

### Preliminary communication

---

## ZUR REAKTION VON METALL-KOORDINIERTEM KOHLENMONOXID MIT YLIDEN

### XI\*. EINIGE NEUARTIGE $\eta^1$ -VINYL-KOMPLEXE DES EISENS DURCH DEPROTONIERUNG KATIONISCHER CARBENKOMPLEXE MIT TRIMETHYL(METHYLEN)PHOSPHORAN

GEORG GRÖTSCH und WOLFGANG MALISCH\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 20. Januar 1983)

#### Summary

Novel  $\eta^1$ -vinyl complexes of the type  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{Fe}-\text{C}(\text{OMe})=\text{C}(\text{R})\text{R}'$  ( $\text{R} = \text{R}' = \text{H}, \text{Me}$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{Me}$ ;  $\text{L} = \text{Me}_3\text{P}, \text{Ph}_3\text{P}$ ) are obtained via methylation of the acyl complexes  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{Fe}-\text{C}(\text{O})\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}$ ) with  $\text{MeOSO}_2\text{F}$  and subsequent deprotonation of the resulting carbene complexes  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{Fe}=\text{C}(\text{OMe})\text{R}]\text{SO}_3\text{F}$  with the phosphorus ylide  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ . The same procedure can be applied for the synthesis of the pentamethylcyclopentadienyl derivative  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}-\text{C}(\text{OMe})=\text{CH}_2$ , while treatment of the hydroxy or siloxy carbene complexes  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{Fe}=\text{C}(\text{OR})\text{Me}]\text{X}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}_3\text{Si}$ ;  $\text{X} = \text{SO}_3\text{CF}_3$ ) with  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  results in the transfer of the oxygen bound electrophile to the ylidic carbon. Some remarkable spectroscopic properties of the new complexes are reported.

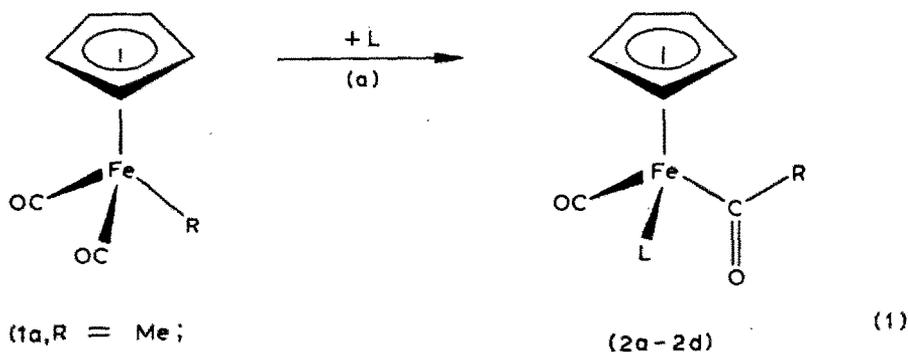
---

In früheren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das Phosphor-ylid  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  die Eisenkomplexe  $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{L})\text{Fe}]\text{BF}_4$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{Me}_2\text{PhP}$ ) am Carbonylkohlenstoff attackiert [2a-c]. Die hierbei gebildeten Eisencarbonyl-ylid-Addukte unterliegen einer raschen Deprotonierung zu den Eisenacyl-yliden  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{Fe}-\text{C}(\text{O})=\text{CH}-\text{PMe}_3$ , deren zentrale C-C-Einheit aufgrund eines ausgeprägten Transfers ylidischer Ladung zum Acylkohlenstoff beträchtlichen Doppelbindungscharakter aufweist [2a]. Im Zusammenhang mit der Reaktion von Metall-koordiniertem Kohlenmonoxid mit Yliden interessierte nun, ob ein

\*X. Mitteilung s. Ref. 1.

