

Umlagerungsreaktionen von Metallodiphosphpropenen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)\text{-P}=\text{C}(\text{R})(\text{SiMe}_3)$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}$)[☆]

Lothar Weber^{*a}, Ralf Kirchoff^a und Roland Boese^{b(1)}

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

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen^b,
Universitätsstraße 5–7, D-45141 Essen

Eingegangen am 11. März 1993

Key Words: Diphosphpropenes / CH insertion / Diphosphiranes / Chromium complexes

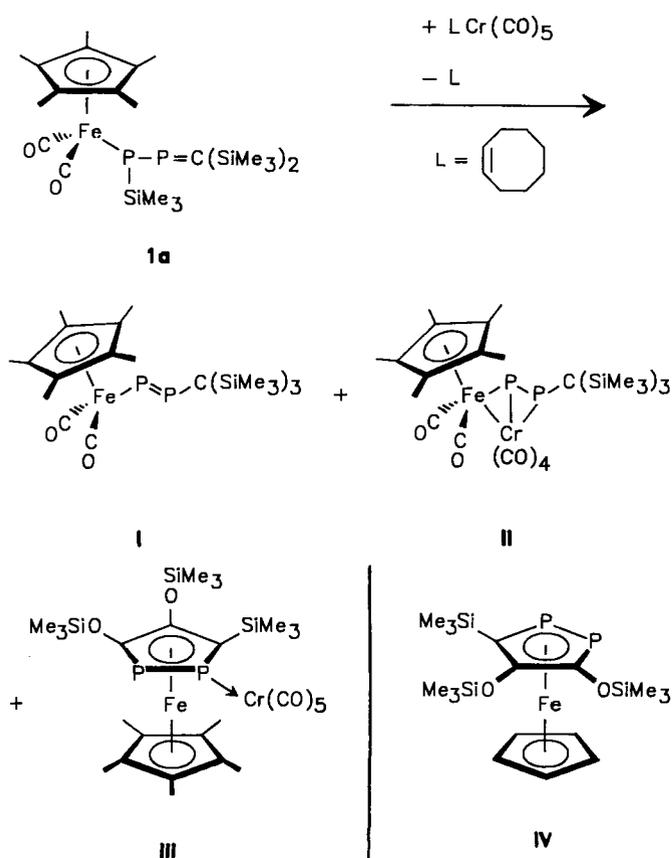
Rearrangements of the Metallodiphosphpropenes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)\text{-P}=\text{C}(\text{R})(\text{SiMe}_3)$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}$)

Heating of a methylcyclohexane solution of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)\text{-P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1a**) gives rise to the insertion of the P=C moiety into the CH bond of a ring methyl group with formation of the chelate complex $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{P}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2$ (**2**) which is converted into the pentacarbonylchromium derivative $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{P}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{P}(\text{SiMe}_3)]\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (**3**). In contrast, a similar

treatment of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)\text{-P}=\text{C}(\text{Ph})(\text{SiMe}_3)$ (**1b**) furnishes the diphosphirane $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-C}(\text{Ph})(\text{SiMe}_3)$ (**5**). By chromatography of its $(\text{CO})_5\text{Cr}$ adduct **6**, the P–Si bond is hydrolyzed to give the (diphosphirane)-chromium complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{H})(\text{SiMe}_3)]\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**8**). The molecular structures of **3** and **8** are determined by single-crystal X-ray analysis.

Metallo-1,2-diphosphpropene $\text{L}_n\text{M}(\text{R}')\text{P}=\text{P}=\text{CR}^2\text{R}^3$ sind polyfunktionelle Moleküle mit mehreren reaktiven Zentren, an denen chemische Umsetzungen durchführbar sind.

Schema 1



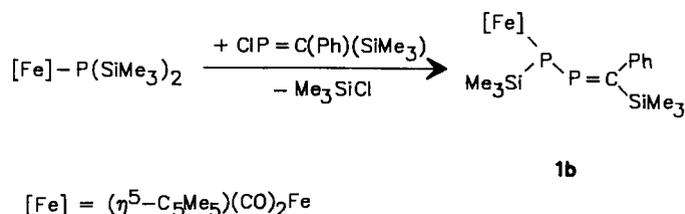
Wir berichteten kürzlich über die metallinduzierte Umlagerung des Metallo-1,2-diphosphpropens **1a** zu dem Metallodiphosphphen **I**, dem $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Komplex **II** und dem 1,2-Diphosphferrocen **III**^[2]. Nahezu gleichzeitig beschrieben Niecke et al. die Synthese des Metallo-1,2-diphosphpropens $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)\text{-P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, das bei Erwärmung auf $+60^\circ\text{C}$ zu dem Sandwichkomplex **IV** umlagert^[3].

Wir wollten nun prüfen, ob auch die von uns erhaltenen Metallo-1,2-diphosphpropene $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)\text{-P}=\text{C}(\text{R})(\text{SiMe}_3)$ (**1a**: $\text{R} = \text{SiMe}_3$; **1b**: $\text{R} = \text{Ph}$) bei thermischer Belastung zu 1,2-Diphosphferrocenen umlagern. Teile dieser Arbeit sind Gegenstand einer Kurzmitteilung^[4].

Ergebnisse

Das Metallo-1,2-diphosphpropen **1b** entsteht als schwarzes Pulver bei der Reaktion äquimolarer Mengen an $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[5] und $\text{ClP}=\text{C}(\text{Ph})(\text{SiMe}_3)$ ^[6].

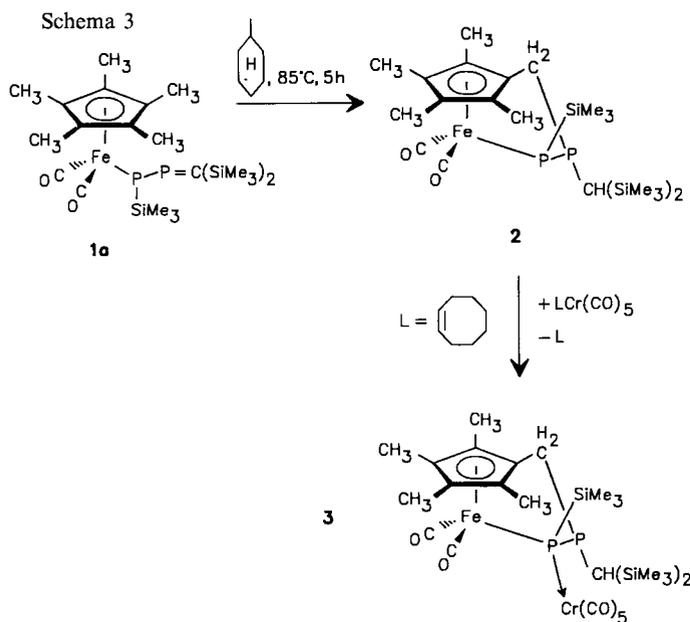
Schema 2



Die Konstitution von **1b** wird durch die für 1,2-Diphosphpropene typischen^[7] NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten ($\delta^{31}\text{P} = -82.2 \text{ d}, 387.2 \text{ d}; {}^1J_{\text{PP}} = 265.8 \text{ Hz}$ bzw. $\delta^{13}\text{C} = 210.3 \text{ dd}; {}^1J_{\text{PC}} = 91.5, 3.6 \text{ Hz}$) bewiesen.

