

Übergangsmetall-substituierte Diphosphene, XVIII¹⁾Zur Reaktion des Diphosphenyl-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{P-Aryl}$ (Aryl = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) mit elektronenarmen Alkenen.

Röntgenstrukturanalyse des Diphosphetans

 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P-CH(CN)-CH(CN)-P-Aryl}$ Lothar Weber^{*a}, Matthias Frebel^a und Roland Boese^{2)b}Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld^a,
Universitätsstr. 25, D-4800 Bielefeld 1Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen^b,
Universitätsstr. 5-7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 22. September 1989

Key Words: Diphosphene complexes / 1,2-Diphosphetanes**Transition-Metal-Substituted Diphosphenes, XVIII¹⁾.** – On the Reactivity of the Diphosphenyl Complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{P-Aryl}$ (Aryl = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) with Electron-Deficient Alkenes. X-ray Analysis of the Diphosphetane $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P-CH(CN)-CH(CN)-P-Aryl}$

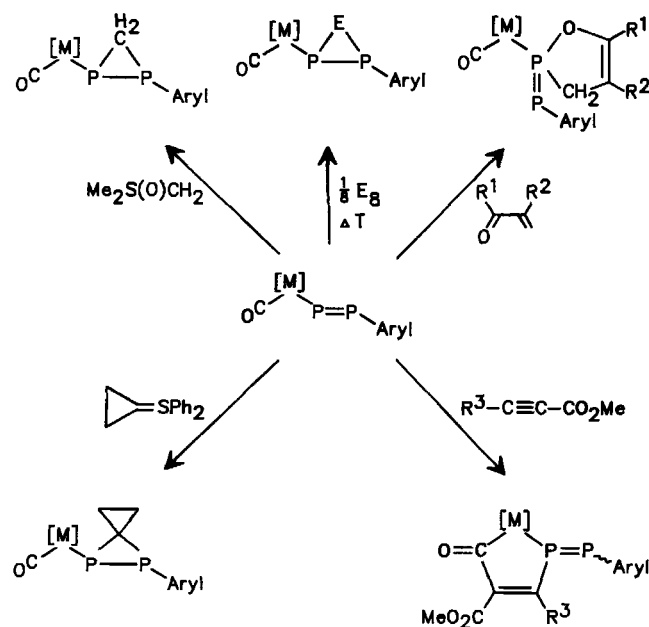
The transition-metal-substituted diphosphene $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{P-Aryl}$ (**1**) reacts with fumarodinitrile (**2a**) to give the 1,2 diphosphetane *all-trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P-CH(CN)-CH(CN)-P-Aryl}$ as the result of a [2 + 2] cycloaddition. Similarly, compound **1** is converted by either

dimethyl fumarate (**2b**) or dimethyl maleate (**2c**) into the same cycloadduct *all-trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P-CH(CO}_2\text{Me)-CH(CO}_2\text{Me)-P-Aryl}$ (**3b**). Diphosphetane **3a** was completely characterized by a single-crystal X-ray analysis.

Metall-funktionalisierte Diphosphene (Diphosphenyl-Komplexe) haben sich als wertvolle Bausteine für die Synthese anorganischer bzw. metallorganischer Heterocyclen erwiesen (Schema 1).

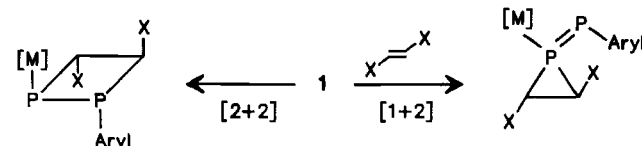
So reagiert der Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{P-Aryl}$ (**1**) mit elementarem Schwefel und Selen³⁾ sowie mit

Schema 1



Schwefelyliden⁴⁾ unter [1 + 2]-Cycloaddition zu dreigliedrigen Heterocyclen. Mit α,β -ungesättigten Aldehyden und **1** finden cheletrope [1 + 4]-Cycloadditionen statt⁵⁾, während Carbonyl-substituierte Alkine dipolare [2 + 3]-Cycloadditionen mit **1** eingehen⁶⁾.

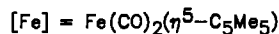
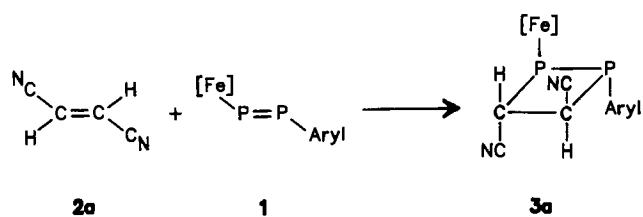
Wir haben uns gefragt, ob mit elektronenarmen Olefinen, die weniger gut zur cheletropen [1 + 4]-Addition geeignet sind, andere Reaktionen auftreten. Hierbei ist unter anderem an die [1 + 2]-Cycloaddition zu Phosphirane oder die [2 + 2]-Cycloaddition zu 1,2-Diphosphetanen zu denken.



