

ÜBERGANGSMETALL-SUBSTITUIERTE ACYLPHOSPHANE UND PHOSPHAALKENE

VIII *. DICARBONYLCYCLOPENTADIENYLEISEN-SUBSTITUIERTE PHOSPHAALKENE MIT Fe–P-EINFACHBINDUNG: SYNTHESE UND STRUKTUR

L. WEBER*, K. REIZIG, M. FREBEL, R. BOESE ** und M. POLK **

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen, Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen 1 (Deutschland)
(Eingegangen den 8. November 1985)

Summary

Phosphaalkenyliron complexes with covalent metal–phosphorus bonds are synthesized from $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2$ and acid chlorides $\text{RC}(\text{O})\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Ph}$, 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, t-Bu). The molecular structure of $(Z)\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(\text{t-Bu})$ is established by X-ray structure analysis.

Zusammenfassung

Phosphaalkenyl-Eisenkomplexe mit kovalenten Metall–Phosphorbindungen werden aus $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2$ und den Carbonsäurechloriden $\text{RC}(\text{O})\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Ph}$, 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, t-Bu) synthetisiert. Die Molekülstruktur von $(Z)\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(\text{t-Bu})$ wird durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmt.

Einführung

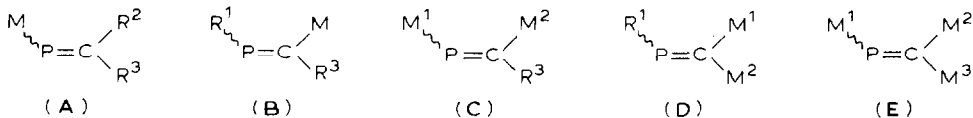
Die Chemie von Mehrfachbindungssystemen mit Elementen höherer Perioden ($n \geq 3$) ist von grossem präparativem wie bindungstheoretischem Interesse und wird demzufolge intensiv bearbeitet (Übersicht Ref. 2 und 3). In diese Entwicklung reihen sich Untersuchungen zu den Ligandeneigenschaften solcher Mehrfachbindungssysteme ein. So sind mittlerweile fünf verschiedene Koordinationstypen von Phosphaalkenliganden beschrieben worden [4].

Über Phosphaalkene, die Übergangsmetallsubstituenten tragen, liegen jedoch nur

* VII. Mitteil. s. Lit. 1.

** Röntgenstrukturanalyse.

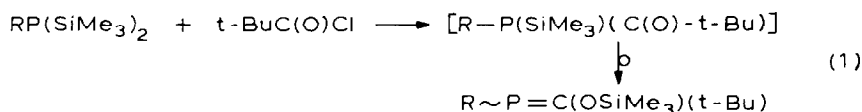
vereinzelt Berichte vor. Solche Spezies sollten sich jedoch in ihren Strukturen und Eigenschaften von den herkömmlichen Phosphaalkenkomplexen mit intaktem Ligandengerüst unterscheiden. Von Übergangsmetall-substituierten Phosphaalkenen sind prinzipiell die Typen A–E denkbar.



Kürzlich haben wir über Phosphaalkenylkomplexe mit Metall-Kohlenstoffbindung (Typ B) berichtet [1,5,6]

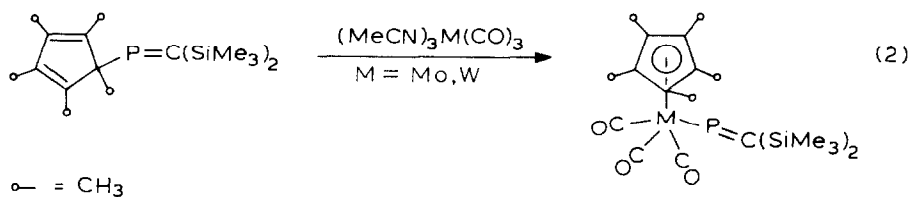
	M	R ¹	R ²	L	Lit.
	Re	Me	t-Bu	NO	[1,5]
	Re	Me	SiMe ₃	NO	[1,5]
	Re	Me	Ph	NO	[1,5]
	Re	H	t-Bu	NO	[1]
	Fe	Me	2,4,6-(t-Bu) ₃ C ₆ H ₂	CO	[6]
	Ru	Me	2,4,6-(t-Bu) ₃ C ₆ H ₂	CO	[6]

Wir berichteten ebenfalls vor kurzem über Synthese und Struktur des ersten Phosphaalkenylkomplexes ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO)₂FeP=C(OSiMe₃)(t-Bu) [7]. Hierbei wurde ein von Becker entwickeltes Syntheseprinzip für Phosphaalkene [8] (Gl. 1) in die Übergangsmetallchemie übertragen.