Von **1b** wird nur eines der beiden *E/Z*-Isomeren gebildet. Die ^{13}C -Kerne der Trimethylsilylgruppen am Methylenkohlenstoff werden als Dublett registriert ($\delta = 0.87$, $^3J_{\text{PC}} = 9.9$ Hz). In **1a** wird für die *E*- SiMe_3 -Gruppe ebenfalls ein Dublett ($\delta = 3.4$, $^3J_{\text{PC}} = 14.7$ Hz) gemessen, während der *Z*- SiMe_3 -Rest zu einem Doppeldublett ($\delta = 5.1$, $^3J_{\text{PC}} = 8.8$, $^4J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz) Anlaß gibt. Dies legt die Vermutung nahe, daß **1b** in der sterisch weniger belasteten *E*-Konfiguration auftritt.

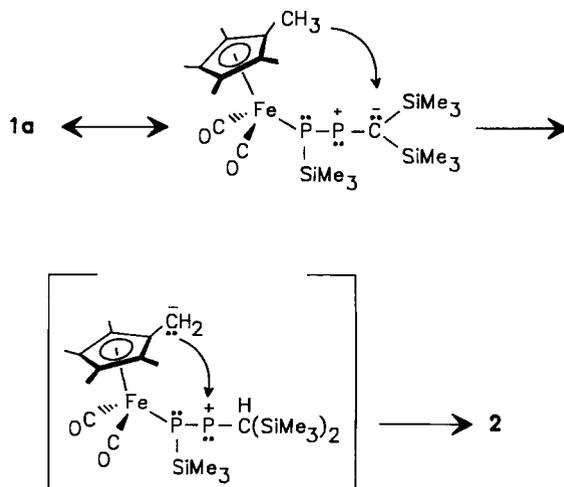
Erwärmung einer Methylcyclohexanlösung von **1a** auf 85°C führt innerhalb von 5 h zu vollständigem Verschwinden der ^{31}P -NMR-Resonanzen von **1a** sowie zur Ausbildung zweier Dubletts bei $\delta = -83.4$ und 23.3 ($^1J_{\text{PP}} = 171$ Hz), die wir der zu **1a** isomeren Verbindung **2** zuordnen. Das Entstehen eines zu **IV** analogen Diphosphaferrocens wird nicht beobachtet. **2** fällt als tiefbraunes zähes Öl an, das weder gereinigt noch kristallisiert werden konnte. Daher wurde die Verbindung in situ durch Reaktion mit $[(Z)\text{-Cycloocten}]\text{Cr}(\text{CO})_5$ ^[8] in den orangegelben Chromkomplex **3** übergeführt.



Die Fixierung von **2** über das $\text{P}(\text{SiMe}_3)$ -Zentrum an die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe wird von einer Tieffeldverschiebung $\Delta\delta = 20.8$ für das Donorzentrum begleitet. Der Disilylmethyl-substituierte ^{31}P -Kern wird um 25.7 ppm entschirmt. Die $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplung nimmt dabei um 63 Hz zu, was eine Erhöhung des s-Anteils an der P–P-Bindung im Chromderivat **3** nahelegt. Im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum wird die Tieffeldresonanz als Doppeldublett registriert. Den Wert von 25 Hz ordnen wir einer $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung zum Methinwasserstoffatom der Disilylmethylgruppe zu. Die ^{31}P -NMR-Daten lassen auf das Vorliegen einer Diphosphan-Einheit in **3** schließen. Vier Signale im ^1H -NMR-Spektrum für die Methylgruppen des η^5 -gebundenen Ringes, ein Multiplett bei $\delta = 3.25$, welches zwei Wasserstoffatome repräsentiert, und die Abwesenheit der P=C-Einheit deuten an, daß einer der fünf Ringmethylsubstituenten mit dem P=C-

Baustein des Moleküls **1a** reagiert hat. Der Lage der νCO -Schwingungen im IR-Spektrum von **3** ist zu entnehmen, daß das $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment an ein starkes Donorzentrum geknüpft ist. Als solches kommt am ehesten das metallierte Phosphoratom in Frage.

Schema 4

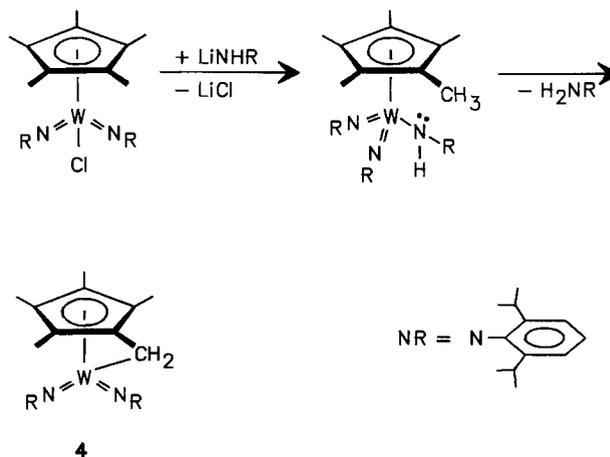


Die Bildung von **2** kann formal als Insertion der P=C-Gruppe in die CH-Bindung eines der Methylsubstituenten am C_5Me_5 -Ring verstanden werden. Ein solcher Insertionsprozeß wäre neu in der Chemie der Phosphaalkene. Demgegenüber sind Insertionsreaktionen von Phosphenium-Ionen^[9], Phosphinidenliganden^[10], Dioxo- λ^5 -phosphoranen^[11] und Dithioxo- λ^5 -phosphoranen^[12] in aliphatische CH-Bindungen wohldokumentiert.

Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß eine Ringmethylgruppe von dem negativ polarisierten und damit basischen Methylenkohlenstoff deprotoniert wird und das entstehende Zwitterion rasch zum Endprodukt reagiert (Schema 4).

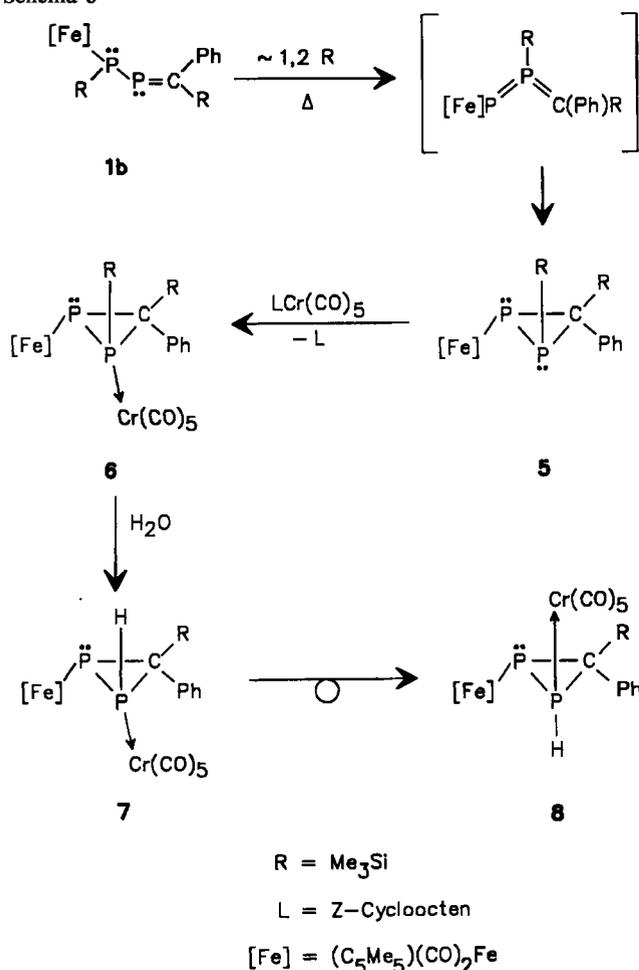
Die Deprotonierung eines C_5Me_5 -Liganden durch einen basischen Coliganden hätte eine Parallele in der Bildung von **4**^[13] (Schema 5).

Schema 5



Völlig anders verläuft dagegen die Thermolyse von **1b** (Schema 6). Erwärmung einer Methylcyclohexan-Lösung auf 80 °C führt innerhalb von 24 h zum Verschwinden der ^{31}P -NMR-Signale von **1b** und zur Ausbildung zweier Dubletts im für Diphosphirane typischen Hochfeldbereich ($\delta^{31}\text{P} = -226.0$ d, 4.4 d; $^1J_{\text{PP}} = 156.4$ Hz), die die Entstehung des zu **1b** isomeren Diphosphirans **5** anzeigen. **5** wurde durch Umsetzung mit (Cycloocten)Cr(CO) $_5$ in den Komplex **6** umgewandelt.

Schema 6



Die Adduktbildung **5** \rightarrow **6** wird von einer Tieffeldverschiebung $\Delta\delta = 83.3$ für das Donorzentrum und einer deutlich geringeren Entschirmung ($\Delta\delta = 15.5$) für das metallierte ^{31}P -Atom begleitet. Aufgrund höherer s-Anteile in der P–P-Bindung von **6** wächst die Kopplungskonstante hierbei um 63.2 Hz. Aus der Lage der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der Cr(CO) $_5$ -Gruppen in **3** (2045, 1911, 1891 cm^{-1}) und **6** (2056, 1949, 1929 cm^{-1}) läßt sich abschätzen, daß der Diphosphiran-Ring **5** gegenüber dem Cr(CO) $_5$ -Fragment ein schwächerer Donor ist als der Chelatligand in **2**. Dies ist verständlich, da sich die Donorzentren in beiden Systemen unterscheiden [P(Fe) in **3** und P(SiMe $_3$) in **6**].

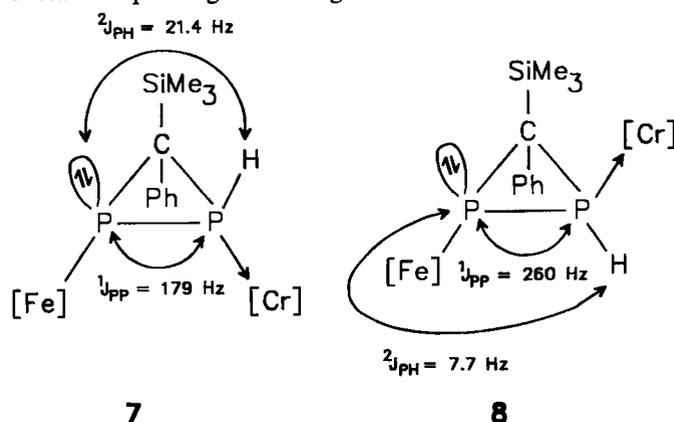
Die relative Orientierung der Substituenten in **5** und **6** konnte den hier vorliegenden Daten nicht mit letzter Sicherheit entnommen werden. Kristallzuchtversuche mit **6**

fürten zu kleinen Nadeln, die für eine Röntgenstrukturanalyse unbrauchbar waren. **6** wurde daher in sein PH-Derivat übergeführt. Zunächst wurde hierzu die etherische Lösung von **6** über eine 4 cm dicke Schicht von Aluminiumoxid der Aktivitäts-Stufe III filtriert. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Filtrats zeigt ein Doppeldublett bei $\delta = -24.0$ für das Eisen-substituierte P-Atom mit den Kopplungskonstanten $^1J_{\text{PP}} = 179$ und $^2J_{\text{PH}} = 21.4$ Hz. Der PH-substituierte ^{31}P -Kern gibt Anlaß zu einem Doppeldublett bei $\delta = -138.2$ ($^1J_{\text{PP}} = 179$; $^1J_{\text{PH}} = 304.6$ Hz). Dieses Diphosphiran **7** läßt sich nicht isolieren, sondern isomerisiert binnen 3 Tagen vollständig zu **8**. Im Wasserstoff-gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum von **8** wird das Eisen-substituierte P-Atom als Doppeldublett bei $\delta = -22.0$ ($^1J_{\text{PP}} = 260$; $^2J_{\text{PH}} = 3.0$ Hz) registriert. Das Doppeldublett bei $\delta = 120.5$ ($^1J_{\text{PP}} = 260.1$; $^1J_{\text{PH}} = 307.9$ Hz) ist der PH-Funktion zuzuordnen. Diese Verbindung ist stabil und bildet sich ebenfalls bei der Chromatographie von **6** an Al $_2$ O $_3$. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für den phosphorgebundenen Wasserstoff ein Doppeldublett bei $\delta = 3.14$ ($^1J_{\text{PH}} = 307.9$; $^2J_{\text{PH}} = 3.0$ Hz).