X = elektronenziehender Rest

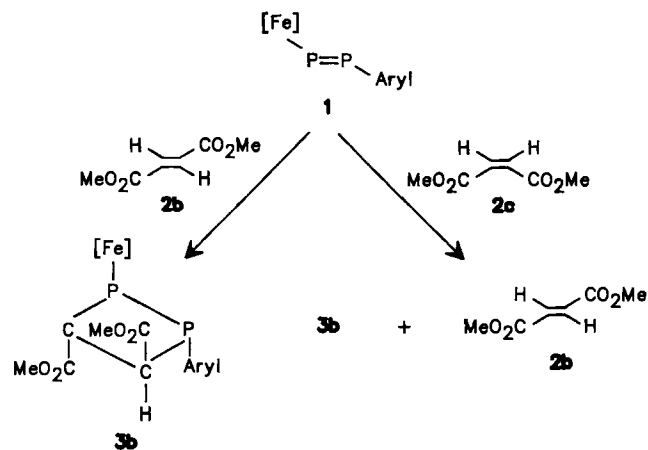
Präparative Ergebnisse

Bei der Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{P-Aryl}$ (Aryl = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) (**1**) mit überschüssigem Fumarsäuredinitrile (**2a**) in Benzol bei ca. 70°C wird das Metall-funktionalisierte 1,2-Diphosphetan **3a** als gelbbrauner kristalliner Feststoff gewonnen (Ausb. 23%). Die Verbindung ist in Benzol, Toluol und THF gut, in Ether und Cyclopentan mäßig und in Pentan sowie Petrolether nicht löslich.



Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3a** zeigt zwei Dubletts bei $\delta = 128.2$ ($\text{P}_Y\text{-Fe}$) und $\delta = -12.7$ ($\text{P}_X\text{-Aryl}$) mit einer Kopplungskonstanten $^1J_{\text{PP}}$ von 113 Hz. Für die beiden Protonen am viergliedrigen Ring wird der AB-Teil eines ABXY-Spektrums bei $\delta_A = 3.17$ und $\delta_B = 3.48$ ($^2J_{\text{AB}} = 10.8$, $J_{\text{AX}} = 5.5$, $J_{\text{AY}} = 2.3$, $J_{\text{BX}} = 1.8$, $J_{\text{BY}} = 6.4$ Hz) gemessen, wobei das Aryl-substituierte Phosphor-Atom als P_X , das metallierte als P_Y bezeichnet ist. Die Ring-Kohlenstoff-Atome werden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Doppeldubletts bei $\delta = 23.0$ ($J_{\text{PC}} = 34.5$, 28.7 Hz) und $\delta = 34.8$ ($J_{\text{PC}} = 38.2$, 16.1 Hz) beobachtet. Die Kohlenstoff-Kerne der chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Cyano-Gruppen geben zu Doppeldubletts bei $\delta = 118.4$ ($J_{\text{PC}} = 19.1$, 5.9 Hz) und $\delta = 120.6$ ($J_{\text{PC}} = 20.7$, 16.6 Hz) Anlaß. Die $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppe gibt sich im IR-Spektrum (Cyclopentan-Lösung) durch zwei intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2008 und 1958 cm^{-1} zu erkennen. Der Peak des Molekül-Ions im Massenspektrum (Cl) bei $m/z = 632$ weist **3a** als 1:1-Addukt von **1** und **2a** aus.

Analog hierzu wurde **1** mit Fumarsäure-dimethylester (**2b**) im Molverhältnis 1:2 zur Umsetzung gebracht. Nach 96stdg. Reaktionszeit kann der Heterocyclus **3b** als orangegelber mikrokristalliner Feststoff in geringer Ausbeute (5%) isoliert werden. Die Ausbeute von **3b** kann durch Variation des Verhältnisses **1:2b** von 1:1 bis 1:10 nicht gesteigert werden. Die Lebensdauer von **3b** in Lösung ist zudem begrenzt. Ein Reaktionsansatz von **1** und **2b** (1:2) zeigt nach 114 h im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kein **3b** mehr.



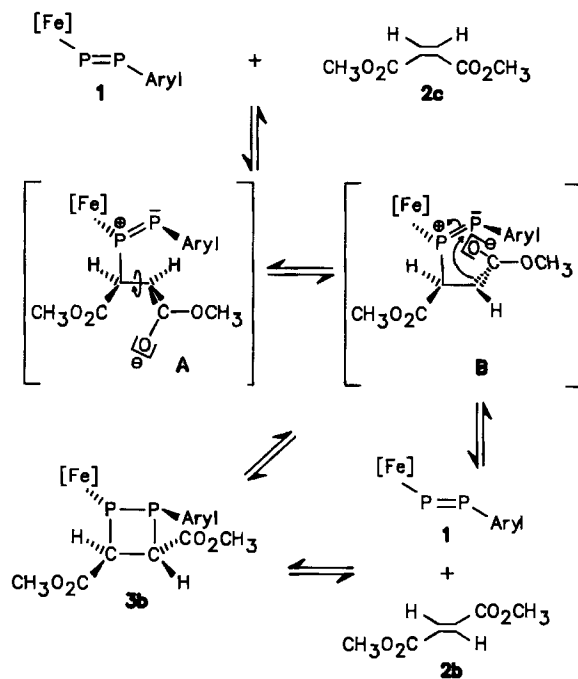
Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3b** zeigt wiederum zwei Dubletts bei $\delta = 124.5$ ($\text{P}_Y\text{-Fe}$) und $\delta = -22.8$ ($\text{P}_X\text{-Aryl}$) mit einer Kopplungskonstanten $^1J_{\text{PP}} = 125.4$ Hz. Ebenso wie bei **3a** wird im ^1H -NMR-Spektrum von **3b** für die