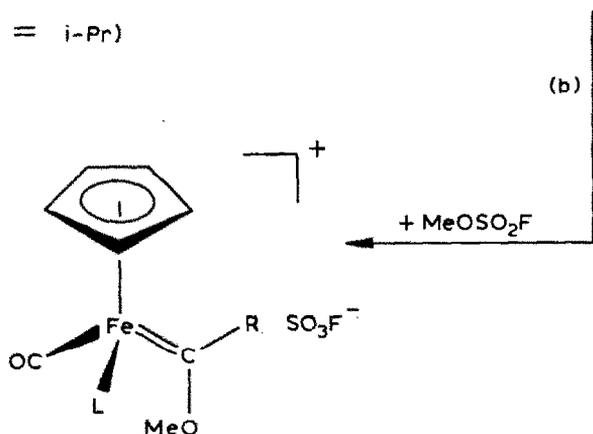
derartiger Angriff der Ylidfunktion (a) auch dann noch bevorzugt ist, wenn man in den genannten Eisenkationen Kohlenmonoxid durch Carbenliganden des Typs  $C(OR)R'$  ( $R = H, Me, Me_3Si$ ;  $R' = Me, Et, i-Pr$ ) ersetzt. Als alternative Reaktionsmöglichkeiten bieten sich bei der Umsetzung solcher Carbenkomplexe mit den Basen NaOEt [3], NaOMe [4],  $i-Pr_2NEt$  [5] und MeLi [6] beobachtete Abstraktion der O-gebundenen Einheit [3,7] (b), die Abstraktion eines C-ständigen Protons in  $\beta$ -Stellung zum Metallzentrum [3-6] (c) und/oder die Addition des Nucleophils am Carbenkohlenstoff [6] (d) unter Aufbau einer Acetyl-, Vinyl-, (c) oder Alkyl-Metallverbindung (d) an.

Zur Darstellung der benötigten Carbenkomplexe geht man von den Alkylmetallverbindungen 1a-1c aus und überführt diese zunächst durch phosphaninduzierte CO-Insertion in die Fe-C- $\sigma$ -Bindung in die Acyl-Eisenkomplexe 2a-2d [8]. Die weitere Umsetzung mit  $MeOSO_2F$  liefert die kationischen Methoxycarben-Komplexe 3a-3d in Form gelb gefärbter, luftstabiler Kristalle [3,7] (Gl. 1).



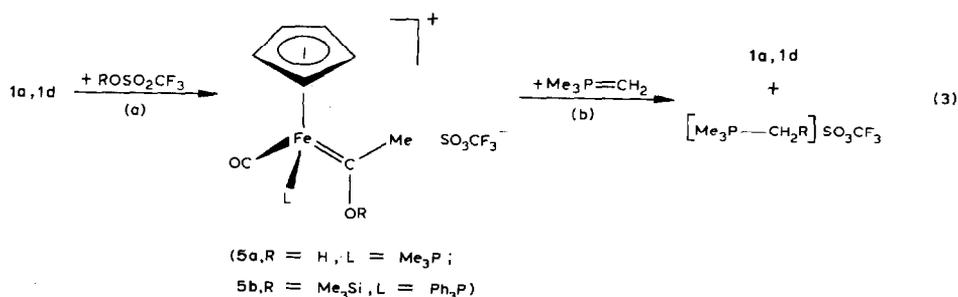
(1a, R = Me;  
1b, R = Et;  
1c, R = *i*-Pr)

(2a-2d)