Die Stereochemie am P–P-Fragment von **7** und **8** läßt sich aus den NMR-Spektren ableiten. Es ist bekannt, daß die Kopplung eines ^{31}P -Kernes zu einem zweiten Kern dann besonders groß ausfällt, wenn das freie Elektronenpaar am Phosphor zu dem Kopplungspartner gerichtet ist^[14]. Eine koordinative Phosphor-Metallbindung beeinflusst diesen Sachverhalt nicht wesentlich. Da die J_{PP} -Kopplung in **8** (260 Hz) deutlich größer ist als in **7** (179 Hz), müssen die Cr–P-Bindung und das freie Elektronenpaar am Eisen-substituierten Phosphor in **8** auf der gleichen Ringseite, in **7** aber auf verschiedenen Ringseiten angeordnet sein.

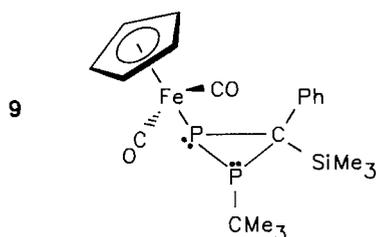
Im Einklang hiermit erfährt das Proton der PH-Funktion in **7** eine größere $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung (21.4 Hz) als in **8** (7.7 Hz). Hieraus folgt zwanglos die *cis*-Stellung beider Metalle in **7** und ihre *trans*-Orientierung in **8**.

Die Hydrolyse der P–Si-Bindung verläuft unter Retention, so daß die Stereochemie von **7** jener von **6** und **5** entspricht. Die Isomerisierung **7** \rightarrow **8** wird möglicherweise durch die gegenseitige Behinderung der beiden sperrigen Metallkomplexfragmente ausgelöst.



Die für Verbindung **5** postulierte Stereochemie entspricht der des Metallodiphosphirans **9**, das von Bruder^[15] aus (*t*Bu)(Cl)P–P=C(Ph)(SiMe $_3$) und NaFe(CO) $_2$ ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) hergestellt wurde. Ein Metallodiphosphpropen wie etwa [η^5 -

$C_5H_5(CO)_2Fe](tBu)P-P=C(Ph)(SiMe_3)$ wurde als Intermediat bei der Bildung von **9** ausgeschlossen^[15].



Das unterschiedliche Thermolyseverhalten von **1a** und **1b** läßt sich möglicherweise auf die geringere Polarisierung der P=C-Funktion durch nur eine Silylgruppe in **1b** zurückführen. Diese reicht offenbar nicht mehr zu einer Umprotonierung gemäß Schema 4 aus.

Die für die Isomerisierung **1b** → **5** plausible Zwischenstufe eines Methylendiphosphens^[16] konnte spektroskopisch nicht nachgewiesen werden (Schema 6).

Röntgenstrukturanalyse von **3**

Die Röntgenstrukturanalyse von **3** zeigt das Bild eines Dicarbylonisen-Komplexes mit einem chelatisierten (η^5 -C, η^1 -P)-3-(tetramethylcyclopentadienyl)-1,2-diphosphopropan-1-yl-Liganden (Abb. 1). Dabei nimmt der fünfgliedrige Metallaheterocyclus, der durch die Atome Fe, P(2), P(1), C(2) und C(1) definiert ist, eine Briefumschlag-Konformation ein. Die Substituenten $CH(SiMe_3)_2$ und $SiMe_3$ besetzen äquatoriale Positionen und sind zu einander *trans*-orientiert. Die Fe–P-Bindung [2.377(2) Å] befindet sich am oberen Ende des Bereiches von 2.12–2.39 Å, der für Fe–P-Abstände in niedervalenten Carbonylisen-Verbindungen gefunden wird^[17]. Die Phosphor-Phosphor-Bindung [2.252(2) Å] und die Phosphor-Kohlenstoff-Kontakte [1.869(5) und 1.870(6) Å] entsprechen den Erwartungen. Das $Cr(CO)_5$ -Fragment ist an das metallierte Phosphoratom P(2) gebunden und nimmt eine axiale Position am fünfgliedrigen Metallaheterocyclus ein. Der Cr–P-Abstand [2.545(2) Å] ist verhältnismäßig lang und entspricht etwa der Summe der Kovalenzradien von $Cr^{(0)}$ (1.48 Å)^[18] und P (1.10 Å)^[19]. Wir nehmen an, daß sich die sterische Spannung im Molekül in den langen Fe–P und Cr–P-Abständen widerspiegelt. Hiermit im Einklang steht, daß die vier am Cr *cis*-ständigen CO-

Liganden regenschirmartig von P2 weggebogen sind. Besonders deutlich kommt dies in den Winkeln Cr–C(22)–O(22) [171.8(5)°], Cr–C(21)–O(21) [173.5(5)°], Cr–C(23)–O(23) [173.8(5)°], P(2)–Cr–C(22) [98.4(2)°] und C(22)–Cr–C(25) [85.3(3)°] zum Ausdruck. In **10** beträgt der Cr–P-Abstand zum Beispiel nur 2.399(2) Å^[20].