ringständigen Protonen ein ABXY-Spinsystem gefunden [$\delta(\text{H}_A) = 4.13$, $\delta(\text{H}_B) = 4.15$, $^2J_{\text{AB}} = 13.0$, $J_{\text{AX}} = 4.1$, $J_{\text{AY}} = 8.0$, $J_{\text{BX}} = 5.7$, $J_{\text{BY}} = 4.6$ Hz]. Die ^{13}C -Kerne des Vierringes werden bei $\delta = 37.5$ (dd, $J_{\text{PC}} = 35.8$, 27.1 Hz) und $\delta = 49.8$ (t, $J_{\text{PC}} = 15.1$ Hz) beobachtet. Die chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Methylester-Funktionen geben sich durch Singulett bei $\delta(\text{CH}_3) = 50.8$ und 51.2 sowie Doppeldubletts für die Carbonyl-Kohlenstoff-Atome bei $\delta = 172.1$ ($J_{\text{PC}} = 12.8$, 9.5 Hz) und 174.1 ($J_{\text{PC}} = 23.4$, 17.5 Hz) zu erkennen. Dubletts bei $\delta = 216.2$ ($J_{\text{PC}} = 14.8$ Hz) und $\delta = 216.8$ ($J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz) sind den Carbonyl-Liganden am Eisen zuzuordnen.

Längeres Erwärmen (72 h) einer benzolischen Lösung von **1** und Maleinsäure-dimethylester (**2c**) (1:2) bei 75 °C führt ebenfalls zur Bildung von **3b** (3%) neben Fumarsäure-dimethylester (**2b**, 25% bezogen auf eingesetztes **2c**). Nach 96stdg. Reaktionszeit ist mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie kein Produkt mehr nachweisbar. Die Ausbeute an **3b** wird durch Variation der Molverhältnisse von **1:2c** von 1:1 bis 1:10 nicht gesteigert. Die Bildung von Fumarsäure-dimethylester (**2b**) bei der Reaktion von **1** mit Maleinsäure-dimethylester (**2c**) ist nicht auf die Isomerisierung von **2c** in Lösung zurückzuführen, sondern wird durch den Diphosphin-Komplex **1** katalysiert. Zu **3b** isomere Vierringe wurden nicht beobachtet (^{31}P -NMR-Kontrolle).

Da eine konzertierte [2 + 2]-Cycloaddition von **1** und **2** symmetrieverboten ist, erscheint der in Schema 2 dargestellte Zweistufenmechanismus plausibel.

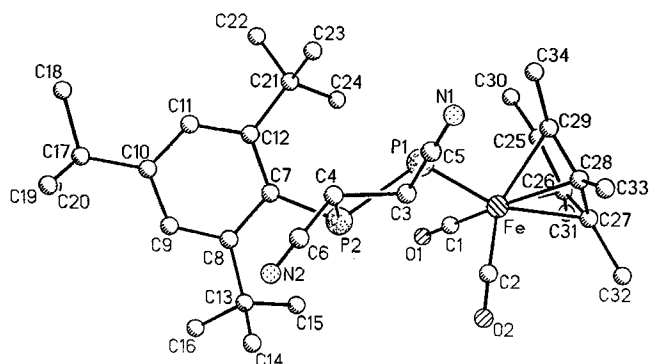
Schema 2



Im zwitterionischen Primäraddukt **A** ist eine Rotation um die C-C-Bindung zu **B** möglich. Dann vollzieht sich der Ringschluß unter Bildung von **3b**. Ringöffnung bzw. reversibler Zerfall von **B** führen zu **1** und dem Fumarsäure-dimethylester (**2b**).

Röntgenstrukturanalyse von **3a**

Zur vollständigen Charakterisierung eines Metall-funktionalisierten 1,2-Diphosphetans wurde von **3a** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1, Tab. 1–3).

