>7)</sup> J. Klimes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2606, und dort zitierte Literatur.
- <sup>8)</sup> P. Binger, B. Cetinkaya, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **159** (1978) 63.
- <sup>9)</sup> M. G. Newton, N. S. Pantaleo, R. B. King, C. K. Chu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 10.
- <sup>10)</sup> M. D. Rausch, R. A. Genetti, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 3888.
- <sup>11)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 52993, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>12)</sup> G. Sheldrick, *SHELXS: Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1984.
- <sup>13)</sup> G. Sheldrick, *SHELX: Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.

[339/87]