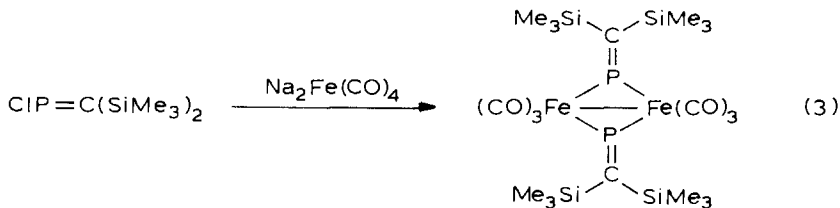


In dieser Arbeit sollen nun unsere Ergebnisse zu Synthese, Struktur und spektroskopischen Eigenschaften von Phosphaalkenylkomplexen des Typs A eingehender dargestellt werden.

Parallel und unabhängig von unseren Arbeiten synthetisierten Niecke et al. Phosphaalkenylkomplexe von Molybdän und Wolfram [9] (Gl. 2).

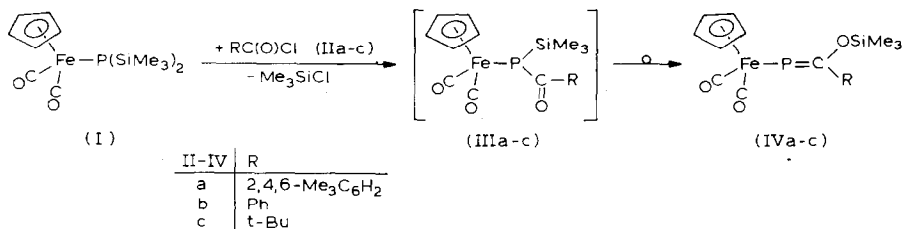


Von Cowley wurde über einen zweikernigen Komplex mit verbrückenden Phosphaalkenylliganden berichtet [10] (Gl. 3).



Präparative Ergebnisse

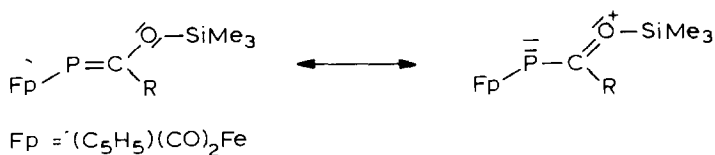
Der Disilylphosphidokomplex I [11] reagiert in THF bei Raumtemperatur mit den Carbonsäurechloriden IIa–c zu den Phosphaalkenylkomplexen IVa–c, die als rotbraune, diamagnetische kristalline Feststoffe in Ausbeuten von 23–81.5% isoliert werden.



Die luft- und hydrolyseempfindlichen Komplexe IV lösen sich gut in den gängigen aprotischen organischen Solventien und können aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bei tiefen Temperaturen kristallisiert werden.

Spektren

Die Phosphaalkenylkomplexe IVa–c zeigen im IR-Spektrum (n-Hexanlösung) zwei starke Banden bei 2018–2023 und 1963–1971 cm^{-1} , was mit einer lokalen C_s -Symmetrie vereinbar ist. Das σ -Donor-/ π -Akzeptorverhältnis der Phosphaalkenylliganden in IVa–c ist vergleichbar und unterscheidet sich nicht signifikant von dem des Disilylphosphidoliganden in I [11]. Mittelstarke Banden bei 1192–1209 cm^{-1} (Nujol) werden den $\nu(\text{SiOC})$ -Schwingungen zugeordnet. Die relativ hochfrequente Bandenlage wird möglicherweise durch CO-Mehrfachbindungsanteile bedingt.



Die gegenüber dem berechneten Wert (141 pm) verkürzte $\text{C}(sp^2)\text{-O}$ -Bindung in IVc (135.5 pm) stünde hiermit im Einklang.

Erwartungsgemäss absorbieren die Phosphoratome der Komplexe IVa–c in den ^{31}P -NMR-Spektren (208.17–237.69 ppm) im typischen Tieffeldbereich von Phosphaalkenen. Infolge der Kopplung mit den ^{31}P -Kernen treten die ^{13}C -NMR-Signale der $\text{C}=\text{P}$ -Funktion in IVa–c als Dubletts auf ($\delta(^{13}\text{C})$ 198.57–213.5 ppm, $^1J(\text{PC})$ 71.8–95.7 Hz). Die Resonanzen der Carbonylliganden werden dagegen als Singuletts bei 214.74–215.4 ppm registriert. Dieser enge Wertebereich dokumentiert, dass die Übertragung von Elektronendichte aus den Phosphaalkenyl- und ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-Liganden auf die Carbonylgruppen in diesen Komplexen vergleichbar ist [12].