Abb. 1. Molekülstruktur von **3a** im Kristall

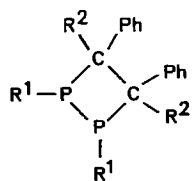
Die Analyse zeigt das Bild eines 1,2-Diphosphetan-Ringes, der mit dem Metall über eine Fe–P-Einfachbindung [2.270(1) Å] verknüpft ist. Dieser Abstand fällt in den Rahmen von Fe–P-Bindungen in niedervalenten Carbonyl-eisen-Verbindungen (2.15–2.39 Å)⁷. Der Ligand ist ein Bein einer verzerrten Pianostuhl-Struktur. Die drei Winkel, die die Liganden mit dem Metall-Zentrum bilden, betragen $P(1)–Fe–C(1) = 89.9(1)^\circ$, $C(1)–Fe–C(2) = 95.1(2)^\circ$ und $P(1)–Fe–C(2) = 91.0(1)^\circ$. Zwei Beine des Pianostuhls werden durch zwei terminale, nahezu lineare, Carbonyl-Gruppen repräsentiert. Der Cyclopentadienyl-Ring ist unsymmetrisch an das Eisen fixiert, wobei die Fe–C-Abstände von 2.099(3) [Fe–C(26)] bis 2.151(3) Å [Fe–C(29)] variieren. Das Metall-Atom liegt dabei 1.731 Å von der Ringmitte entfernt. Der interessanteste Teil der Struktur von **3a** ist die Geometrie des 1,2-Diphosphetan-Bausteins. Der Vierring ist gefaltet [Interplanarwinkel 132.6° , Torsionswinkel $C(4)–C(3)–P(1)–P(2) = -33.0^\circ$, $C(3)–P(1)–P(2)–C(4) = 27.2^\circ$, $P(1)–C(3)–C(4)–P(2) = 38.6^\circ$, $C(3)–C(4)–P(2)–P(1) = -33.2^\circ$], wobei die Substituenten die *all-trans*-Orientierung an den jeweils äquatorialen Ringpositionen einnehmen. Somit ist die Stereochemie der Edukte im Cycloaddukt aufrecht erhalten worden. Die $P(1)–P(2)$ -Bindung [2.249(1) Å] wie auch die exocyclische Bindung $P(2)–C(7)$ [1.849(3) Å] stimmen recht gut mit den Standardwerten für P–P- und P–C-Einfachbindungen (2.22 Å⁸) bzw. 1.85 Å⁹) überein. Demgegenüber sind die endocyclischen P–C-Abstände [1.889(3) und 1.934(3) Å] deutlich aufgeweitet. Möglicherweise ist der längere Abstand [P(1)–C(3)] das Ergebnis der sterischen Abstoßung der CN-Gruppe an C(3) mit dem Cyclopentadienyl-Ring. In den 1,2-Diphosphetanen **4** und **5**

liegen ebenfalls lange endocyclische C–P-Bindungen vor [**4**: 1.918(3), 1.930(3) Å bzw. **5**: 1.931(12)–1.967(12) Å bei P–P-Abständen von 2.204(1) Å (**4**) bzw. 2.221–2.228 Å (**5**)]¹⁰.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (10^3) [Å²] von **3a**

	x	y	z	U_{eq}
Fe	6221(1)	1452(1)	6433(1)	246(1)*
P(1)	6827(1)	-562(1)	6735(1)	211(2)*
P(2)	7471(1)	67(1)	7700(1)	230(2)*
N(1)	6027(1)	-4221(3)	7240(2)	449(10)*
N(2)	7281(2)	-2568(6)	9414(2)	779(16)*
C(1)	6831(2)	2722(4)	6501(2)	421(11)*
O(1)	7214(1)	3560(3)	6534(2)	683(11)*
C(2)	6050(1)	1657(3)	7390(2)	343(10)*
O(2)	5918(1)	1746(3)	8010(1)	513(9)*
C(3)	6590(1)	-1704(3)	7611(2)	227(8)*
C(4)	7224(1)	-1930(4)	7971(2)	260(8)*
C(5)	6280(1)	-3119(3)	7419(2)	281(8)*
C(6)	7258(1)	-2293(5)	8779(2)	450(12)*
C(7)	8274(1)	-181(3)	7644(1)	219(8)*
C(8)	8584(1)	431(3)	8307(2)	250(8)*
C(9)	9106(1)	-268(3)	8554(1)	238(8)*
C(10)	9360(1)	-1469(3)	8171(2)	251(8)*
C(11)	9103(1)	-1838(3)	7459(2)	284(8)*
C(12)	8577(1)	-1199(3)	7169(1)	242(8)*
C(13)	8395(1)	1870(4)	8773(2)	393(10)*
C(14)	7993(2)	1409(5)	9403(2)	601(15)*
C(15)	8112(2)	3127(5)	8258(3)	615(15)*
C(16)	8942(2)	2627(5)	9168(3)	741(17)*
C(17)	9917(1)	-2282(4)	8500(2)	357(10)*
C(18A)	10097(5)	-1736(12)	9217(6)	761(27):
C(19A)	9617(5)	-3982(13)	8680(6)	847(30):
C(20A)	10308(3)	-2663(10)	7914(4)	521(18):
C(18)	10171(3)	-3533(9)	7991(4)	440(16)
C(19)	9822(2)	-3040(7)	9254(3)	237(11)
C(20)	10433(2)	-997(7)	8676(3)	237(11)
C(21)	8378(1)	-1593(4)	6334(2)	315(9)*
C(22)	8912(2)	-2029(5)	5871(2)	513(13)*
C(23)	7965(1)	-2992(4)	6286(2)	343(9)*
C(24)	8116(1)	-157(4)	5927(2)	378(10)*
C(25)	6113(1)	1356(3)	5235(2)	284(9)*
C(26)	5821(1)	2692(3)	5520(2)	339(9)*
C(27)	5388(1)	2202(3)	6013(2)	284(8)*
C(28)	5406(1)	535(3)	6029(2)	244(8)*
C(29)	5838(1)	40(3)	5532(2)	227(8)*
C(30)	6583(2)	1341(5)	4668(2)	468(12)*
C(31)	5932(2)	4345(4)	5303(2)	554(14)*
C(32)	4969(2)	3217(4)	6423(2)	425(11)*
C(33)	4994(1)	-493(4)	6429(2)	344(9)*
C(34)	5957(1)	-1596(3)	5329(2)	323(9)*

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. – : Fehlgeordnete Atome mit Besetzungsfaktor 0.5.



