

*Journal of Organometallic Chemistry*, 371 (1989) 329–354  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 09915

## Darstellung und Charakterisierung von Eisenkomplexen, entstanden aus der Reaktion von $[(C_5R_5)Fe(CO)_2]_2$ (R = H, Me) mit Phosphoryliden

Celia Caballero, Jorge A. Chávez, Ömer Göknur, Inge Löchel, B. Nuber,  
 Heike Pfisterer, Manfred L. Ziegler \*

*Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,  
 D-6900 Heidelberg (B.R.D.)*

Pía Alburquerque, Liliana Eguren und Richard P. Korswagen

*Pontificia Universidad Católica del Perú, Dpto. de Ciencias-Sección Química; Apartado 1761,  
 Lima 100 (Perú)*

(Eingegangen den 27. Februar 1989)

### Abstract

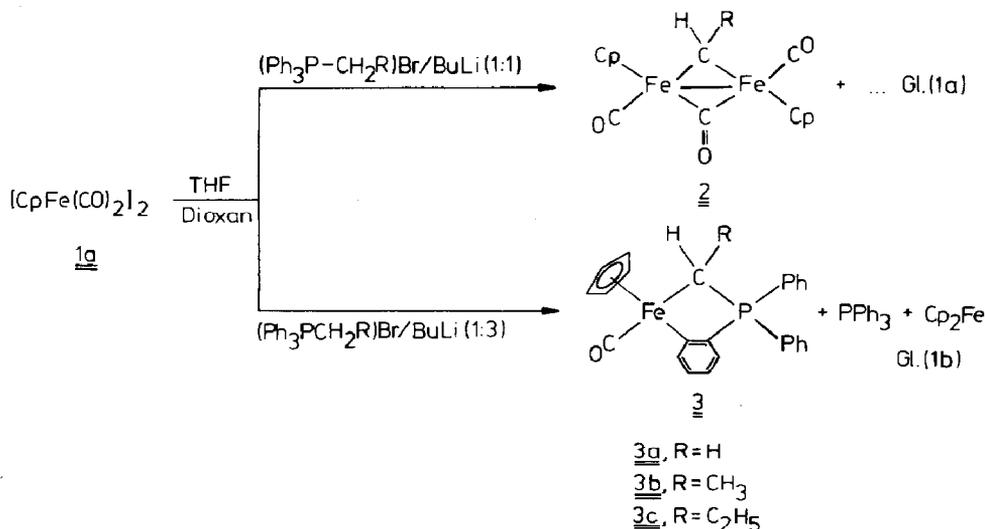
Reaction of  $[Cp'Fe(CO)_2]_2$  (**1b**) ( $Cp' = MeC_5H_4$ ) with the phosphorus ylide  $Ph_3P=CH_2$  yields two products,  $\{(\mu-CH_2)(\mu-CO)[Cp'Fe(CO)]_2\}$  (**2b**) and  $Cp'(CO)(PPh_3)Fe(COCH_3)$  (**4**). The crystal structure analysis of **2b** is reported. It is shown, that with different phosphorus ylides the reaction of  $[CpFe(CO)_2]_2$  (**1a**) ( $Cp = C_5H_5$ ) proceeds differently depending also on the amount of n-butyllithium present. So a threefold excess of the LiX adducts ( $X = Cl, Br$ ) of the ylides  $Ph_3P=CHR$  in the presence of a large excess of n-butyllithium gives metallacyclic compounds of composition  $Cp(CO)Fe\{HRCP(C_6H_4)Ph_2\}$  ( $R = H$  (**3a**),  $R = CH_3$  (**3b**),  $R = C_2H_5$  (**3c**)) in the case of alkylidene ylides and  $Cp(CO)(PPh_3)FeCH_2Ph$  (**5**) with the benzylidene ylide ( $R = C_6H_5$ ). In the presence of a large excess of n-butyllithium, a twofold excess of  $Ph_3P=CHPh$  reacts with **1a** to give the compound  $C_{32}H_{23}FeO_2P$  (**6**) characterized by spectroscopic data and an X-ray diffraction study. In **6** an  $\eta^3$ -cyclopentyl ring is coordinated to the iron atom together with two CO ligands, a phenyl ring and an ylidic carbon atom. Also characterized by an X-ray diffraction study was **3c**, which was found to have a metallacycle containing an iron and a phosphorous atom, the ylidic carbon and two carbon atoms from one "phenyl" ring of the  $PPh_3$  group as ring members. Reaction of  $(CH_3)_2PhP=CH_2 \cdot LiI$  with **1a** gives extremely air-sensitive monophosphonioalkyl complex  $\{(\mu-CO)_2[CpFe(CO)][CpFeL]\}$  (**8**) ( $L = Me_3P=CH_2$ ). Some mechanistic considerations on the various reaction types of **1a** based on the data obtained are presented.