Zur Beurteilung der Geometrie an der $\text{C}=\text{P}$ -Funktion lassen sich ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten heranziehen. Hier ist aus Vergleichsdaten bekannt, dass Kerne in den Substituenten am Kohlenstoff mit dem ^{31}P -Kern dann stärker koppeln, wenn

TABELLE 1

ATOMKOORDINATEN UND ANISOTROPE TEMPERATURPARAMETER DER FORM $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}kib^*c^*)]$ FÜR IVc (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen.)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe	0.6496(1)	0.0647(1)	0.8332(1)	0.015(1)	0.012(1)	0.011(1)	-0.000(1)	0.001(1)	-0.002(1)
Si	0.9694(2)	0.1396(1)	1.2691(2)	0.014(1)	0.015(1)	0.011(1)	-0.001(1)	0.002(1)	-0.000(1)
P	0.7580(2)	0.1314(1)	0.7748(2)	0.024(1)	0.014(1)	0.013(1)	0.002(1)	-0.002(1)	-0.006(1)
C(1)	0.9116(7)	0.1543(1)	0.9275(5)	0.015(2)	0.011(2)	0.015(2)	0.000(1)	0.003(2)	-0.002(1)
C(2)	0.8943(7)	0.0551(1)	0.9255(6)	0.020(2)	0.012(2)	0.017(2)	-0.003(2)	0.003(2)	-0.001(2)
C(3)	0.5577(7)	0.0864(1)	1.0052(6)	0.014(2)	0.015(2)	0.025(2)	-0.001(2)	-0.000(2)	-0.001(2)
C(4)	1.0128(7)	0.1969(1)	0.9033(5)	0.021(2)	0.014(2)	0.011(2)	0.002(1)	-0.001(2)	-0.002(2)
C(5)	0.9548(8)	0.2296(1)	1.0255(6)	0.029(3)	0.012(2)	0.022(2)	0.001(2)	0.006(2)	-0.002(2)
C(6)	1.2412(7)	0.1905(2)	0.9306(7)	0.014(2)	0.023(2)	0.026(2)	0.001(2)	0.002(2)	-0.004(2)
C(7)	0.9516(9)	0.2151(2)	0.7357(6)	0.036(3)	0.020(2)	0.015(2)	0.007(2)	-0.009(2)	-0.010(2)
C(8)	0.9478(8)	0.0841(2)	1.3441(6)	0.022(2)	0.020(2)	0.019(2)	0.006(2)	0.003(2)	-0.000(2)
C(9)	0.7582(7)	0.1731(2)	1.3184(6)	0.019(2)	0.020(2)	0.019(2)	-0.002(2)	0.001(2)	0.002(2)
C(10)	1.2158(8)	0.1605(2)	1.3656(6)	0.017(2)	0.026(2)	0.018(2)	-0.004(2)	0.002(2)	-0.002(2)
C(11)	0.5972(5)	0.0023(1)	0.7447(4)	0.026(2)	0.014(2)	0.017(2)	-0.004(2)	0.003(2)	-0.003(2)
C(12)	0.4163(5)	0.0198(1)	0.7857(4)	0.027(3)	0.017(2)	0.022(2)	-0.004(2)	0.006(2)	-0.008(2)
C(13)	0.3699(5)	0.0565(1)	0.6898(4)	0.028(3)	0.020(2)	0.026(3)	-0.001(2)	-0.008(2)	-0.003(2)
C(14)	0.5220(5)	0.0616(1)	0.5896(4)	0.043(3)	0.020(2)	0.012(2)	0.001(2)	-0.009(2)	-0.008(2)
C(15)	0.6624(5)	0.0282(1)	0.6235(4)	0.030(3)	0.019(2)	0.018(2)	-0.008(2)	0.003(2)	-0.006(2)
O(1)	0.9683(6)	0.1352(1)	1.0720(4)	0.026(2)	0.015(1)	0.010(1)	0.002(1)	0.001(1)	0.002(1)
O(2)	1.0565(6)	0.0473(1)	0.9785(5)	0.018(2)	0.019(2)	0.033(2)	-0.004(1)	0.001(2)	0.003(1)
O(3)	0.4957(6)	0.0991(1)	1.1111(5)	0.023(2)	0.025(2)	0.028(2)	-0.008(2)	0.007(2)	-0.001(1)

sie ekliptisch zum Phosphor lone pair orientiert sind [1,13]. Die ^{13}C -Kerne wie auch die Protonen der Me_3SiO -Funktionen werden als Singulets registriert, was mit der Z-Konfiguration der Verbindungen vereinbar ist. Die primären ^{13}C -Atome wie auch die Protonen der t-Butylgruppe in IVc erfahren dagegen eine $^3J(\text{PC})$ - bzw. $^4J(\text{PH})$ -Kopplung von 14.7 bzw. 2.2 Hz.

Die ^1H -NMR-Spektren von IVa–c zeigen im übrigen drei bzw. fünf Resonanzen, die aufgrund ihrer Lage, Multiplizität und Intensität problemlos zugeordnet werden können. Messungen bei variabler Temperatur (-70 bis 22°C) lassen keine gehin-derte Drehbarkeit um die Fe–P- oder C–O-Bindung erkennen.

Röntgenstrukturanalyse von IVc

Zur zweifelsfreien Charakterisierung der Bindungsverhältnisse in den hier vorge-stellten Phosphaalkenylkomplexen wurde eine Röntgenstrukturanalyse von IVc durchgeführt.