4: $R^1 = iPr$; $R^2 = Me_3SiO$

5: $R^1 = CH_2Ph$; $R^2 = Me_3SiO$

Aufgrund sterischer Spannung sind die Abstände $C(7)–C(8)$ [1.433(4) Å] und $C(7)–C(12)$ [1.421(4) Å] ge-

genüber den anderen endocyclischen C–C-Bindungen im Aryl-Substituenten [Mittelwert 1.387(4) Å] signifikant verlängert. Die Aufweitung der exocyclischen Winkel zu den *ortho*-ständigen *tert*-Butyl-Gruppen C(7)–C(8)–C(13) [125.7(2)°] und C(7)–C(12)–C(21) [124.6(2)°] wird ebenfalls als Folge nichtbindender Wechselwirkungen gewertet.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **3a**

Fe–P(1)	2.270 (1)	Fe–C(1)	1.771 (3)
Fe–C(2)	1.760 (3)	Fe–C(25)	2.112 (3)
Fe–C(26)	2.099 (3)	Fe–C(27)	2.102 (3)
Fe–C(28)	2.108 (3)	Fe–C(29)	2.151 (3)
P(1)–P(2)	2.249 (1)	P(1)–C(3)	1.934 (3)
P(2)–C(4)	1.889 (3)	P(2)–C(7)	1.849 (3)
N(1)–C(5)	1.150 (4)	N(2)–C(6)	1.141 (5)
C(1)–O(1)	1.133 (4)	C(2)–O(2)	1.152 (4)
C(3)–C(4)	1.557 (4)	C(3)–C(5)	1.446 (4)
C(4)–C(6)	1.454 (4)	C(7)–C(8)	1.433 (4)
C(7)–C(12)	1.421 (4)	C(8)–C(9)	1.383 (4)
C(8)–C(13)	1.566 (4)	C(9)–C(10)	1.384 (4)
C(10)–C(11)	1.390 (4)	C(10)–C(17)	1.536 (4)
C(11)–C(12)	1.392 (4)	C(12)–C(21)	1.552 (4)
Cp*–Fe	1.731		

Cp* bezeichnet die Mitte des Fünfringes.

Die endocyclischen Bindungswinkel an den P-Atomen in **3a** [P(2)–P(1)–C(3) = 73.8°, P(1)–P(2)–C(4) = 77.1(1)°] sind deutlich spitzer als jene an den C-Atomen [P(1)–C(3)–C(4) = 95.5(2)°, P(2)–C(4)–C(3) = 93.7(2)°]. Diese Situation ist gut vergleichbar mit den entsprechenden Winkeln in **4** [an den P-Atomen: 77.2(2) und 76.9(2)°, an den C-Atomen: 94.2(3) und 93.9(3)°] wie auch in **5** [an den P-Atomen: 75.9(3) bis 77.5(3)°, an den C-Atomen: 92.9(8) bis 94.1(6)°].

Schlußbemerkung

Die vorliegende Arbeit beschreibt mit der [2 + 2]-Cycloaddition von Diphosphenyl-Komplexen an elektronenarme Olefine nicht nur einen neuartigen Reaktionstyp dieser P=P-Systeme, sondern darüber hinaus einen alternativen Zugang zu 1,2-Diphosphetan-Derivaten. Bisherige Synthesen dieser Substanzklasse basieren auf der [2 + 2]-Kopf-Kopf-Dimerisierung geeignet substituierter Phosphaalkene^{10,11}.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom *Fonds der Chemischen Industrie* (Frankfurt/M) und der Firma *BASF AG* (Ludwigshafen) unterstützt.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel [°] von **3a**