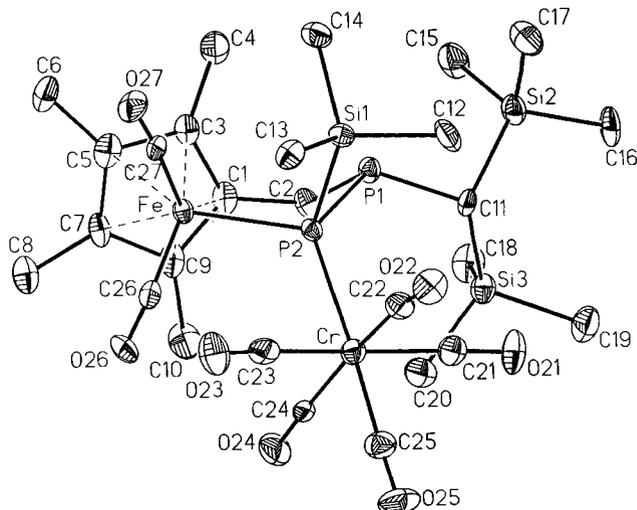


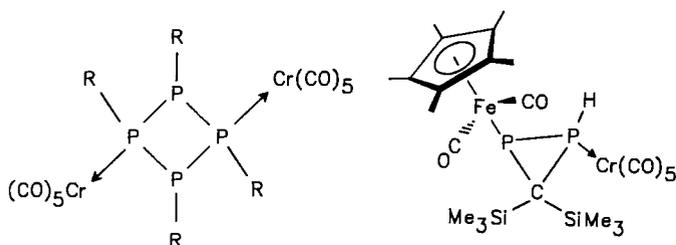
Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr–P(2) 2.545(2), P(1)–P(2) 2.252(2), P(2)–Si(1) 2.278(2), P(1)–C(2) 1.870(6), P(1)–C(11) 1.869(5), C(1)–C(2) 1.495(8), Fe–C(1) 2.116(5), Fe–C(3) 2.111(5), Fe–C(5) 2.110(6), Fe–C(7) 2.124(5), Fe–C(9) 2.102(6), Fe–C(26) 1.779(6), Fe–C(27) 1.777(6); Fe–P(2)–P(1) 97.2(1), Fe–P(2)–Si(1) 108.6(1), Fe–P(2)–Cr 121.9(1), Cr–P(2)–Si(1) 103.4(1), Cr–P(2)–P(1) 128.3(1), P(2)–P(1)–C(2) 99.5(2), P(2)–P(1)–C(11) 103.9(2), C(2)–P(1)–C(11) 103.9(2), P(1)–C(2)–C(1) 109.1(4), C(2)–C(1)–Fe 125.9(4), C(1)–Fe–P(2) 88.6(1), C(21)–Cr–C(24) 170.7(2), C(22)–Cr–C(24) 172.5(2), Cr–C(21)–O(21) 173.5(5), Cr–C(22)–O(22) 171.8(5), Cr–C(23)–O(23) 173.8(5), Cr–C(24)–O(24) 176.2(5), C(22)–Cr–C(25) 85.3(3), P(2)–Cr–C(21) 92.4(2), P(2)–Cr–C(22) 98.4(2), P(2)–Cr–C(23) 91.9(2)

Röntgenstrukturanalyse von **8**

Die Molekülstruktur von **8** im Kristall zeigt ein Diphosphiran, das über das PH-funktionalisierte Phosphoratom als η^1 -Ligand an ein $Cr(CO)_5$ -Fragment gebunden ist (Abb. 2). Dabei besetzten die Metalle verschiedene Seiten des Ringes [Torsionswinkel Cr–P(1)–P(2)–Fe = 123.5°]. Der Phenylsubstituent am Ringkohlenstoffatom ist dem Fe-Atom benachbart, während sich die Me_3Si -Gruppe in *cis*-Position zum $Cr(CO)_5$ -Baustein befindet.

Ansonsten ähnelt die Struktur von **8** jener des Diphosphiran- $Cr(CO)_5$ -Komplexes **11**, der durch die Reaktion von $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2FePH_2$ mit $CIP=C(SiMe_3)_2$ zugänglich ist^[21]. So stimmen die Fe–P- und Cr–P-Bindungen in **8** [2.297(1) bzw. 2.381(3) Å] gut mit den entsprechenden Abständen in **10** überein [2.286(3) bzw. 2.381(3) Å]. Ähnlich verhält es sich mit den P–P-Abständen in beiden Verbindungen [2.178(1) bzw. 2.163(3) Å].

Die beiden P–C-Bindungen in **8** [P(1)–C(1) = 1.845(2) und P(2)–C(1) = 1.909(2) Å] unterscheiden sich geringfügig. Der längere Abstand resultiert vermutlich aus der Abstoßung zwischen dem sperrigen $(C_5Me_5)(CO)_2Fe$ -Substituenten und der Phenylgruppe.



10

11

R = CH_2SiMe_3

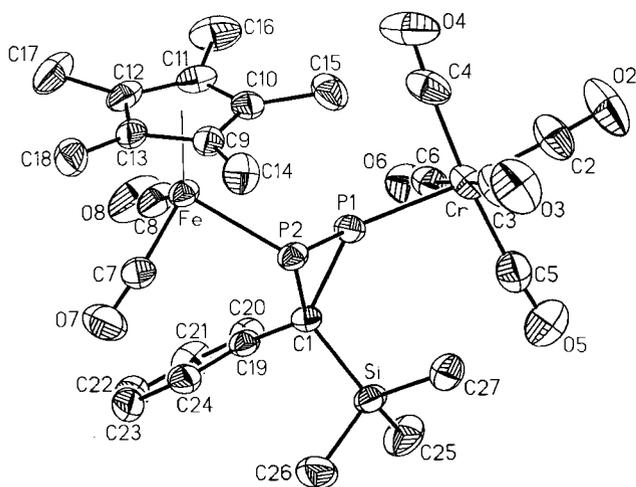


Abb. 2. Molekülstruktur von **8** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe–P(2) 2.297(1), P(1)–P(2) 2.178(1), Cr–P(1) 2.396(1), P(1)–C(1) 1.845(2), P(2)–C(1) 1.909(2), Si–C(1) 1.897(2), C(1)–C(19) 1.499(3), Fe–C(7) 1.750(3), Fe–C(8) 1.758(3), Cr–C(2) 1.849(3), Cr–C(3) 1.910(3), Cr–C(4) 1.889(3), Cr–C(5) 1.886(4), Cr–C(6) 1.897(3); Fe–P(2)–P(1) 111.9(1), Cr–P(1)–P(2) 136.2(1), Cr–P(1)–C(1) 137.9(1), P(2)–P(1)–C(1) 55.9(1), P(1)–C(1)–P(2) 70.9(1), P(1)–C(1)–Si 117.6(1), P(1)–C(1)–C(19) 118.0(2), Fe–P(2)–C(1) 118.9(1), P(2)–C(1)–C(19) 123.3(1), P(2)–Fe–C(7) 91.3(1), P(2)–Fe–C(8) 96.7(1), C(7)–Fe–C(8) 95.5(1)