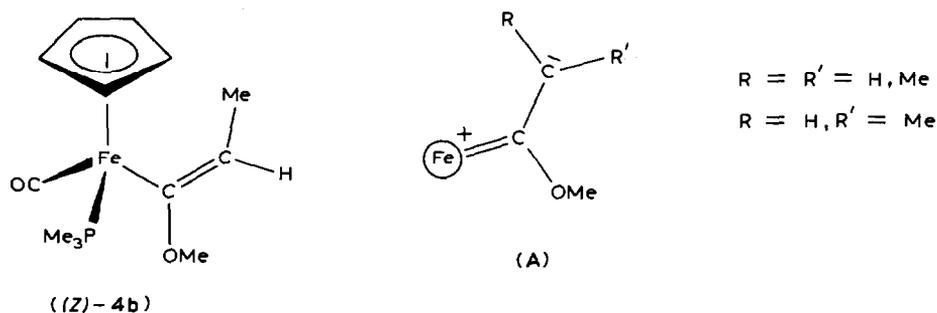


(3a, R = Me, L =  $Me_3P$ ;  
3b, R = Et, L =  $Me_3P$ ;  
3c, R = *i*-Pr, L =  $Me_3P$ ;  
3d, R = Me, L =  $Ph_3P$ )





Die Struktur der neuen Eisenkomplexe 2–4 wird durch die spektroskopischen Daten gesichert, von denen die folgenden besondere Beachtung verdienen: (1) Die Kopplung  $^4J(\text{HCCFeP})$  bzw.  $^5J(\text{HCCCFeP})$  des Phosphor-Liganden zu den beiden Wasserstoffatomen bzw. Methylgruppen am  $\beta$ -Kohlenstoff von 4a, 4e bzw. 4c ist für den zum Metallrest *trans*-ständigen Substituenten deutlich grösser als für den *cis*-ständigen (s. unten). Unter Berücksichtigung dieser  $^1\text{H-NMR}$ -Befunde lässt sich für 4b das ausschliessliche Vorliegen in der sterisch ungünstigeren *Z*-Form ableiten [13], in der aber die Acceptorliganden eine *trans*-Stellung zu den Donorliganden einnehmen.



(2) 2b zeigt zwei  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1984, 1968  $\text{cm}^{-1}$ , was auf das Vorliegen von *syn*- und *anti*-clinalen Isomeren mit parallel zur  $\text{M}-\text{CO}$ -Bindung orientierter Carbonebene hinweist [14]. Als entscheidende Faktoren für das Auftreten dieses Phänomens sind die starke  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Donororbital  $a''$  am Metall und dem freien  $p$ -Orbital des Carbenkohlenstoffs [14], sowie die vergleichbare Grösse seiner nichtmetallischen Liganden anzusehen.

(3) Die für 4a gefundene Verdopplung der  $\nu(\text{CO})$ -Bande (1943, 1932  $\text{cm}^{-1}$ ) resultiert aus einer Rotationsisomerie bezüglich der  $\text{Fe}-\text{C}_{(\text{vinyl})}$ -Bindung (OMe-Einheit in Nachbarschaft zum Carbonyl- bzw.  $\text{Me}_3\text{P}$ -Liganden) [15].

(4) Der aus (3) ableitbare Elektronentransfer vom Metall- zum Vinyliganden dokumentiert sich ausserdem in dem gegenüber metallfreien Olefinen extrem niederen Valenzschwingungswert der  $\text{C}=\text{C}$  Doppelbindung [16], der zu dem in der Reihe 4c, 4b, 4a, 4d, 4e abfällt. Die hierdurch indizierte starke Polarisierung der Metallvinyl-Einheit gemäss A folgt auch aus der Resonanzlage des  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signals des  $\alpha(\beta)$ -Kohlenstoffatoms, das im Vergleich zu Organoelement-substituierten Vinylverbindungen [17] eine starke Hochfeld(Tiefeld)verschiebung erfährt.

Im Einklang mit diesen Ergebnissen wird die Reaktivität der  $\eta^1$ -Vinylkomplexe **4a**–**4e** in erster Linie durch die hohe Lewis- und Brönstedtbasizität des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms bestimmt [18].