P(1)–Fe–C(1)	89.9(1)	P(1)–Fe–C(2)	91.0(1)
C(1)–Fe–C(2)	95.1(2)	Fe–P(1)–P(2)	110.7(1)
Fe–P(1)–C(3)	112.8(1)	P(2)–P(1)–C(3)	73.8(1)
P(1)–P(2)–C(4)	77.1(1)	P(1)–P(2)–C(7)	122.5(1)
C(4)–P(2)–C(7)	102.6(1)	Fe–C(1)–O(1)	178.4(3)
Fe–C(2)–O(2)	177.1(3)	P(1)–C(3)–C(4)	95.5(2)
P(1)–C(3)–C(5)	113.7(2)	C(4)–C(3)–C(5)	114.8(2)
P(2)–C(4)–C(3)	93.7(2)	P(2)–C(4)–C(6)	116.4(2)
C(3)–C(4)–C(6)	115.1(2)	N(1)–C(5)–C(3)	177.4(3)
N(2)–C(6)–C(4)	179.4(4)	P(2)–C(7)–C(8)	110.9(2)
P(2)–C(7)–C(12)	128.2(2)	C(8)–C(7)–C(12)	118.4(2)
C(7)–C(8)–C(9)	118.1(2)	C(7)–C(8)–C(13)	125.7(2)
C(9)–C(8)–C(13)	116.2(2)	C(8)–C(9)–C(10)	123.5(2)
C(9)–C(10)–C(11)	116.5(2)	C(9)–C(10)–C(17)	121.3(2)
C(11)–C(10)–C(17)	122.1(3)	C(10)–C(11)–C(12)	123.3(3)
C(7)–C(12)–C(11)	118.0(2)	C(7)–C(12)–C(21)	124.6(2)
C(11)–C(12)–C(21)	117.4(2)	Cp*–Fe–P(1)	121.4
Cp*–Fe–C(1)	124.6	Cp*–Fe–C(2)	125.2
C(3)–P(1)–P(2)–C(4)	27.2	C(3)–P(1)–P(2)–C(7)	124.1
C(4)–C(3)–P(1)–P(2)	-33.0	C(5)–C(3)–P(1)–P(2)	-153.1
C(3)–C(4)–P(2)–P(1)	-33.2	C(3)–C(4)–P(2)–C(7)	-154.0
C(6)–C(4)–P(2)–P(1)	-153.6	C(6)–C(4)–P(2)–C(7)	85.5
P(1)–C(3)–C(4)–P(2)	38.6	P(1)–C(3)–C(4)–C(6)	160.1
C(5)–C(3)–C(4)–P(2)	157.9	C(5)–C(3)–C(4)–C(6)	-80.6

Cp* bezeichnet die Mitte des Fünfringes.

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter N₂-Schutzgas in N₂-gesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln. (η^5 -C₅Me₅)(CO)₂Fe–P=P–Aryl (**1**) wurde nach Literaturvorschrift erhalten¹²), während Fumarsäuredinitril (**2a**), Fumarsäure-dimethylester (**2b**) und Maleinsäure-dimethylester (**2c**) gekauft wurden (Aldrich). – IR: Perkin-Elmer 597. – ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR: Varian XL 200. – MS: Varian MAT 312.

Umsetzung von 1 mit Fumarsäuredinitril (2a) zu 3a: Zu der Lösung von 1.12 g (2.00 mmol) **1** in 20 ml Benzol gibt man bei 20°C 0.16 g (2.0 mmol) frisch sublimiertes Fumarsäuredinitril (**2a**) und erwärmt auf ca. 70°C. Nach 48 h werden weitere 0.16 g (2.0 mmol) **2a** zugegeben, und es wird erneut 48 h bei 70°C gerührt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemp. entfernt man alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. und nimmt den öligen, dunkelbraunen Reaktionsrückstand in ca. 20 ml Pentan auf. Von Ungelöstem wird abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit 2 × 5 ml Pentan, dann

mit 5 ml Ether gewaschen, um nicht umgesetztes **1** zu entfernen. Danach setzt man die Extraktion mit Ether bis zur Farblosigkeit des Extraktes fort. Einengen des Extraktes auf ca. 30 ml und Kristallisieren bei -28°C liefert 0.29 g (23%) gelbbraunes mikrokristallines **3a**. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2236\text{ cm}^{-1}$ s, 2229 s [$\nu(\text{CN})$], 2004 sst, 1979 s, 1953 sst, 1929 s, 1911 s [$\nu(\text{CO})$], 1588 s [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1129 br. st, 1033 br. s, 969 br. s, 879 s, 762 s, 693 s, 632 s, 619 m, 585 m, 574 s, 507 s. — IR (Cyclopentan): $\tilde{\nu} = 2008\text{ cm}^{-1}$ sst, 1958 sst [$\nu(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.27$ (s, 9H, *p*-tBu), 1.32 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 1.66 (s, 18H, *o*-tBu), 3.17 und 3.48 (ABXY-Spinsystem, $J_{\text{AB}} = 10.8$, $J_{\text{AX}} = 5.5$, $J_{\text{AY}} = 2.3$, $J_{\text{BX}} = 1.8$, $J_{\text{BY}} = 4.6$ Hz, C_2H_2 -Ring), 7.49 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.2$ Hz, 2H, *m*-Aryl-H). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 9.3$ [d, $J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 23.0 [dd, $J_{\text{PC}} = 34.5$, 28.7 Hz, C(3) oder C(4)], 31.2 [s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.5 [t, $J_{\text{PC}} = 7.8$ Hz, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.8 [dd, $J_{\text{PC}} = 38.2$, 16.1 Hz, C(4) oder C(3)], 34.9 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.1 [s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 97.4 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 118.4 (dd, $J_{\text{PC}} = 19.1$, 5.9 Hz, CN), 120.6 (dd, $J_{\text{PC}} = 20.7$, 16.6 Hz, CN), 123.3 (d, $J_{\text{PC}} = 3.6$ Hz, *m*-Aryl-C), 136.3 (dd, $J_{\text{PC}} = 84.4$, 10.1 Hz, *i*-Aryl-C), 151.2 (s, *p*-Aryl-C), 157.4 (s, *o*-Aryl-C), 157.6 (s, *o*-Aryl-C) oder 157.7 (d, $J_{\text{PC}} = 9.1$ Hz, *o*-Aryl-C), 215.0 (d, $J_{\text{PC}} = 11.8$ Hz, FeCO), 216.2 (dd, $J_{\text{PC}} = 5.9$, 2.1 Hz, FeCO). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 128.2$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 113.0$ Hz, PFe), -12.7 (d, $^1J_{\text{PP}} = 113.0$ Hz, P-Aryl). — MS (CI): $m/z = 632$ [M^+], 554 [1^+], 497 [$1^+ - 2\text{CO}$].