Die Cr(CO)₅ Gruppe und der Me₃Si-Rest versuchen einander auszuweichen, was an den großen exocyclischen Winkeln Cr–P(1)–C(1) [137.9(1)°] und Cr–P(1)–P(2) [136.2(1)°] ersichtlich ist. Demgegenüber fallen die exocyclischen Winkel an P(2) deutlich geringer aus [Fe–P(2)–P(1) = 111.9(1); Fe–P(2)–C(1) = 118.9(1)°]. Wie in **11** muß dieser Befund mit dem größeren Raumbedarf des Cr(CO)₅-Restes relativ zum ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂Fe-Baustein erklärt werden. Die Ebene, definiert durch die Atome Si, C(1) und C(19), steht nahezu orthogonal zu der Dreiringebene ($\psi = 95.0^\circ$) und unterscheidet sich klar von der Situation in **11** ($\psi = 122.6^\circ$).

Schlußbemerkung

Die Umlagerung geeignet substituierter 1,2-Diphosphpropene stellt eine leistungsfähige Alternative zu den bisher bekannten Diphosphiransynthesen aus Dikaliumdiphosphiden und geminalen Halogeniden^[22,23] sowie zur [1 + 2]-Cycloaddition von Carbenen (z. B. aus Diazoalkanen^[24], Halogenkohlenwasserstoffen^[25] und Schwefelyliden^[26]) an Diphosphene dar.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *BASF AG*, Ludwigshafen, in dankenswerter Weise unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter N₂ in N₂-gesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln. ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂FeP(SiMe₃)₂^[5] ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂FeP(SiMe₃)P=C(SiMe₃)^[2], CIP=C(Ph)(SiMe₃)^[6] und [(Z)-Cycloocten]Cr(CO)₅^[8] wurden nach Literaturangaben hergestellt. – IR: Mattson Polaris (FT-IR)/Atari 1040 ST^F unter Verwendung des Programmpakets POLARIS. – ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR: Bruker AM 300 und Bruker AC 100. – Röntgenstrukturanalysen: Nicolet-

R3m/V-Röntgenvierkreisdiffraktometer, Graphit-monochromatisierte Mo-K_α-Strahlung ($\mu = 0.71069 \text{ \AA}$); SHELXTL-PLUS-Programm, Micro VAX II-Rechner. – Elementaranalysen: Fa. Dornis und Kolbe (Mülheim/Ruhr).

Darstellung von ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂FeP(SiMe₃)P=C(Ph)(SiMe₃) (1b): Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 0.90 g (2.12 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂FeP(SiMe₃)₂ in 30 ml *n*-Pentan wird sehr langsam eine Lösung von 0.49 g (2.12 mmol) CIP=C(Ph)(SiMe₃) in 5 ml Pentan getropft und 3 h bei 20°C nachgerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei 10⁻³ Torr erhält man 1.13 g **1b** als dunkelrotes Öl. Mehrfaches Umkristallisieren aus Pentan liefert ein schwarzes Pulver, Ausb. 0.85 g (74%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2955 \text{ m cm}^{-1}$, 2914 s, 1986 sst [v(CO)], 1937 sst [v(CO)], 1590 s, 1485 s, 1385 m, 1241 st [δ -(SiMe₃)], 1033 s, 935 st. – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.37$ (d, ⁴J_{PH} = 1.3 Hz, 9H, CSiMe₃), 0.54 (dd, ³J_{PH} = 3.6, ⁴J_{PH} = 0.4 Hz, 9H, PSiMe₃), 1.32 (d, ⁴J_{PH} = 0.7 Hz, 15H, C₅Me₅), 7.28 (s, 3H, *m*- und *p*-H-Ph), 7.34 (m, 2H, *o*-H-Ph). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.87$ [d, ³J_{PC} = 9.9 Hz, CSi(CH₃)₃], 3.53 [dd, ²J_{PC} = 10.7, ¹J_{PC} = 3.3 Hz, PSi(CH₃)₃], 9.23 [d, ³J_{PC} = 0.7 Hz, C₅(CH₃)₅], 96.25 [d, ²J_{PC} = 0.8 Hz, C₅(CH₃)₅], 147.19 (m, C-Ph), 210.25 (dd, ¹J_{PC} = 91.5, ²J_{PC} = 3.6 Hz, P=C), 217.74 (d, ²J_{PC} = 1.1 Hz, FeCO), 217.98 (d, ²J_{PC} = 1.1 Hz, FeCO). – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 387.2$ (d, ¹J_{PP} = 265.8 Hz, P=C), –82.2 (d, ¹J_{PP} = 265.8 Hz, FeP). – MS (EI), *m/z*: 544 [M⁺], 529 [M⁺ – CH₃], 516 [M⁺ – CO], 488 [M⁺ – 2 CO], 415 [M⁺ – 2 CO – SiMe₃], 342 [M⁺ – 2 CO – 2 SiMe₃]. – C₂₅H₃₈FeO₂P₂Si₂ (544.5): ber. C 55.14, H 7.03, Fe 10.26; gef. C 55.26, H 7.12, Fe 10.18.