Ein Kristall mit den ungefähren Dimensionen von $0.40 \times 0.28 \times 0.23 \text{ mm}^3$ wurde unter Inertgas in eine Kapillare eingeschmolzen und bei -162°C auf einem Syntex R3-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K_α -Strahlung und Graphitmonochromator vermessen. Zelldimensionen: a 673.4(2), b 3147.6(10), c 842.1(4) pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 97.91(3)^\circ$, V $1.7694(11) \times 10^9 \text{ pm}^3$, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $D_x = 1.37 \text{ g cm}^{-3}$, μ 10.12 cm^{-1} , 2θ : ω -scan Datensammlung von 4892 unabhängigen Intensitäten ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$), davon 4108 als beobachtet behandelt ($F_0 \geq 4.0\sigma(F)$). Die Strukturlösung nach direkten Methoden, die Strukturverfeinerung nach der Block-Kaskaden-Methode und die Darstellung erfolgten mit dem SHELXTL-Programmsystem [14] auf einem NOVA 3/12-Rechner (Data General). Der Cyclopentadienylring wurde als starrer Ring (C–C-Abstand 142 pm, C–C–C-Winkel 108.0°) verfeinert, ebenso die CH_3 -Gruppen (C–H-Abstand 96 pm, H–C–H-Winkel 109.5°) mit einem isotropen Temperaturfaktor der Wasserstoffatome, die dem 1.2-fachen des U_{ij} -Tensors des zugehörigen C-Atoms entspricht. Die Atomlagen der Ring-Protonen wurden aus einer Differenzfouriersynthese ermittelt und mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor von 0.018 \AA^2 verfeinert. $R = 0.061$, $R_w = 0.072$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00064F^2$. Maximale Restelektronendichte $0.79\text{e}/\text{\AA}^3$. Die Ortskoordinaten und Temperaturparameter sind in Tab. 1 aufgeführt, einige Bindungslängen und Winkel in Tab. 2. Figur 1 zeigt die Molekülstruktur von IVc.

Die Molekülstruktur von IVc beweist zweifelsfrei den monomeren Charakter des Übergangsmetall-substituierten Phosphaalkens. Das Eisenatom bildet mit den Atomen P, C(1) und O(1) eine Ebene. Die P=C-Bindungslänge von 170.1(4) pm ordnet sich in den für Phosphaalkene charakteristischen Bereich von 166 bis 172 pm [3,4i,15] ein. Der Fe–P-Abstand von 229.8(1) pm liegt zwischen jenen in V (220.1(1) und 220.8(1) pm [16]) und VI (224, 225 und 228 pm [17]) einerseits und VII (233 und 235 pm [18]) andererseits. Dies spricht für eine Fe–P-Einfachbindung ohne nennenswerte π -Anteile. Der Abstand C(1)–O(1) (136.5(5) pm) ist gegenüber der berechneten $\text{C}(sp^2)$ –O-Einfachbindungslänge (141 pm) [19] deutlich verkürzt, was mit der Delokalisierung eines Sauerstoff lone pairs in die P=C-Doppelbindung vereinbar ist. Die korrespondierende Aufweitung des P=C-Doppelbindungsabstandes ist jedoch nicht zu beobachten. Analoge Befunde wurden von Becker [15e] und Appel [15a] bei siloxysubstituierten Phosphaalkenen beschrieben und mit einer Orbitalkontraktion am Methylenkohlenstoffatom erklärt, die den gegenläufigen Konjugationseffekt gerade kompensiert [20].

TABELLE 2. AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND WINKEL (°) VON IVc

Fe–C(Cp(av))	211.6(3)
Fe–C(2)	175.3(5)
Fe–C(3)	178.3(5)
Fe–P	229.8(1)
C(2)–O(2)	115.1(6)
C(3)–O(3)	110.8(7)
P–C(1)	170.1(4)
C(1)–O(1)	136.5(5)
C(1)–C(4)	152.9(6)
O(1)–Si	166.5(4)
Si–C(8)	186.9(5)
Si–C(9)	186.0(5)
Si–C(10)	186.8(5)
C(4)–C(5)	154.3(7)
C(4)–C(6)	153.8(7)
C(4)–C(7)	152.8(7)
P–Fe–C(2)	86.9(1)
P–Fe–C(3)	88.8(2)
C(2)–Fe–C(3)	96.5(2)
Fe–P–C(1)	113.8(2)
P–C(1)–O(1)	123.9(3)
O(1)–C(1)–C(4)	115.3(4)
P–C(1)–C(4)	120.5(3)
C(1)–O(1)–Si	144.7(3)
O(1)–Si–C(8)	105.6(2)
O(1)–Si–C(9)	111.5(2)
O(1)–Si–C(10)	110.5(2)
C(1)–C(4)–C(5)	109.9(4)
C(1)–C(4)–C(6)	108.7(4)
C(1)–C(4)–C(7)	112.4(4)