$\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{FeN}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (632.6) Ber. C 64.56 H 7.33 Fe 8.83 N 4.43
Gef. C 64.48 H 6.87 Fe 8.98 N 4.54

Umsetzung von 1 mit Fumarsäure-dimethylester (2b) zu 3b: Zu der Lösung von 1.120 g (2.00 mmol) **1** in 20 ml Benzol werden bei Raumtemp. 0.288 g (2.00 mmol) fester Fumarsäure-dimethylester (**2b**) gegeben. Hierauf erwärmt man das Gemisch auf ca. 70°C . Nach 48 h fügt man zu der Reaktionslösung weitere 0.288 g (2.00 mmol) **2b** hinzu. Nach insgesamt 96stdg. Reaktionszeit wird abgekühlt und zur Trockene eingengt. Man nimmt den dunkelbraunen Reaktionsrückstand in ca. 25 ml Pentan auf und filtriert. Der Filterkuchen wird mit 2×5 ml Pentan gewaschen und anschließend mit Ether bis zur Farblosigkeit extrahiert. Einengen des Extraktes und fraktionierendes Kristallisieren bei -28°C führen zu kristallinen Gemischen aus **2b** und **3b**. Sublimation der vereinigten Fraktionen bei 40°C und 10^{-3} Torr liefern 0.070 g (5%) braungelbes mikrokristallines **3b**. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1985\text{ cm}^{-1}$ sst, 1940 sst [$\nu(\text{FeCO})$], 1731 st, 1719 sst [$\nu(\text{CO})_{\text{Ester}}$], 1587 s [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1284 s, 1173 s, 620 br. s, 586 s, 580 s. — IR (Cyclopentan): $\tilde{\nu} = 2003$ st, 1953 st [$\nu(\text{FeCO})$], 1755 sh, 1752 m [$\nu(\text{CO})_{\text{Ester}}$]. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1.33 (s, 9H, *p*-tBu), 1.50 [d, $J_{\text{PH}} = 0.4$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 1.82 (s, 18H, *o*-tBu), 3.19 (s, 3H, CO_2CH_3), 3.28 (s, 3H, CO_2CH_3), 4.13 und 4.15 (ABXY-Spinsystem, $J_{\text{AB}} = 13.0$, $J_{\text{AX}} = 4.1$, $J_{\text{AY}} = 8.0$, $J_{\text{BX}} = 5.7$, $J_{\text{BY}} = 4.6$ Hz, C_2H_2 -Ring), 7.51 (d, $J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz, 2H, *m*-Aryl-H). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 9.2$ [d, $J_{\text{PC}} = 6.3$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 31.4 [s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.6 [d, $J_{\text{PC}} = 8.8$ Hz, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.5 [dd, $J_{\text{PC}} = 35.8$, 27.1 Hz, C(4) oder C(3)], 39.0 [s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 39.1 [s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 49.8 [t, $J_{\text{PC}} = 15.1$ Hz, C(3) oder C(4)], 50.8 (s, CO_2CH_3), 51.2 (s, CO_2CH_3), 96.7 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 122.3 (s, *m*-Aryl-C), 122.4 (s, *m*-Aryl-C), 150.4 (s, *p*-Aryl-C), 158.0 (d, $J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz, *o*-Aryl-C) oder 157.8 (s, *o*-Aryl-C), 158.0 (s, *o*-Aryl-C), 172.1 (dd, $J_{\text{PC}} = 12.8$, 9.5 Hz, CO_2CH_3), 174.1 (dd, $J_{\text{PC}} = 23.4$, 17.5 Hz, CO_2CH_3), 216.2 (d, $J_{\text{PC}} = 14.8$ Hz, FeCO), 216.8 (d, $J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz, FeCO). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 124.5$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 125.4$ Hz, PFe), -22.8 (d, $^1J_{\text{PP}} = 125.4$ Hz, P-Aryl). — MS (EI): $m/z = 697$ [$\text{M}^+ - \text{H}$], 641 [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 554 [1^+], 497 [$1^+ - \text{C}_4\text{H}_9$].