## Zusammenfassung

Beim Umsatz von  $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  (**1b**) ( $\text{Cp}' = \text{MeC}_5\text{H}_4$ ) mit dem Phosphorylid  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  können zwei Produkte erhalten werden,  $\{(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CO})[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2]\}$  (**2b**) und  $\text{Cp}'(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\text{COCH}_3)$  (**4**). Die Röntgenstrukturanalyse von **2b** wird mitgeteilt. Es wird gezeigt, daß mit verschiedenen Phosphoryliden  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  (**1a**) ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ) unterschiedlich reagiert, wobei der Reaktionsverlauf auch von der Konzentration von n-Butyllithium abhängt. So führt ein dreifacher Überschuß der LiX-Addukte  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR} \cdot \text{LiX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}$ ) bei großem Überschuß an n-Butyllithium zu metallacyclischen Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}\{\text{HRCP}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}$  ( $\text{R} = \text{H}$  (**3a**),  $\text{CH}_3$  (**3b**),  $\text{C}_2\text{H}_5$  (**3c**)) und im Falle des Benzylidenylids  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$  zu  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{FeCH}_2\text{Ph}$  (**5**). Mit einem zweifachen Überschuß an  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$  bei Anwesenheit eines großen Überschusses von n-Butyllithium bildet **1a** die Verbindung  $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{FeO}_2\text{P}$  (**6**), die durch ihre spektroskopischen Daten und eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde. In **6** ist ein  $\eta^3$ -Cyclopentyl-Ring zusammen mit zwei CO-Liganden, einem Phenylring und einem ylidischen Kohlenstoffatom an das Eisenzentralatom koordiniert. Ebenfalls röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde **3c**, das einen Metallacyclus aufweist mit einem Eisen- und Phosphoratom, dem ylidischen Kohlenstoff und zwei Kohlenstoffatomen eines "Phenylrings" der  $\text{PPh}_3$ -Gruppe als Ringglieder. Mit  $(\text{CH}_3)_2\text{PhP}=\text{CH}_2 \cdot \text{LiI}$  ergibt **1a** den extrem luftempfindlichen Monophosphonioalkylkomplex  $\{(\mu\text{-CO})_2[\text{CpFe}(\text{CO})][\text{CpFeL}]\}$  (**8**) ( $\text{L} = \text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ). Schließlich werden auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse zu den verschiedenen Reaktionsweisen von **1a** mechanistische Betrachtungen angestellt.

## Einführung

Seit Beginn unserer Untersuchungen zur Reaktivität von Phosphoryliden gegenüber metalloganischen Verbindungen unter Wittig-Reaktionsbedingungen galt



dem Eisendimeren  $\{(\mu\text{-CO})[\text{CpFe}(\text{CO})]\}_2$  (**1a**) unser besonderes Interesse. So berichteten wir von Carbenübertragungsreaktionen zwischen **1a** und reaktiven Phosphoryliden unter Bildung von  $\mu$ -Alkylidenkomplexen (**2**) [1], sowie über den Verlauf der Umsetzung bei Überschuß der starken Base Butyllithium unter Bildung der Spezies **3** (Gl. 1).

Die Ylid-Methode wurde später von Knox erfolgreich zur Synthese von  $\mu$ -Alkylidenkomplexen des Typs  $[\text{Cp}(\text{CO})\text{Ru}(\mu\text{-CHR})(\mu\text{-CO})\text{M}(\text{CO})\text{Cp}]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) angewandt [2,3].

In der vorliegenden Arbeit wird ein Mechanismus für die Reaktion gemäß Gl. 1a formuliert. Über die Darstellung und Strukturanalyse des neuen  $\pi$ -Methylen-Derivates  $\{(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CO})[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{Fe}(\text{CO})]_2\}$  (**2b**) wird berichtet. Eine verbesserte Synthese der Verbindungen vom Typ **2** wird ebenfalls mitgeteilt.

Die Produkte beim Umsatz von **1a** mit Phosphoryliden bei Überschuß von Butyllithium – aus der Ylidarstellung über Phosphoniumsalze – variieren stark in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, so daß Gl. 1b nur eine von mehreren Möglichkeiten wiedergibt; dieser Sachverhalt wird diskutiert.

## Experimenteller Teil

### Allgemeines

Sämtliche Arbeiten wurden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff oder Argon) in Schlenkgefäßen durchgeführt. IR-Spektren wurden in Lösung (NaCl-Küvette mit Distanzscheibe), als Nujol-Verreibung (KBr-Küvette) oder als Preßling mit den IR-Spektrophotometern 283 und 577 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen. Zur Aufnahme von NMR-Spektren wurden die Meßröhrchen mit einem Schlenkaufsatz versehen, so daß die Proben unter Argon gelöst und abgefüllt werden konnten. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren wurden auf dem Gerät Bruker AC 200 aufgenommen. Die Aufnahme der Felddesorptionsmassenspektren (FD-MS) erfolgte freundlicherweise auf dem Gerät Varian MAT 311A der Universität Regensburg, Fachbereich Chemie und Pharmazie. Die Elektronenstoßionisationsmassenspektren (EI-MS) wurden auf den Geräten VG Micromass MM7070 (70 eV) des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg und Varian MAT 711 (100 eV) des Deutschen Krebsforschungszentrums Heidelberg aufgenommen. Die C, H- und P-Analysen wurden im mikroanalytischen Labor der Chemischen Institut ausgeführt.