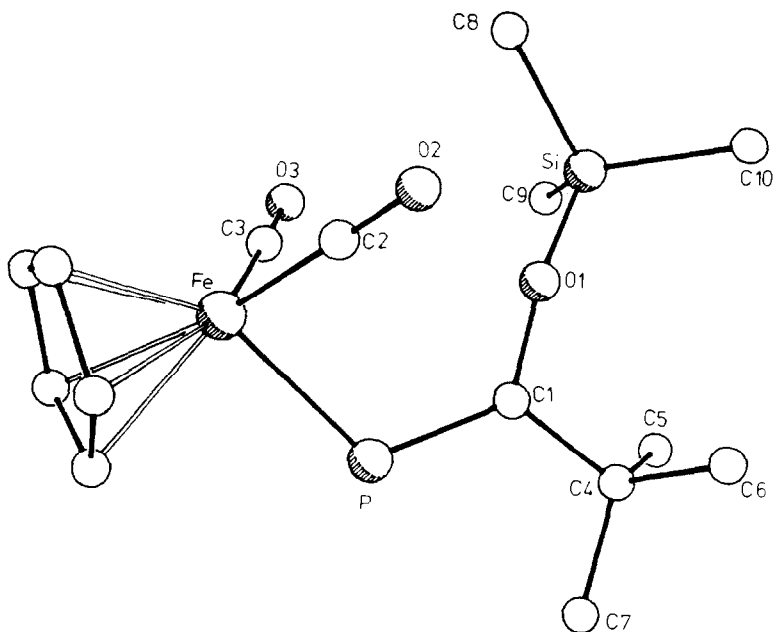
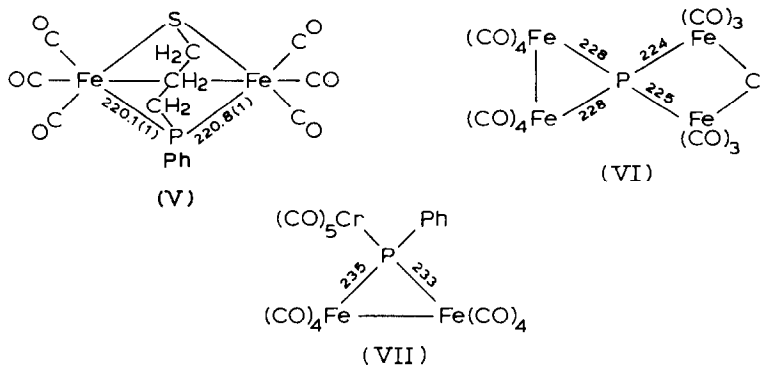
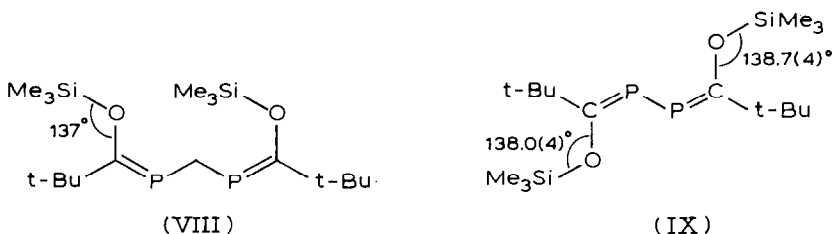


Fig. 1. Molekülstruktur von IVc.



Der Winkel am Phosphoratom ($113.8(2)^\circ$) ist gut mit jenem in $(\text{Ph})(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{PN}(\text{i-Pr})_2$ [20] vergleichbar und ordnet sich am oberen Ende des Bereichs von $100\text{--}114^\circ$ [3a, 4i,15], der für die Mehrzahl der unkoordinierten Phosphaalkene gefunden wird ein. In $(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ wird dagegen ein Winkel von 118.7° gefunden [9]. Für das hypothetische $\text{HP}=\text{CH}_2$ wurden 97.5° berechnet [15g].

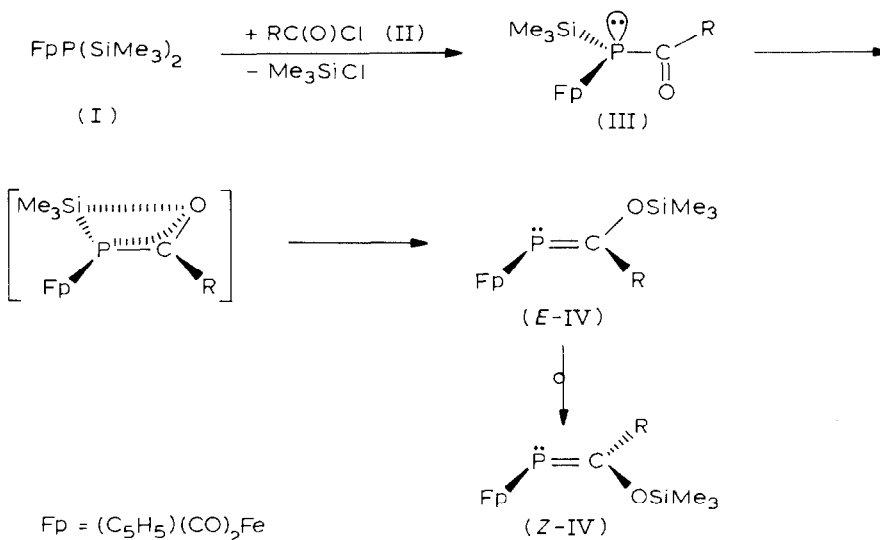
Der Winkel am Sauerstoffatom C(1)O(1) Si in IVc ist auffallend gross (145°) und übertrifft jene Winkel in den vergleichbaren Phosphaalkenen VIII [15e] und IX [15c] deutlich.