## Experimentelles

**1. Carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[methoxy(methyl)carben](trimethylphosphan)eisen(II)-fluorosulfonat (**3a**).** Zu 1.52 g (5.67 mmol) **2a** in 20 ml Benzol werden 0.78 g (6.80 mmol) MeOSO<sub>2</sub>F, gelöst in 10 ml des gleichen Solvens, getropft. Es fällt ein gelber Niederschlag von **3a** aus, der nach 3 h Rühren abgetrennt, mit 20 ml Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 2.10 g (97%). Gelbe Kristalle. Schmp. 154°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  (ppm) 5.07 (d, <sup>3</sup>J(HCFeP) 1.50 Hz, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2.92 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.54 (d, <sup>2</sup>J(HCP) 11.1 Hz, 9H, H<sub>3</sub>CP). <sup>31</sup>P-<sup>{1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  33.54 ppm. <sup>19</sup>F-<sup>{1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  38.95 ppm. IR (CH<sub>3</sub>CN):  $\nu$ (CO) 1984(s) cm<sup>-1</sup>. Gef. C, 37.50; H, 4.99. C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>FFeO<sub>5</sub>PS (382.2) ber.: C, 37.71; H, 5.27%. **3b**–**3d** wurden analog zu **3a** hergestellt.

**3b:** Schmp. 165°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  (ppm) 5.40 (d, <sup>3</sup>J(HCFeP) 1.50 Hz, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.18 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.21 (dq, <sup>3</sup>J(HCCH) 7.17 Hz, <sup>3</sup>J(HCFeP) 1.58 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.52 (d, <sup>2</sup>J(HCP) 9.10 Hz, 9H, H<sub>3</sub>CP), 1.17 (t, <sup>3</sup>J(HCCH) 7.17 Hz, CCH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P-<sup>{1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  40.53 ppm. <sup>19</sup>F-<sup>{1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  37.78 ppm. IR (CH<sub>3</sub>CN):  $\nu$ (CO) 1984(m), 1968(s) cm<sup>-1</sup>. Gef. C, 39.14; H, 5.37. C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>FFeO<sub>5</sub>PS (396.2) ber.: C, 39.41; H, 5.63%.

**3c:** Schmp. 143°C. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  (ppm) 5.06 (d, <sup>3</sup>J(HCFeP) 1.60 Hz, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.60 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.83 (sept., <sup>3</sup>J(HCCH) 6.20 Hz, 1H, CH), 1.53 (d, <sup>2</sup>J(HCP) 10.0 Hz, 9H, H<sub>3</sub>CP), 1.10 (d, <sup>3</sup>J(HCCH) 6.20 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.05 (d, <sup>3</sup>J(HCCH) 6.20 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P-<sup>{1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  34.23 ppm. <sup>19</sup>F-<sup>{1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  37.94 ppm. IR (CH<sub>3</sub>CN):  $\nu$ (CO) 1967(s) cm<sup>-1</sup>. Gef. C, 39.09; H, 5.81. C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>FFeO<sub>5</sub>PS (410.2) ber.: C, 40.99; H, 5.90%.

**3d:** Schmp. 147°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  (ppm) 7.59 (m, 15H, H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>), 5.01 (d, <sup>3</sup>J(HCFeP) 1.60 Hz, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.06 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.90 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P-<sup>{1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  65.44 ppm. <sup>19</sup>F-<sup>{1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  37.94 ppm. IR (CH<sub>3</sub>CN):  $\nu$ (CO) 1989(s) cm<sup>-1</sup>; Gef. C, 56.72; H, 4.00. C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>FFeO<sub>5</sub>PS (568.4) ber.: C, 57.06; H, 4.08%.

**3e:** Schmp. 158°C. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  (ppm) 4.39 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.92 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.73 (d, <sup>4</sup>J(HCCMP) 0.40 Hz, 15H, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>C<sub>5</sub>), 1.42 (d, <sup>2</sup>J(HCP) 9.50 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>P). <sup>19</sup>F-<sup>{1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  37.48 ppm. IR (CH<sub>3</sub>CN):  $\nu$ (CO) 1945 cm<sup>-1</sup>. Gef. C, 45.14; H, 6.69. C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>FFeO<sub>5</sub>PS (452.3) ber.: C, 45.14; H, 6.69%.