*I (a). Darstellung von  $\mu$ -Carbonyl- $\mu$ -Methylenbis(carbonyl- $\eta^5$ -methylcyclopentadienyleisen)(Fe-Fe) (**2b**) und von Acetylcarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl(triphenylphosphan)eisen (**4**)*

18 g (ca. 50 mmol) Triphenylphosphoniumbromid werden in einen 500 ml Dreihalskolben gegeben und mit 250 ml absoluten Dioxan unter Argon-Atmosphäre versetzt. Nach Zugabe von 1.8 g (75 mmol) NaH wurde langsam bis zum Sieden erhitzt. Nach 4 h war die Farbe der Suspension von weiß nach intensiv-gelb umgeschlagen. Die abgekühlte Mischung wurde über eine Umkehrfritte (G4) direkt in einen 500 ml Einhalskolben abgesaugt, in dem 10 g (25.5 mmol) festes **1b** [4] vorgelegt waren. Das Reaktionsgemisch wurden nun 6 bis 8 h unter Rückfluß erhitzt. Die Dioxanlösung wurde bis zur Trockne eingedampft; es blieb ein dunkelroter Festkörper zurück. Dieser wurde mehrmals mit 50 ml-Portionen eines Diethyl-

ether/Cyclohexan-Gemisches (1/1) extrahiert. In Lösung gingen **2b**, **1b**, PPh<sub>3</sub> und Verunreinigungen; zurück blieben **4** und unlösliche Zersetzungs-Produkte.

Die Ether/Cyclohexan-Lösungen wurden vereinigt, bis zur Trockne eingedampft und der feste Rückstand auf eine Baker Flash-Chromatographie Säule gegeben (Kieselgel 0.05–0.2 mm, 40 × 3.5 cm). Unter leichtem N<sub>2</sub>-Druck wurde zunächst mit Hexan eluiert; die gelbliche Lösung enthielt hauptsächlich PPh<sub>3</sub> und wenig Cp<sub>2</sub>Fe. Anschließend wurde mit Diethylether eluiert, eine lange dunkelrote Zone enthielt vorwiegend **2b** und wenig nicht-umgesetztes **1b**.

Diese Lösung wurde bis auf ca. 50 ml eingedampft und vorsichtig mit n-Pentan überschichtet. Über Nacht bildeten sich große dunkelrote Kristalle; sie erwiesen sich als *cis-2b/cis-1b*-Mischkristalle; Weitere Fraktionen an rot-violetten Kristallen bestanden aus reinem *cis-2b*.

Anstelle der Reinigung durch Kristallisation kann **2b** auch durch mehrmalige Flash-Chromatographie rein erhalten werden; das Edukt **1b** läuft langsamer als **2b**. Bei der Herstellung von **2a** nach dieser Methode (Ausbeuten bis 70%) ist kein Edukt **1a** mehr vorhanden, so daß eine zweite Flash-Chromatographie nicht nötig ist; eine zu **4** analoge Verbindung entsteht bei der Umsetzung von **1a** nicht.

Der orange Rückstand der Diethylether/Cyclohexan Extraktion wurde in Ether gelöst und **4** aus Ether/n-Pentan umkristallisiert.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (367.97) (**2b**): Ausbeute ca. 15% (bez. **1b**) Dunkelrote Kristalle, gut löslich in polaren Lösungsmitteln wie Ether, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Aceton, luftstabil; spektroskopische Eigenschaften Tab. 1.

Gef.: C, 67.93; H, 5.47; P, 6.55. C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>FeO<sub>2</sub>P (468.32) (**4**) ber. C, 69.25; H, 5.38; P, 6.61%.

Ausbeute ca. 5% (bez. **1b**). Gelb-orange Kristalle, gut löslich in polaren Lösungsmitteln, luftstabil. Spektroskopische Eigenschaften Tab. 1.