Darstellung von ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ CH₂PCH(SiMe₃)₂P(SiMe₃)[Cr(CO)₅]/Fe(CO)₂ (3): Die Lösung von 1.20 g (2.22 mmol) **1a** in 30 ml Methylcyclohexan wird 5 h bei 85°C gerührt und der Ablauf der Reaktion ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Zwei Dubletts bei $\delta = 23.3$ und -83.4 (¹J_{PP} = 171 Hz) werden der Verbindung **2** zugeordnet. Man setzt der Reaktionslösung bei 20°C festes [(Z)-Cycloocten]Cr(CO)₅ (0.91 g, 3.00 mmol) zu und rührt weiter 15 min. Flüchtige Bestandteile werden i. Vak. entfernt, der orangefarbene Rückstand wird in 20 ml Pentan aufgenommen, abfiltriert und gewaschen (3 × mit je 30 ml *n*-Pentan und 2 × mit 20 ml Ether). Kristallisieren aus Toluol liefert 0.96 g (59%) reines orangefelbes **3**. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2045 \text{ sst cm}^{-1}$ [v(CO)], 2007 sst [vFe(CO)], 1957 sst [vCr(CO)], 1911 sst [vCr(CO)], 1891 sst [vCr(CO)], 1254 (m [δ (SiMe₃)], 858 st, 838 st [δ (SiMe₃)], 673 st, 654 st. – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.19$ (d, ⁴J_{PH} = 1.2 Hz, 9H, CSiMe₃), 0.38 (s, 9H, CSiMe₃), 0.72 (d, ³J_{PH} = 3.7 Hz, 9H, PSiMe₃), 1.07 (s, 3H, C₅Me), 1.10 (s, 3H, C₅Me), 1.82 (s, 3H, C₅Me), 1.84 (d, ⁴J_{PH} = 1.0 Hz, 3H, C₅Me), 2.08 (m, 1H, CHSi₂), 3.25 (m, 2H, C₅CH₂P). – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = -62.6$ (d, ¹J_{PP} = 234 Hz, PFe), 49.0 (d, ¹J_{PP} = 234 Hz, PCHSi₂). – ³¹P-NMR (C₆D₆): $\delta = -62.6$ (dm, ¹J_{PP} = 234 Hz, PFe), 49.0 (dd, ¹J_{PP} = 234, ²J_{PH} = 25 Hz, PCHSi₂). – MS (EI), *m/z*: 660 [M⁺ – SiMe₃], 540 [M⁺ – Cr(CO)₅], 512 [M⁺ – Cr(CO)₅ – CO], 484 [M⁺ – Cr(CO)₅ – 2 CO], 411 [M⁺ – Cr(CO)₅ – 2 CO, – SiMe₃], 73 [SiMe₃⁺]. – C₂₇H₄₂CrFeO₇P₂Si₃ (732.7): ber. C 44.26, H 5.78, Fe 7.62; gef. C 43.32, H 5.86, Fe 7.90.

Darstellung von ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂Fe–P–C(Ph)(SiMe₃)–P–(SiMe₃)[Cr(CO)₅] (6): Die Lösung von 1.13 g (2.08 mmol) **1b** in 50 ml Methylcyclohexan wird 24 h bei 80°C gerührt. Der Reaktionsverlauf wird ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei das Entstehen zweier Dubletts bei $\delta = -226.0$ und 4.4 (¹J_{PP} = 156.4 Hz) beobachtet wird. Diese werden der Verbindung **5** zugeordnet, die als dunkles Öl anfällt, das weder gereinigt noch kristallisiert werden konnte. Deshalb werden zur Reaktionslösung 0.64 g (2.10 mmol) festes [(Z)-Cycloocten]Cr(CO)₅ gegeben, und es wird 30 min bei 20°C gerührt. Nach Entfernen flüchtiger Bestandteile i. Vak. wird der rote, teilweise noch ölige Rückstand mehrfach aus *n*-Pentan umkristallisiert, wobei 0.12 g (8%) **6** als rotes Pulver erhalten wer-

den. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2959 \text{ s cm}^{-1}$, 2916 s, 2056 st, 1999 st, 1949 sst, 1929 sst [$\nu(\text{CO})$], 1590 s, 1247 m [$\delta(\text{SiMe}_3)$], 1030 m, 838 st [$\nu(\text{SiMe}_3)$], 703 m, 670 st, 653 st, 569 m. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.04$ (dd, $^3J_{\text{PH}} = 5.2$, $^4J_{\text{PH}} = 0.8$ Hz, 9H, PSiMe_3), 0.38 (s, 9H, CSiMe_3), 1.36 (d, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 15H, C_5Me_5), 7.22 (m, 5H, C_6H_5). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.52$ [dd, $^2J_{\text{PC}} = 9.6$, $^3J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz, $\text{PSi}(\text{CH}_3)_2$], 2.38 [d, $^3J_{\text{PC}} = 1.1$ Hz, $\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$], 8.93 [d, $^3J_{\text{PC}} = 9.6$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 31.65 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 41.7$, 66.1 Hz, P_2C), 97.67 [d, $^2J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 138.85 (m, C-Ph), 148.76 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 15.0$, 6.6 Hz, *i*-C-Ph), 219.08 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz, CO), 219.64 (m, CO). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -142.7$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 219.6$ Hz, PSiMe_3), 19.94 (d, $^1J_{\text{PP}} = 219.6$ Hz, FeP). — MS (EI), m/z : 544 [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$], 415 [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - 2 \text{CO} - \text{SiMe}_3$], 191 [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}^+$], 135 [C_5Me_5^+], 73 [SiMe_3^+]. — $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{CrFeO}_7\text{P}_2\text{Si}$ (736.6): ber. C 48.92, H 5.20; gef. C 48.85, H 5.18.

Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P-C(Ph)(SiMe}_3\text{)PH}]\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**8**): 0.920 g (1.69 mmol) **1b** werden wie beschrieben zu **6** umgesetzt. Flüchtige Bestandteile werden i. Vak. entfernt, und der ölige Rückstand wird in 20 ml Ether aufgenommen. Eine Flash-Chromatographie an Al_2O_3 (Akt. 3/20 mm nach Brockmann/Schodder) und anschließende Kristallisation des tiefroten Eluatrückstandes aus *n*-Pentan liefert 0.220 g (20%) **8** als rote Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3054 \text{ s cm}^{-1}$, 2958 s, 2919 s, 2852 s, 2310 s, 2061 st, 1998 st, 1940 st, 1923 sst [$\nu(\text{CO})$], 1481 s, 1441 s, 1381 s, 1244 m [$\delta(\text{SiMe}_3)$], 1074 s, 1030 s, 952 m, 850 m [$\nu(\text{SiMe}_3)$], 705 m, 671 st, 651 st, 581 s. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.29$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.2$ Hz, 9H, SiMe_3), 1.32 (s, 15H, C_5Me_5), 3.14 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 307.9$, $^2J_{\text{PH}} = 3.0$ Hz, 1H, PH), 7.28 (m, 5H, C_6H_5). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.53$ (s, SiMe_3), 8.76 [d, $^3J_{\text{PC}} = 9.6$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 97.49 [d, $^2J_{\text{PC}} = 1.6$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 133.68 (m, C_6H_5), 217.3 (m, CO), 218.8 (m, CO). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -120.5$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 260.1$ Hz, PH), -22.0 (d, $^1J_{\text{PP}} = 260.1$ Hz, FeP). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -120.5$ (dd, $^1J_{\text{PP}} = 260.1$, $^1J_{\text{PH}} = 307.9$ Hz, PH), -22.0 (dd, $^1J_{\text{PP}} = 260.1$, $^2J_{\text{PH}} = 3.0$ Hz, FeP). — MS (EI), m/z : 664 [M^+], 472 [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$], 444 [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{CO}$], 416 [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - 2 \text{CO}$], 343 [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - 2 \text{CO} - \text{SiMe}_3$], 192 [$\text{Cr}(\text{CO})_5^+$], 73 [SiMe_3^+], 28 [CO^+]. — $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{CrFeO}_7\text{P}_2\text{Si}$ (664.4): ber. C 48.81, H 4.55; gef. C 48.74, H 4.62.