**2. Carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[ $\eta^1$ -1-(methoxy)vinyl](trimethylphosphan)eisen(II) (**4a**).** Zu einer Suspension von 1.21 g (3.17 mmol) **3a** in 20 ml Pentan werden bei -40°C 0.29 g (3.17 mmol) Me<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub>, gelöst in 10 ml Pentan, getropft, wobei sich die Reaktionsmischung langsam orange färbt. Unter Rühren wird innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt. Unlösliches [Me<sub>4</sub>P]SO<sub>3</sub>F [7] wird abgefrittet, mehrmals mit je 5 ml Benzol gewaschen und spektroskopisch identifiziert (0.57 g, 89%). Nach Eindampfen der vereinigten Filtrate im Vakuum bis zur Trockene wird der Rückstand in 30 ml Pentan aufgenommen und **4a** bei -78°C in Form oranger Nadeln auskristallisiert. Ausb. 0.72 g (80%). Schmp. 38°C. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) 4.90 (dd, <sup>3</sup>J(HCCH) 1.0 Hz, <sup>4</sup>J(HCCFeP) 4.4 Hz, 1H,

$H_{tr}C=C$ ), 4.49 (dd,  $^3J(HCCH)$  1.0 Hz,  $^4J(HCCFeP)$  1.6 Hz, 1H,  $H_cC=C$ ), 4.36 (d,  $^3J(HCFeP)$  1.20 Hz, 5H,  $C_5H_5$ ), 3.55 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 1.16 (d,  $^2J(HCP)$  10.0 Hz, 9H,  $H_3CP$ ).  $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  41.83 ppm. IR (Pentan):  $\nu(CO)$  1943(m), 1932(s),  $\nu(C=C)$  1580(w)  $cm^{-1}$ . Gef. C, 50.41; H, 6.58. Molmasse 282 (MS, bez. auf  $^{56}Fe$ ).  $C_{12}H_{19}FeO_2P$  (282.1) ber.: C, 51.09; H, 6.79%. Nach Vorschrift 2. wurden auch 4b–4d hergestellt.

4b: Schmp. 64°C.  $^1H$ -NMR ( $C_6H_6$ ):  $\delta$  (ppm) 5.40 (dq,  $^3J(HCCH)$  6.20 Hz,  $^4J(HCCMP)$  4.8 Hz, 1H,  $H_{tr}C=C$ ), 4.34 (d,  $^3J(HCCH)$  6.20 Hz, 3H,  $CH_3C$ ), 1.07 (d,  $^2J(HCP)$  9.50 Hz, 9H,  $H_3CP$ ).  $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  42.60 ppm. IR (Pentan):  $\nu(CO)$  1947(s),  $\nu(C=C)$  1586(w)  $cm^{-1}$ . Gef. C, 52.60; H, 7.14. Molmasse 296 (MS, bez. auf  $^{56}Fe$ ).  $C_{13}H_{21}FeO_2P$  (296.1) ber.: C, 52.73; H, 7.15%.

4d: Schmp. 94°C (Zers.).  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm) 7.34 (m, 15H,  $H_5C_6$ ), 4.77 (dd,  $^3J(HCCH)$  1.20 Hz,  $^4J(HCCFeP)$  1.0 Hz, 1H,  $H_cC=C$ ), 4.55 (dd,  $^3J(HCCH)$  1.20 Hz,  $^4J(HCCFeP)$  4.0 Hz, 1H,  $H_{tr}C=C$ ), 4.39 (d,  $^3J(HCFeP)$  1.20 Hz, 5H,  $C_5H_5$ ), 3.12 (s, 3H,  $OCH_3$ ).  $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  80.14 ppm. IR (Pentan):  $\nu(CO)$  1936(s),  $\nu(C=C)$  1578(w)  $cm^{-1}$ . Gef. C, 69.06; H, 5.30. Molmasse 468 (MS, bez. auf  $^{56}Fe$ ).  $C_{27}H_{25}FeO_2P$  (468.34) ber.: C, 69.24; H, 5.39%.