Diskussion des Reaktionsmechanismus

In Analogie zu Arbeiten von Becker [3b] ist es naheliegend, Silyl-acylphosphido-komplexe des Typs III als Primärprodukte der Umsetzung von I mit IIa–c anzunehmen. Für die Reaktion von III zu den Phosphaalkenylkomplexen IV postulieren wir einen Übergangszustand mit planarem Phosphor, wobei zwischen den benachbarten Sauerstoff- und Siliciumatomen bereits bindende Kontakte bestehen. Aus der 1,3-Silylgruppenverschiebung müssen dann die *E*-Isomeren von IV entstehen, aus denen durch nachfolgende *E/Z*-Isomerisierung die *Z*-konfigurierten Endprodukte gebildet werden (Schema 1).

Es ist nicht gelungen, Zwischenprodukte wie III oder *E*-IV ^{31}P -NMR-spektroskopisch im Temperaturbereich von -70 bis $+20^\circ\text{C}$ nachzuweisen. Dieser



SCHEMA 1

Nachweis gelingt aber bei den zu IV analogen Pentamethylcyclopentadienyl-Ruthenium- und Osmiumderivaten [21].

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter N₂-Schutzgas in stickstoffgesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift erhalten: (η⁵-C₅H₅)(CO)₂FeP(SiMe₃)₂ (I)[11], 2,4,6-Trimethylbenzoesäurechlorid [22]. Benzoylchlorid und Pivaloylchlorid wurden gekauft (Aldrich). Die Säurechloride wurden vor Gebrauch mit CaH₂ versetzt und frisch destilliert. Der verwendete Petrolether siedete im Bereich von 40–60°C. IR-Spektren: Perkin-Elmer 597. ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren: Varian XL 200. Massenspektren (CI): Varian MAT 312. Schmelzpunkte: Bestimmungsapparat der Fa. Brand, unkorrigiert.

(Z)-1-Dicarbonylcyclopentadienylferrio-2-mesityl-2-trimethylsiloxyphosphaethen (IVa)

Zu einer Lösung von 1.39 g (3.68 mmol) I in 35 ml THF werden unter Rühren bei 0°C 15 ml einer THF-Lösung von 0.565 g (3.07 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzoesäurechlorid (IIa) getropft. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 min gerührt. Danach werden flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt, der dunkelbraune Rückstand in ca. 50 ml Petrolether aufgenommen und von Ungelöstem abfiltriert. Das Filtrat wird auf ca. 20 ml eingengt und bei -40°C 24 h verwahrt. Hierbei fällt ein dunkelbrauner mikrokristalliner Feststoff aus. Abfiltrieren und Waschen (1 × 2 ml kalter Petrolether (-40°C)) liefert 0.670 g IVa (51% Ausb.) vom Schmp. 73–74°C. IR(Nujol): 2017sst, 1999sst, 1965sst, 1949st, 1943st [ν(CO)], 1607s [ν(C=C)], 1252m [δ(Si(CH₃)₃)], 1206st [ν(SiOC)], 980s, 943s, 865st, 848st [ρSi(CH₃)₃] und π-(CH)_{Ring}, 786s, 765s, 632m, 578 cm⁻¹ m. IR(n-Hexan): 2020st, 1969st cm⁻¹ [ν(CO)]. ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.13 (s, 9H, SiMe₃), 2.10 (s, 3H, p-CH₃),

2.62 (s, 6H, *o*-CH₃), 4.20 (d, ³J(PH) 2.3 Hz, 5H, C₅H₅), 6.77 (s, 2H, Phenyl). ¹³C-¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.75 (s, Si(CH₃)₃), 21,13 (s, *o*- und *p*-CH₃), 85.45 (s, C₅H₅), 137.10 (d, ³J(PC) 6.5 Hz, *o*-C-Phenyl), 139.77 (d, ¹J(PC) 22.1 Hz, *i*-C-Phenyl), 198.57 (d, ¹J(PC) 71.8 Hz, P=C), 214.98 (s, FeCO), ³¹P-¹H-NMR (C₆D₆): δ 208.17s. Gef.: C, 55.99; H, 5.88; Fe, 13.08. C₂₀H₂₅FeO₃PSi (428.3) ber.: C, 56.08; H, 5.88; Fe, 13.04%. Molmasse 429 (MS/CI).