#### (b) Röntgenstrukturanalyse von **2b**

Dunkelroter Kristall (0.27 × 0.27 × 0.42 mm<sup>3</sup>), monoklin,  $P2_1/c$ ;  $a$  670.0(2),  $b$  1702.3(2),  $c$  1370.6(4) pm,  $\beta$  103.54(2)°,  $Z = 4$ ,  $V$  1519.68 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>. Empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -scans, 6 Reflexe, 9.46° ≤ 2 $\theta$  ≤ 37.22°);  $\mu$  19.22 cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 776$ ,  $d_{\text{röntg.}} = 1.64$  Mg m<sup>-3</sup>, Gerät Siemens-Stoe/AED II, Mo-K $\alpha$ -Strahlung,  $\theta/2\theta$  scans ( $h(0/9)$ ,  $k(0/24)$ ,  $l(-19/19)$ , 3° ≤ 2 $\theta$  ≤ 60°), 2220 Reflexe ( $I > 2.0 \sigma(I)$ ), 1959 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{merge}} = 0.032$ ). Die Struktur wurde gelöst mittels Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthesen. Anisotrope Verfeinerung für alle Atome außer C(11)–C(16), C(11A)–C(16A) und H-Atome,  $R = 0.053$ ,  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2} = 0.047$ .  $Goof = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 2.637$ , Restelektronendichte 0.77/–0.46 e<sup>-</sup>/Å<sup>3</sup>, shift/esd = 0.015/0.097 (mean/max). Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [5]; die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen [6]. Ergebnisse in Tab. 2a–2b.

## II. Reaktionen von [CpFe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**1a**) mit Phosphoryliden bei Überschuß an Bu<sup>n</sup>Li

### 1 a) Darstellung von (Carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyleisen)alkyliden-phosphoran (Methyliden, **3a**; Ethyliden, **3b**; Propyliden, **3c**)

7.71 mmol des entsprechenden Phosphoniumsalzes wurden in einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Magnetrührer und Septum in 100 ml abs. THF

oder Dioxan suspendiert. Zu dieser Suspension wurde zunächst ein Äquivalent  $\text{Bu}^n\text{Li}$  (15%-ige Lösung in Hexan) mittels einer Spritze langsam zugetropft, wobei das orangefarbene Ylid-LiX Addukt entstand. Dann wurde nochmals ein Äquivalent  $\text{Bu}^n\text{Li}$  zu dieser Ylidlösung gegeben, die Lösung färbte sich tiefrot. Dieser Ylidlösung wurde 1 g (2.8 mmol) **1a** fest zugegeben und anschließend unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung wurden 10 g Kieselgel (0.05–0.2) hinzugegeben und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit 200 ml Ether extrahiert und bis auf ca. 20 ml eingengt. Das rote Konzentrat wurde unter Argonschutz über eine kurze Säule gegeben ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutral, Aktivität 1;  $20 \times 2$  cm, Ether) und schnell chromatographiert. Auf der Säule erschienen drei Zonen: Die erste gelbe Zone bestand aus  $\text{Ph}_3\text{P}$  und  $\text{Cp}_2\text{Fe}$ , die zweite orangefarbene Zone aus **3** und die dritte rote Zone aus **1a**. Umkristallisationsversuche der als mikrokristalline orange Pulver erhaltenen Verbindungen **3** waren nur im Fall von **3c** erfolgreich; in einigen Fällen zersetzte sich das Produkt. Ausbeuten sehr unterschiedlich (bis 40% bezogen auf **1a**), mäßig luftstabile Substanz. Löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, in Lösung sehr luftempfindlich.

Gef.: C, 70.19; H, 5.79; P, 6.40.  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{FeOP}$  (438.3) (**3b**) ber.: C, 71.25; H, 5.29; P, 7.07%. Schmp. 65–70 °C (im abgeschmolzenen Röhrchen).

Gef.: C, 71.59; H, 5.43; P, 6.72.  $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{FeOP}$  (452.27) (**3c**) ber.: C, 71.68; H, 5.53; P, 6.86%. Schmp. 165 °C (im abgeschmolzenen Röhrchen).

Spektroskopische Eigenschaften Tab. 4.