4e: Schmp. 68°C.  $^1H$ -NMR ( $C_6H_6$ ):  $\delta$  (ppm) 4.80 (dd,  $^3J(HCCH)$  0.40 Hz,  $^4J(HCCMP)$  4.70 Hz, 1H,  $H_{tr}C=C$ ), 4.33 (dd,  $^3J(HCCH)$  0.40 Hz,  $^4J(HCCMP)$  1.90 Hz, 1H,  $H_cC=C$ ), 3.49 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 1.68 (d,  $^4J(HCCMP)$  0.55 Hz, 15H,  $(CH_3)_5C_5$ ), 1.11 (d,  $^2J(HCP)$  8.90 Hz, 9H,  $CH_3P$ ).  $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  36.31 ppm. IR ( $C_6H_6$ ):  $\nu(CO)$  1899(vs),  $\nu(C=C)$  1567(w)  $cm^{-1}$ . Gef. C, 57.42; H, 8.09. Molmasse 352 (MS, bez. auf  $^{56}Fe$ ).  $C_{17}H_{29}FeO_2P$  (352.2) ber.: C, 57.97; H, 8.30%.

5a: Schmp. 112°C.  $^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta$  (ppm) 5.02 (d,  $^3J(HCMP)$  1.50 Hz, 5H,  $C_5H_5$ ), 2.87 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.52 (d,  $^2J(HCP)$  10.50 Hz, 9H,  $CH_3P$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $^1H$ -gekoppelt) ( $CD_3CN$ ):  $\delta$  (ppm) 335.6 (s, 1C,  $C(OH)Me$ ), 215.9 (d,  $^2J(CMP)$  29.33 Hz, 1C, CO), 87.9 (d,  $J(CH)$  180.11 Hz, 5C,  $C_5H_5$ ), 48.8 (q,  $J(CH)$  128.90 Hz, 1C,  $CH_3$ ), 18.8 (dq,  $^1J(CP)$  33.60 Hz,  $^1J(CH)$  131.37 Hz, 3C,  $CH_3P$ ).  $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta$  32.5 ppm.  $^{19}F\{-^1H\}$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta$  -78.5 ppm. IR ( $CH_3CN$ ):  $\nu(CO)$  1981  $cm^{-1}$ . Gef. C, 34.17; H, 4.34.  $C_{12}H_{18}F_3FeO_5PS$  (418.17) ber.: C, 34.47; H, 4.34%.

5b: Schmp. 50°C (Zers.).  $^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta$  (ppm) 4.92 (d,  $^3J(HCMP)$  1.5 Hz, 5H,  $C_5H_5$ ), 2.58 (s, 3H,  $CH_3$ ), 0.67 (s, 9H,  $CH_3Si$ ). IR ( $CH_3CN$ ):  $\nu(CO)$  1972(s)  $cm^{-1}$ . Gef. C, 53.12; H, 4.54.  $C_{30}H_{32}F_3FeO_5PSSi$  (676.6) ber.: C, 53.26; H, 4.77%.

**Dank.** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten. G.G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums. Der Fa. Hoechst AG, Werk Knapsack sei für eine Chemikalienspende gedankt.

## Literatur

- 1 W. Malisch, H. Blau, P. Weickert und K.-H. Griessmann, Z. Naturforsch., im Druck. (Gleichzeitig I. Mitteilung über Vinyl-Metallkomplexe).
- 2 (a) H. Blau, W. Malisch, S. Voran, K. Blank und C. Krüger, J. Organometal. Chem., 202 (1980) C33; (b) L. Knoll, *ibid.*, 193 (1980) 47; (c) H. Blau und W. Malisch, *ibid.*, 239 (1982) C1.