Röntgenstrukturanalyse von 3^[27]: Ein aus Toluol bei -30°C gezüchteter Kristall der Dimension $0.29 \times 0.13 \times 0.09$ mm wurde bei 125 K vermessen. Die Zelldimensionen ergaben sich aus 50 verfeinerten Reflexpositionen ($15 \leq 2\theta \leq 25^\circ$): $a = 9.673(3)$, $b = 21.662(7)$, $c = 16.824(5)$ Å, $\beta = 92.74(2)^\circ$, $V = 3521.1(1.7)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.389 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.95 \text{ mm}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, ω -Scan-Datensammlung von 7265 Intensitäten, 4594 unabhängige ($2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$), davon 3520 beobachtet [$F_o \geq 4\sigma(F)$]. Keine Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung von 376 Parametern mit SHELXTL-PLUS (Micro VAX II-Rechner), berechnete Wasserstoff-Atomlagen und $U_{\text{iso}} = 0.06$, $R = 0.049$, $R_w = 0.056$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.00506 \cdot F_o^2$, maximale Restelektronendichte 0.49 eÅ^{-3} .

Röntgenstrukturanalyse von 8^[27]: Ein aus Pentan bei -30°C gezüchteter Kristall der Dimensionen $0.70 \times 0.62 \times 0.45$ mm wurde bei Raumtemp. vermessen. Die Zelldimensionen ergaben sich aus 50 verfeinerten Reflexpositionen ($20 \leq 2\theta \leq 25^\circ$): $a = 11.414(1)$, $b = 9.817(1)$, $c = 28.106(4)$ Å, $\beta = 90.24(1)^\circ$, $V = 3150.4(6)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.399 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.99 \text{ mm}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, ω -scan-Datensammlung von 9830 Intensitäten, 9151 unabhängige ($2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$), davon 6654 beobachtet [$F_o \geq 4\sigma(F)$]. Strukturlösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung von 359 Parametern mit SHELXTL-PLUS und Micro VAX II-Rechner, be-

rechnete Wasserstoff-Atomlagen, $R = 0.042$, $R_w = 0.044$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.00055 \cdot F_o^2$, maximale Restelektronendichte 0.59 eÅ^{-3} .

- * Herrn Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.
^[1] Röntgenstrukturanalyse.
^[2] L. Weber, R. Kirchhoff, R. Boese, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organomet.* **1993**, *12*, 731–737.
^[3] E. Niecke, D. Schmidt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1659–1660.
^[4] L. Weber, R. Kirchhoff, R. Boese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1182–1184.
^[5] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1193–1203.
^[6] R. Appel, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 556.
^[7] K.-H. Dunker, Dissertation, Universität Bonn, **1986**.
^[8] F.-W. Grevels, V. Skibbe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 681–683.
^[9] ^[9a] A. H. Cowley, S. K. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2074–2075. — ^[9b] D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 693–700. — ^[9c] E. Lindner, G. A. Weiß, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3208–3211.
^[10] ^[10a] H. Nakazawa, W. E. Buhro, G. Bertrand, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3433–3434. — ^[10b] D. H. Champion, A. H. Cowley, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1791–1792.
^[11] J. I. G. Cadogan, A. H. Cowley, I. Gosney, M. Pakulsky, S. Yaslak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1408–1409.
^[12] A. H. Cowley, M. Pakulsky, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *25*, 2125–2126.
^[13] S. R. Huber, T. C. Baldwin, D. E. Wigley, *Organomet.* **1993**, *2*, 91–97.
^[14] S. J. Goede, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2677–2684, und hierin zitierte Literatur.
^[15] G. Bruder, Dissertation, Universität Bonn, **1989**.
^[16] R. Streubel, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 645–648.
^[17] L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 303–308, und hierin zitierte Literatur.
^[18] F. A. Cotton, D. C. Richardson, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1851–1854.
^[19] L. Pauling, *Grundlagen der Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, **1973**, S. 170.
^[20] R. A. Bartlett, H. V. Rasika Dias, K. M. Flynn, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5693–5698.
^[21] L. Weber, R. Kirchhoff, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1553–1557.
^[22] ^[22a] M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 755–769. — ^[22b] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520–539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 492. — ^[22c] M. Baudler, *Z. Chem.* **1984**, *24*, 352–365. — ^[22d] H. W. Roesky, M. Witt, *Rev. Inorg. Chem.* **1982**, *4*, 45–86.
^[23] ^[23a] M. Baudler, F. Saykowsky, M. Hintze, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, A. Visser, M. Fehér, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1542–1550. — ^[23b] M. Baudler, J. Simon, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 421–424.
^[24] ^[24a] E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, W. W. Schoeller, *Phosphorus Sulphur* **1983**, *18*, 35–38. — ^[24b] J. Bellan, G. Etemad-Moghadam, M. Payard, M. Koenig, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1145–1146. — ^[24c] G. Etemad-Moghadam, J. Bellan, C. Tachon, M. Koenig, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1793–1797.
^[25] ^[25a] M. Yoshifuji, S. Sasaki, T. Niitsu, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 187–188. — ^[25b] M. Gouygou, C. Tachon, R. El Quatib, O. Ramarjaona, G. Etemad-Moghadam, M. Koenig, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 177–178. — ^[25c] M. Gouygou, J. Bellan, J. Escudié, C. Couret, A. Dubourg, J.-P. Declercq, M. Koenig, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 593–595. — ^[25d] M. Gouygou, C. Tachon, M. Koenig, A. Dubourg, J. P. Declercq, J. Jaud, G. Etemad-Moghadam, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *55*, 5750–5756. — ^[25e] M. Gouygou, C. Tachon, G. Etemad-Moghadam, M. Koenig, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7411–7414.
^[26] L. Weber, E. Lücke, R. Boese, *Organomet.* **1988**, *7*, 978–983.
^[27] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400207 (für **3**) und -400208 (für **8**), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[81/93]