#### 1 b) Röntgenstrukturanalyse von **3c**

Ein größerer irregulärer roter Kristallbrocken wurde auf passende Größe ( $0.2 \times 0.2 \times 0.25$  mm<sup>3</sup>) zurechtgeschnitten, monoklin,  $C_{2h}^5-P2_1/n$ ,  $a$  892.8(7),  $b$  1436.8(8),  $c$  1723.0(9) pm,  $\beta$  93.26°,  $Z = 4$ ,  $V$  2206.64  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>; empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -scans, 3 Reflexe,  $9 \leq 2\theta \leq 30^\circ$ ),  $\mu$  7.68 cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 740$ ,  $d_{\text{röntg}}$  1.36 Mg m<sup>-3</sup>; AED II Fa Siemens-Stoe, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\theta/\Omega$  scans ( $h -9/9$ ,  $k 0/14$ ,  $l 0/17$ ;  $3 < 2\theta < 42^\circ$ ), 2491 Reflexe im vermessenen Bereich möglich, davon 1241 mit  $I > 2\sigma(I)$ , unabhängige 1085 ( $I > 2.5\sigma(I)$ ),  $R_{\text{merge}} = 0.012$ . Die Struktur wurde gelöst mittels Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthesen. Der Cp-Ring (C(22)–C(26)) sowie die beiden nicht an das Eisen gebundenen Phenylringe der  $\text{PPh}_3$ -Gruppe (C(2)–C(7) und C(8)–C(13)) wurden mit Hilfe des SHELXTL-Unterprogramm AFIX [5] auf idealen Positionen festgehalten (Fünfring C–C 142.0 pm, Sechsring C–C 139.5 pm), die H-Atome mit HFIX [5] an das jeweilige C-Atom fixiert (C–H 96 pm). Eisen und Phosphor wurden anisotrop, C- und O-Atome isotrop und die Wasserstoffatome entsprechend den an sie gebundenen Kohlenstoffatomen ebenfalls isotrop verfeinert.  $R = 0.081$ ,  $R_w = 0.064$ . Restelektronendichte 0.78/–0.55 e/Å<sup>3</sup>, shift/esd (mean/max) = 0.09/1.7,  $\text{Goof} = 2.52$ . Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [5], die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen [6]. Ergebnisse Tab. 3a, b.

#### 2) Darstellung von [(Carbonyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\sigma$ -benzyl)(triphenylphosphan)eisen] (**5**)

Aus 7.7 mmol (3 g) Benzyltriphenylphosphoniumchlorid wird die tiefrote Ylid-Lösung wie unter **1a**) beschrieben dargestellt. 2.8 mmol (1 g)  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$  wurden zu dieser Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch 24 h am Rückfluß erhitzt.

Durch Zugabe von 10 g Kieselgel wird nach Abkühlung hydrolysiert, und dann das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit ca. 200 ml Ether extrahiert, auf etwa 10 ml eingengt und anschließend chromatographiert. Als stationäre Phase diente Alox (neutral, Aktivität 1, mit Argon begast), als Laufmittel wurde zuerst Hexan, dann ein Hexan/Toluol Gemisch mit wachsendem Toluolanteil verwendet.

Es werden 3 Zonen eluiert, zuerst eine gelbe, bestehend aus Phosphan und Ferrocen, als zweites das orange **5** und schließlich die rote Ausgangsverbindung **1a**. Durch teilweises Abziehen des Lösungsmittels aus der orangen Fraktion und langsames Kühlen auf  $-30^{\circ}\text{C}$  konnte eine Kristallisation zu feinen Plättchen erreicht werden.

Ausbeute an **5** 10% bezogen auf **1a**, löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, die Substanz ist an der Luft stabil, in Lösung zersetzt sie sich mit der Zeit, auch unter Argon; Fp.  $129^{\circ}\text{C}$ .

Gef.: C, 73.29; H, 5.47; P, 6.48.  $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{FeOP}$  (502.24)(**5**) ber.: C, 74.75; H, 5.42; P, 6.17%.

Spektroskopische Eigenschaften Tab. 4.

*3a) Darstellung von {Bicyclo(3.4.0)(1-dicarbonyl-h(1-3)cyclopentenyl)-2,3-benzo-4-phenyl-5,6-benzo-7,8-cyclopentenyl-9-phenyl}1-ferra-4-phosphanon (6)*

2 g (5.14 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})\text{Cl}$  wurden in einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Magnetrührer und Septum in 100 ml abs. THF suspendiert. Zu dieser Suspension wurde zunächst ein Äquivalent n-BuLi (15%-ige Lösung in Hexan) mittels einer Spritze langsam zugetropft, wobei das orangefarbene Ylid  $\text{PH}_3\text{P}=\text{CHPh} \cdot \text{LiCl}$  entstand. Dann wurde nochmals ein Äquivalent n-BuLi zu dieser Lösung gegeben. Dieser Ylidlösung wurde mit einer Substanzbirne 1 g (2.82 mmol) festes **1a** bei Raumtemperatur zugegeben. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde anschließend 36 h lang unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurden 100 g Kieselgel (0.05–0.2) hinzugegeben und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde mit 200 ml Ether extrahiert und bis auf ca. 20 ml eingengt. Das rote Produktgemisch wurde unter Argonschutz über eine kurze Säule gegeben ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutral, Aktivität 1;  $20 \times 2$  cm, Laufmittel Ether) und schnell chromatographiert. Die erste gelbe Zone enthielt  $\text{Ph}_3\text{P}$  und  $\text{Cp}_2\text{Fe}$ . Die zweite, orangerote Zone wurde unter Argonschutz aufgefangen, bis auf ca. 20 ml eingengt und mit einigen ml n-Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen fielen bei  $-78^{\circ}\text{C}$  orangefarbene Kristalle aus, die mit  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$  verunreinigt waren. Die Kristallisation gelang nicht immer; manchmal wurde die Substanz als Öl isoliert, wobei auch eine wiederholte Chromatographie kein anderes Ergebnis brachte. Die orangerote Substanz wurde als **6** identifiziert. Die dritte rote Zone bestand aus unumgesetztem **1a**. Ausbeute 10 mg (1% bez. **1a**), Fp.  $139\text{--}141^{\circ}\text{C}$ . **6** ist in Lösung eine äußerst luftempfindliche Substanz, löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Spektroskopische Eigenschaften Tab. 5.