- 3 A. Davison und D.L. Reger, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 9327.
- 4 C.P. Casey, W.H. Miles, H. Tukada und J.H. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 3761.
- 5 T. Bodnar und A.R. Cutler, *J. Organometal. Chem.*, **213** (1981) C31.
- 6 C.P. Casey, H. Tukada und W.H. Miles, *Organometallics*, **1** (1982) 1083.
- 7 P.M. Treichel und K.P. Wagner, *J. Organometal. Chem.*, **88** (1975) 199.
- 8 2c: Schmp. 8°C. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ (ppm) 4.35 (d, <sup>3</sup>J(HCFeP) 1.45 Hz, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 3.36 (sept, <sup>3</sup>J(HCCH) 6.80 Hz, 1H, CH), 1.20 (d, <sup>3</sup>J(HCCH) 6.80 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.10 (d, <sup>3</sup>J(HCCH) 6.80 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.08 (d, <sup>2</sup>J(HCP) 9.50 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>P). <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 42.48 ppm. IR (Pentan): ν(CO) 1906(s), ν(C=O) 1598(m) cm<sup>-1</sup>. Gef. C, 52.26; H, 7.48. Molmasse 296 (MS bez. auf <sup>56</sup>Fe). C<sub>11</sub>H<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub>P (296.1) ber.: C, 52.73; H, 7.15%. 2e: Schmp. 84°C. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ (ppm) 2.73 (d, <sup>4</sup>J(HCCMP) 1.10 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>C(O)), 1.63 (d, <sup>4</sup>J(HCCMP) 0.60 Hz, 15H, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>C<sub>5</sub>), 1.01 (d, <sup>2</sup>J(HCP) 9.90 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>P). <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 37.58 ppm. IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): ν(CO) 1890(vs), ν(C=O) 1588(m) cm<sup>-1</sup>. Gef. C, 56.49; H, 7.98. Molmasse 338 (MS, bez. auf <sup>56</sup>Fe). C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>FeO<sub>2</sub>P (338.2) ber.: C, 56.82; H, 8.05%.
- 9 Über eine Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub>-assistierte Protonenabstraktion am neutralen Carbenkomplex (CO)<sub>5</sub>Cr=C(OMe)Me wurde kurz berichtet; Vgl. R.L. Anderson und C.P. Casey, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 1230. C.P. Casey, in H. Alper (Hrsg.), *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 1, S. 233. Academic Press, New York, 1976.
- 10 4d findet sich unter [3] ohne Kenndaten erwähnt.
- 11 Die Eisenacetyl-Verbindung Cp(CO)<sub>2</sub>Fe-C(O)Me, in der die Natur des koordinierten Kohlenstoffs der eines Sauerstoffs substituierten Carbens ähnelt, wird von Phosphor-Yliden heterolytisch an der M-C-σ-Bindung gespalten. Vgl. W. Malisch, H. Blau und F.J. Haaf, *Chem. Ber.*, **114** (1981) 2956.
- 12 [4] belegt zusammen mit δ(C(Carben)) 335.6 ppm die Struktur von 5a, dessen Hydroxyproton im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht nachweisbar ist. Vgl. auch M.L.H. Green, L.C. Mitchard, M.G. Swanwick, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 794; M.L.H. Green und C.R. Hurley, *J. Organometal. Chem.*, (1967) 188; B.E. Boland-Lussier, M.R. Churchill, R.P. Hughes und A.L. Rheingold, *Organometallics*, **1** (1982) 628.
- 13 G. Mavel in *Annual Reports on NMR-Spectroscopy*, Vol. 5B, S. 49; Herausgeber E.F. Mooney, Academic Press London, New York, 1973.
- 14 B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und J.W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 592.
- 15 (a) P. Panster und W. Malisch, *Chem. Ber.*, **109** (1976) 692; (b) W. Malisch und P. Panster, *Z. Naturforsch. B*, **33** (1978) 1407.
- 16 B. Schrader und W. Meier, *DMS Raman/IR-Atlas Organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
- 17 B.E. Mann und B.F. Taylor, in <sup>13</sup>C-NMR-Data of Organometallic Compounds, S. 86, Academic Press, London, 1981.
- 18 G. Grötsch und W. Malisch, *J. Organometal. Chem.*,