$\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{FeO}_6\text{P}_2$ (698.6) Ber. C 61.89 H 7.50 Fe 7.99
Gef. C 61.28 H 7.57 Fe 7.49

Umsetzung von 1 mit Maleinsäure-dimethylester (2c): Zu der Lösung von 1.120 g (2.00 mmol) **1** in 20 ml Benzol tropft man bei

20°C 0.576 g (4.00 mmol) Maleinsäure-dimethylester (**2c**), gelöst in 5 ml Benzol. Danach wird 72 h bei ca. 75°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. entfernt man alle flüchtigen Bestandteile i. Vak., nimmt den öligen, braunen Rückstand in 25 ml Petrolether auf und filtriert. Der Filterkuchen wird bis zur Farblosigkeit des Extraktes mit Petrolether extrahiert, um nicht umgesetztes **1**, **2c** sowie zu **2b** isomerisiertes **2c** zu entfernen. Nach Konzentrieren des Extraktes und fraktionierender Kristallisation bei -28°C konnten 0.560 g (1.00 mmol) **1** und 0.110 g (0.76 mmol) **2b** isoliert werden. Der Filterkuchen wird mit Ether bis zur Farblosigkeit extrahiert, die braune Extraktionslösung auf ca. 25 ml eingengt und bei -28°C kristallisiert. Eine erste Fraktion liefert 0.045 g (0.31 mmol) **2b**. Die weiteren Fraktionen bestanden aus Gemischen von **3b** und **2b**. Durch Sublimation (40°C , 10^{-3} Torr) konnte überschüssiges **2b** entfernt werden; Ausb. 0.040 g (3%) **3b**.

Röntgenstrukturanalyse von 3a¹³: Ein Kristall der ungefähren Dimensionen von $0.29 \times 0.26 \times 0.17$ mm, eingeschmolzen in eine Lindemann-Kapillare, wurde auf einem Nicolet-R3/mV-Röntgenvierkreisdiffraktometer mit Mo- K_{α} -Strahlung (Graphit-Monochromator) bei 120 K vermessen. Die Zelldimensionen, verfeinert aus den Diffraktometerwinkeln von 50 zentrierten Reflexen ($20^{\circ} \leq 2\Theta \leq 25^{\circ}$) ergaben bei monokliner Symmetrie $a = 22.786(2)$, $b = 8.665(1)$, $c = 17.606(2)$ Å, $\beta = 93.21(1)^{\circ}$, $V = 3470.8(5)$ Å³, $Z = 4$, $\mu = 0.55\text{ mm}^{-1}$, $d_{\text{ber.}} = 1.210\text{ g/cm}^3$, Raumgruppe $P2_1/c$. Die ω -Scan-Datensammlung ($2\Theta_{\text{max}} = 55^{\circ}$) erbrachte 6153 unabhängige Intensitäten, von denen 5054 als beobachtet behandelt wurden [$F_o \geq 4\sigma(F)$]. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden, die Strukturverfeinerung in der vollen Matrix (416 Parameter) mit SHELXTL-Plus (Version 3.4, 1988), wobei die Wasserstoff-Atomlagen als starre Gruppen mit freien, isotropen Temperaturparametern, die der Methyl-Gruppen als „reitende Gruppen“ (C–H 0.96 Å, H–C–H-Winkel 109.5°) mit jeweils zusammengefaßten isotropen Temperaturfaktoren verfeinert wurden. Die *tert*-Butyl-Gruppe an C(10) ist mit auf Lücke stehenden Methyl-Gruppen fehlgeordnet, die sich mit halben Besetzungsfaktoren und isotropen Temperaturfaktoren sowie den zugehörigen Wasserstoff-Atomen verfeinern ließen; alle anderen Nichtwasserstoff-Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren; $R = 0.042$, $R_w = 0.055$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.00577 \cdot F_o^2$, maximale Restelektronendichte 0.65 e/Å^3 .

CAS-Registry-Nummern

1: 98088-31-4 / **2a**: 764-42-1 / **2b**: 624-49-7 / **2c**: 624-48-6 / **3a**: 123902-67-0 / **3b**: 123902-68-1

¹⁾ XVII. Mitteilung: L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2091.

²⁾ Röntgenstrukturanalyse.

³⁾ L. Weber, G. Meine, R. Boese, N. Niederprüm, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 715.

⁴⁾ L. Weber, E. Lücke, R. Boese, *Organometallics* **7** (1988) 978.

⁵⁾ L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *Organometallics* **8** (1989) 1718.

⁶⁾ L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *New J. Chem.* **13** (1989) 303.

⁷⁾ ^{7a)} K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiecionek, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **96** (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 739. — ^{7b)} R. Lal De, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 273. — ^{7c)} A. M. Arif, A. H. Cowley, M. Pakulsky, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2553. — ^{7d)} G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich, H. G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **160** (1978) 59. — ^{7e)} G. D. Williams, G. L. Geoffroy, R. R. Whittle, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 729.

^{8a)} J. C. J. Bart, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25** (1969) 762. —

^{8b)} H. G. von Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* **88** (1988) 243.

⁹⁾ D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, S. 393, Elsevier Scient. Publ. Comp., Amsterdam 1974.

- ¹⁰⁾ G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur* **14** (1983) 267.
- ¹¹⁾ N. Hoa Tran Huy, F. Mathey, *Organometallics* **6** (1987) 207.
- ¹²⁾ L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Organometallics* **6** (1987) 110.
- ¹³⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53990, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[304/89]