Gef.: C, 72.35; H, 4.97; P, 6.43.  $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{FeO}_2\text{P}$  (526.3) (**6**) ber.: C, 73.02; H, 4.40; P, 5.89%.

*3b) Röntgenstrukturanalyse von 6*

Gelber irregulärer Kristall ( $0.1 \times 0.1 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ), monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a$  1229.2(7),  $b$  1924.8(10),  $c$  1266.9(10) pm,  $\beta$   $94.54(6)^{\circ}$ ,  $Z = 4$ ,  $V$   $2988.02 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ; empirische

Absorptionskorrektur ( $\psi$ -scans, 6 Reflexe  $6.80^\circ \leq 2\theta \leq 14.57^\circ$ ),  $\mu$   $11.25 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1472$ ,  $d_{\text{röntg.}} 1.16 \text{ Mg m}^{-3}$ ; Syntex R3, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\theta/2\theta$  scans ( $h(0/15)$ ,  $k(0/23)$ ,  $l(-16/16)$ ,  $2.5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ), 1615 Reflexe ( $I > 2.5\sigma(I)$ ), 1121 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{merge}} = 0.07$ ). Die Struktur wurde gelöst mittels Patterson-, Fourier-, und Differenzfouriersynthesen. Anisotrope Verfeinerung für P und Fe, alle anderen Atome isotrop, wobei die C-Atome der vier Phenylringe mit Hilfe des Programmteiles AFIX (SHELXTL) [5] auf idealen Positionen festgehalten wurden. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden nicht bestimmt.  $R_{\text{iso}} = 0.16$ ,  $R_w = 0.083$ . Restelektronendichte  $0.64 / -0.44 \text{ e}^- / \text{\AA}^3$ , shift/esd = 0.591,  $Goof = 3.625$ . Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [5], die Atomformfaktoren wurden den International Tables [6] entnommen. Ergebnisse Tab. 6a, b.

### III. Umsetzung von **1a** mit $(\text{CH}_3)_2\text{PhP}=\text{CH}_2 \cdot \text{LiI}$

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler, Septum und Stickstoffhahn wurden 1.55 g (5.65 mmol)  $((\text{CH}_3)_2\text{PhPCH}_3)\text{I}$  unter Argon in 100 ml abs. THF suspendiert. Dieser Suspension wurde mit einer Spritze ein Äquivalent n-BuLi (15%-ige Lösung in Hexan) zugetropft. Dabei entstand eine klare hellgelbe Lösung. Dieser Lösung wurde nun 1 g (2.82 mmol) **1a** fest bei Raumtemperatur mittels einer Substanzbirne zugegeben. Während der Zugabe färbte sich die Lösung schlagartig grün. Anschließend wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abzug des Lösungsmittels im Hochvakuum wurde versucht zu chromatographieren. Eine Trennung des Reaktionsgemisches war jedoch nicht möglich, da die Farbe bei Kontakt mit dem Säulenmaterial ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Kieselgel) sofort nach rot umschlug, wobei wieder die Ausgangssubstanz **1a** entstand. Daraufhin wurde die grüne Reaktionsmischung mehrmals mit n-Hexan und mit wenig kaltem Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das entstandene grüne Pulver konnte als  $[(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeFe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_3)]$  **8** identifiziert werden. Ausbeute 900 mg (77% bez. auf **1a**), Fp.  $140^\circ\text{C}$  (Zers. im abgeschmolzenen Röhrchen), äußerst luftempfindliche Substanz, löslich in Ether,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF, unlöslich in polaren Lösungsmitteln. Spektroskopische Eigenschaften Tab. 5.

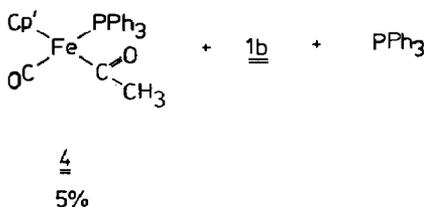
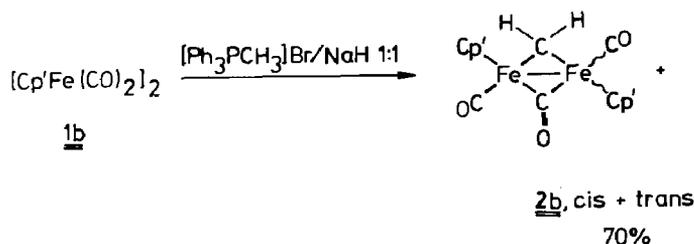
Gef.: C, 46.46; H, 5.18; P, 6.96.  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{P}$  (416.0) (**8**) ber.: C, 49.08; H, 5.08; P, 7.44%.