(Z)-1-Dicarbonylcyclopentadienylferrio-2-phenyl-2-trimethylsiloxyphosphaethen (IVb)

Analog werden 1.36 g (3.85 mmol) I und 0.38 g (2.67 mmol) Benzoylchlorid in insgesamt 50 ml THF miteinander umgesetzt und aufgearbeitet. Das Produkt kristallisiert aus Petrolether (15 ml) bei -78°C als dunkelbrauner Feststoff. In der Kälte wird die Mutterlauge abpipettiert und der Rückstand bei 0°C i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.840 g (81.5%) IVb vom Schmp. 20°C. IR (Nujol): 2019sst, 1968sst [ν (CO)], 1590ss [ν (C=C)], 1262m, 1252m-st, [δ (Si(CH₃)₂)], 1209m-st [ν (SiOC)], 1070s, 970s, 862st, 848st, 830Sch [ρ (Si(CH₃)₃ und π (CH)_{Ring}], 786s, 757s, 698s, 631s, 580st, 502s cm⁻¹. IR (n-Hexan): 2023st, 1971st cm⁻¹ [ν (CO)]. ¹H-NMR(C₆D₆): δ 0.22 (s, 9H, SiMe₃), 4.16 (d, ³J(PH) 2.2 Hz, 5H, C₅H₅), 7.02 (m, 3H, *m* + *p*-Phenyl-H), 7.65 (m, 2H, *o*-Phenyl-H). ¹³C-¹H-NMR (C₆D₆): δ 1.44 (s, Si(CH₃)₃), 86.84 (d, ²J(PC) 3.9 Hz, C₅H₅), 145.38 (d, ²J(PC) 27.7 Hz, *i*-C-Phenyl), 202.08 (d, ¹J(PC) 78.2 Hz, P=C), 214.74 (s, FeCO). ³¹P-¹H-NMR (C₆D₆): δ 237.69s. Gef.: C, 52.20; H, 5.24; Fe, 14.64. C₁₇H₁₉FeO₃PSi (386.2) ber.: C, 52.86; H, 4.96; Fe, 14.46%. Molmasse 387 (MS/CI).

(Z)-2-*t*-Butyl-1-dicarbonylcyclopentadienylferrio-2-trimethylsiloxyphosphaethen (IVc)

Zu einer Lösung von 2.496 g (7.05 mmol) I in einem Gemisch aus 25 ml Pentan und 75 ml THF werden 100 ml einer THF-Lösung von 0.849 g (7.05 mmol) Pivaloylchlorid bei 35°C während 1 h zugetropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der ölige braune Rückstand mit ca. 50 ml Pentan extrahiert. Der filtrierte Pentanextrakt wird auf ca. 20 ml eingengt und 24 h bei -78°C belassen. Hierbei fällt ein Niederschlag aus, von dem die Mutterlauge abpipettiert wird. Umkristallisieren aus wenig Pentan bei -25°C liefert 0.590 g (23%) rotbraunes kristallines IVc vom Schmp. 61°C. IR (Nujol): 2016st, 1960st, 1935Sch [ν (CO)], 1418s, 1358s, 1261Sch, 1250Sch, 1242st [δ (SiMe₃)₃], 1192 st [ν (SiOC)], 1052m, 1020s, 1004s, 880st, 845st, 830st [ρ (Si(CH₃)₃ und π (CH)_{Ring}], 770s, 756s, 639m, 581st, 510s, 464s cm⁻¹. -IR(n-Hexan): 2018st, 1963 st cm⁻¹ [ν (CO)]. ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.44 (s, 9H, SiMe₃), 1.43 (d, ⁴J(PH) 2.2 Hz, 9H, *t*-Bu), 4.15 (d, ³J(PH) 2.2 Hz, 5H, C₅H₅). ¹³C-¹H-NMR(C₆D₆): δ 2.8 (s, Si(CH₃)₃), 31.1 (d, ³J(PC) 14.7 Hz, C(CH₃)₃), 45.4 (d, ²J(PC) 23.6 Hz, C(CH₃)₃), 86.0 (d, ²J(PC) 3.8 Hz, C₅H₅), 213.5 (d, ¹J(PC) 95.7 Hz, P=C), 215.4 (s, FeC≡O). ³¹P-¹H-NMR (C₆D₆): δ 215.2. MS (EI, 70 eV, 70°C): 366 (*M*⁺), 338 (*M*⁺ - CO), 310 (*M*⁺ - 2CO), 238 [(C₅H₅)FeP(H)C(O)*t*-Bu⁺], 210 [(C₅H₅)FeP(H)(*t*-Bu)⁺], 195 [(C₅H₅)FeP(H)[C(CH₃)₂]⁺], 73 (SiMe₃)⁺, 57 (*t*-Bu⁺), 56 (Fe⁺). Gef.: C, 49.16; H, 6.19. C₁₅H₂₃FeO₃PSi (366.3) ber.: C, 49.19; H, 6.33%.