Die Verbindung konnte nur in der Glove-Box gehandhabt werden.

### Diskussion der Ergebnisse

Die von uns gefundene Darstellung von  $\mu$ -Alkylidenverbindungen des Typs **2** über Phosphorylide [1] hat sich als präparativ einfacher Zugang zu diesen Eisenkomplexen erwiesen. Die hier berichtete, leicht modifizierte Darstellung von  $[(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CO})[\text{CpFe}(\text{CO})_2]]$  (**2a**) führt zu Ausbeuten von bis zu 70%. Nebenprodukte bei dieser Darstellungsmethode (Gl. 1a) sind  $\text{PPh}_3$  und wenig Ferrocen. Als Basen für die Darstellung der Phosphorylide aus den Phosphoniumsalze können neben n-Butyllithium auch NaH [7] und  $\text{K}(\text{OBU}^t)$  [8] herangezogen werden.

Bei der chromatographischen Reinigung des nach Gl. 2 dargestellten Methylcyclopentadienyl-Dimers,  $\{(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CH}_2)[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\}$  ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ) (**2b**), fällt ein *cis/trans* Isomeren-Gemisch von **2b** an; durch fraktionierte Kristallisation bei niedriger Temperatur konnte reines *cis-2b* erhalten werden (FD-MS:



Molpeak  $m/e = 368(100\%), 366(7\%), 369(22\%)$ ). Die physikalischen Eigenschaften von **2b** (Tab. 1) sind praktisch mit denen von **2a** identisch. In Lösung bei R.T. bildet sich ebenfalls ein *trans/cis* Gleichgewicht (1/3) aus, wie es NMR-spektroskopisch auch für **2a** nachgewiesen wurde [9].

Ein Ziel dieser Arbeit war, die unterschiedliche Reaktivität von  $[\text{CpFe(CO)}_2]_2$  (**1a**) ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ) [1],  $[\text{Cp}'\text{Fe(CO)}_2]_2$  (**1b**) ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ) und  $[\text{Cp}^*\text{Fe(CO)}_2]_2$  (**1c**) ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) gegenüber  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}$  darzulegen. Wie erwartet konnte mit **1b** analog **1a** der  $\mu$ -Methylenkomplex **2b**  $[\text{Cp}'\text{Fe(CO)}_2]_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CO})$ , erhalten werden. Allerdings waren die Ausbeuten an **2b** deutlich geringer (15% **2b**, 70% **2a**), obwohl bei höheren Temperaturen und mit längeren Reaktionszeiten gearbeitet wurde. **1c** reagiert unter gleichen Bedingungen nicht mehr. Grund hierfür sind sicherlich die in der Reihe **1a**, **1b** und **1c** abnehmende Elektrophilie der Eisenzentralatome sowie die zunehmende sterische Hinderung. Abnehmende Basisität und sterische Hinderung bei den Yliden zeigen den gleichen Effekt [1].

Durch NDO-Berechnungen [10] konnten die Ladungen an den einzelnen Atomen in den Spezies  $[\text{CpM(CO)}_2]_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (**1a**), Ru) berechnet werden. Es ergab sich, daß in **1a** die Eisenzentralatome die höchste positive Ladung tragen; bei dem Rutheniumanalogon sind dies die terminalen und verbrückenden Carbonylkohlenstoffatome. Damit läßt sich erklären, warum **1a**, nicht aber die Ru-Verbindung direkt mit den Phosphoryliden,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ), zu den  $\mu$ -Alkylidenkomplexen des Typs **2** reagiert, obwohl die entsprechenden Ru-Verbindungen bekannt sind [2,3].

Ein größerer Kristall, von dem zunächst angenommen worden war, daß es sich um reines **2b** handelte, wurde halbiert, eine Hälfte röntgenographisch, die andere  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Nach Auskunft der Röntgenstrukturanalyse und des  $^1\text{H-NMR}$  Spektrums (Tab. 1) handelt es sich jedoch um einen Mischkristall von *cis-2b* und *cis-1b* im Verhältnis 1/1. Eine Darstellung der Molekülstruktur gibt Fig. 1 wieder, Lageparameter sowie ausgesuchte Bindungslängen und -winkel finden sich in den Tab. 2a und 2b.