Dank

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

Literatur

- 1 VII. Mitteil.: L. Weber, K. Reizig und R. Boese, *Organometallics*, im Druck.
- 2 R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 731.
- 3 G. Becker, W. Becker und O. Mundt, *Phosphorus and Sulfur*, 14 (1983) 267.
- 4 η^1 : (a) T.C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C.H. Stam und A. van Herk, *J. Organomet. Chem.*, 210 (1981) 211; (b) T.A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, H. van der Poel, G. van Koten und C.H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1756; (c) H. Eshtiagh-Hosseini, H.W. Kroto, J.F. Nixon, M.J. Maah und M.F. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 199; (d) H.W. Kroto, J.F. Nixon, M.J. Taylor, A.A. Frew und K.W. Muir, *Polyhedron*, 1 (1982) 89. (e) R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel und F. Knoch, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 895; (f) R.H. Neilson, R.J. Thoma, I. Vickovic und W.H. Watson, *Organometallics*, 3 (1984) 1132. η^2 : (g) T.A. van der Knaap, L.W. Jenneskens, H.J. Meeuwissen, F. Bickelhaupt, D. Walther, E. Dinjus, E. Uhlig und A.L. Spek, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) C33; (h) A.H. Cowley, R.A. Jones, C.A. Stewart, A.L. Stuart, J.L. Atwood, W.E. Hunter und H.-M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3737; (i) A.H. Cowley, R.A. Jones, J.G. Lasch, N.B.C. Norman, C.A. Stewart, A.L. Stuart, J.L. Atwood, W.E. Hunter und H.-M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1985) 7015; (j) H. Werner, W. Paul und R. Zolk, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 626; (k) S.I. Al-Resayes, S.F. Klein, H.W. Kroto, M.F. Meidine und J.F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 930; (l) T.A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, J.G. Kraykamp, G. van Koten, J.P.C. Bernards, H.T. Edzes, W.S. Veeman, E. de Boer und E.J. Baerends, *Organometallics*, 3 (1984) 1804; (m) H.W. Kroto, S.L. Klein, M.F. Meidine, J.F. Nixon, R.K. Harris, K.J. Packer und P. Reams, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1981) 281; (n) B. Deschamps und F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1010; μ_2 : (o) S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer und A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 826; μ_3 : (p) K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucionek und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 739; (q) G.D. Williams, G.L. Geoffroy, R.R. Whittle und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 729.
- 5 L. Weber und K. Reizig, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 53; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 53.
- 6 L. Weber, K. Reizig und G. Meine, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1698.
- 7 L. Weber, K. Reizig, R. Boese und M. Polk, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 604.
- 8 G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 423 (1976) 242.
- 9 D. Gudat, E. Niecke, B. Krebs und M. Dartmann, *Chimia*, 39 (1985) 277.
- 10 A.M. Arif, A.H. Cowley und S. Quashie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 428.
- 11 (a) H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 467 (1981) 105; (b) L. Weber und K. Reizig, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1350.
- 12 (a) D.W. Milne, E. Randall und E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1027; (b) F.A. Cotton, D.L. Hunter und P. Lahuerta, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7926.
- 13 (a) G. Becker, O. Mundt und G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 517 (1984) 89; (b) M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama und N. Inamoto, *Chem. Lett.*, (1983) 1653.
- 14 G.M. Sheldrick, SHELTXL, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Univ. Göttingen, 1981
- 15 (a) R. Appel, V. Barth und F. Knoch, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 938; (b) R. Appel, M. Halstenberg, F. Knoch und H. Kunze, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2371; (c) R. Appel, F. Knoch, B. Laubach und R. Sievers, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1873; (d) B. Bak, N.A. Kristiansen und H. Svanholt, *Acta Chem. Scand A*, 36 (1982) 1; (e) G. Becker und O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 443 (1978) 53; (f) G. Becker, O. Mundt und G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 517 (1984) 89; (g) T.A. van der Knaap, T.C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, P. Ros, E.J. Baerends, C.H. Stam und M. Konijn, *Tetrahedron*, 40 (1984) 765.
- 16 F. Mathey, M.B. Comarmond und D. Moras, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 417.
- 17 G. Huttner, G. Mohr, B. Pritzlaff, J. v. Seyerl und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2044.
- 18 G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich und H.G. Schmid, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 59.
- 19 U. Schubert, H. Fischer, P. Hofmann, K. Weiss, K.H. Dötz und F.R. Kreissl: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 77.
- 20 R. Appel, U. Kündgen und F. Knoch, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1352.
- 21 L. Weber und D. Bungardt, Manuskript in Vorbereitung.
- 22 S. Hünig, G. Märkl und J. Sauer: *Integriertes Organisches Praktikum*, Verlag Chemie, Weinheim 1979, S. 337.