Tabelle 1

Spektroskopische Eigenschaften von **2b** und **4**

<sup>1</sup> H-NMR des Mischkristalls <b>1b/2b</b> (360 MHz, CDCl <sub>3</sub> /TMS)				
Int.	δ	Zuordnung		
1	9.92 (s)	1 H in μ-CH <sub>2</sub> , <b>2b</b> ( <i>cis</i> )		
0.25	9.42 (s)	2 H in μ-CH <sub>2</sub> , <b>2b</b> ( <i>trans</i> ) <sup>a</sup>		
1	8.48 (s)	1 H in μ-CH <sub>2</sub> , <b>2b</b> ( <i>cis</i> )		
16	4.72–4.35 (m)	arom. Protonen in η <sup>5</sup> -CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> , <b>1b</b> + <b>2b</b>		
13	2.10–1.97 (2s)	CH <sub>3</sub> -Gruppen in <b>1b</b> + <b>2b</b>		

4: IR (Nujol/KBr, cm <sup>-1</sup> , Gerät PE 283); <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> /TMS, 300 MHz, Gerät Bruker WH300, δ-Werte); FD-Massenspektrum (Toluol, 15 mA, Gerät 311A)				
IR: (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung	<sup>1</sup> H-NMR: δ-Werte	Zuordnung	FD-MS: <i>m/e</i> , rel. Int.
1910sst	ν(CO) (endstg.)	7.68–7.33 m	PPh <sub>3</sub>	Molpeak bei 468
1595st	ν(CO) in COCH <sub>3</sub>	4.35–4.07 m	η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	466 10%
1570m, 1585m	ν(C=C) arom.	2.29 s	CH <sub>3</sub> in COCH <sub>3</sub>	467 7%
1090m	ν(P–C) arom.	1.93 s	CH <sub>3</sub> in Cp'	468 100%
820m	δ(CH) in η <sup>5</sup> -Cp'			469 37%
750m				470 9%
700s	δ(CH) in Ph			440 <i>M</i> – CO

<sup>a</sup> *cis/trans* Umlagerung bei R.T. in Lösung

Die Struktur von *cis*-**2b** ist der von *cis*-**2a** [1] vergleichbar, auch wenn ein direkter Vergleich der Bindungsparameter wegen der deutlich schlechteren Qualität der Röntgenstrukturanalyse (schlechtes Kristallmaterial) von **2a** nur mit Vorbehalt durchzuführen ist (Tab. 2c). Außerdem liegt *cis*-**2b** als Mischkristall mit *cis*-**1b** vor, wodurch eine Brückenposition zwischen den beiden Eisenatomen statistisch mit einer (μ-CO)- bzw. einer (μ-CH<sub>2</sub>)-Gruppe besetzt ist (1/1). In Fig. 1 ist nur die (μ-CH<sub>2</sub>)-Gruppe eingezeichnet. Weiterhin ist einer der Cp'-Ringe statistisch verteilt; die beiden Lagen (1/1) sind in Fig. 1 wiedergegeben. Die *cis*-Anordnung von **1b** und **2b** im Mischkristall ist evident. Die Winkel an den Brückenatomen

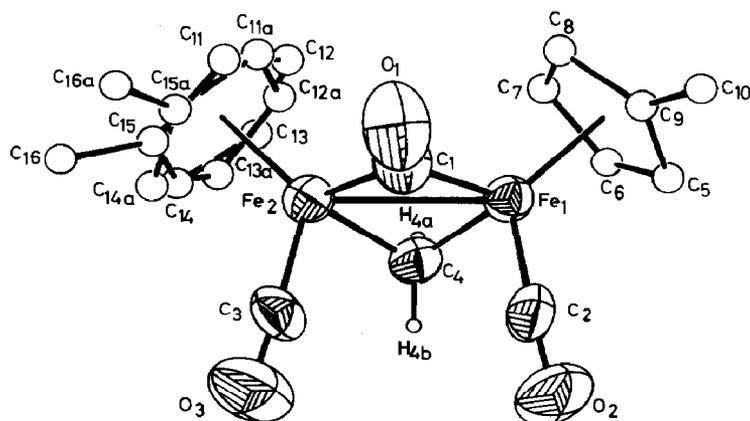


Fig. 1. Darstellung der Molekülstruktur eines Mischkristalls von **1b/2b** (1/1); in der Figur ist von den statistisch vorliegenden μ-CO bzw. μ-CH<sub>2</sub>-Gruppen letztere eingezeichnet.

(Fe(1)–C(1)–Fe(2)  $84.5(3)^\circ$  und Fe(1)–C(4)–Fe(2)  $80.6(3)^\circ$ ) erfüllen das Dahl-Kriterium und zeigen somit eine Metall–Metall-Bindung an. Der  $\text{Fe}_2\text{C}_2$ -Ring ist wie bei *cis-1a* [11] nicht eben, die Innenwinkelsumme beträgt  $356.8(3)^\circ$  (*cis-1a*  $357.3(3)^\circ$ ), der Winkel zwischen den Ebenen Fe(1)–C(1)–Fe(2) und Fe(1)–C(4)–Fe(2)  $160.6^\circ$  (*cis-1a*  $164^\circ$ ).

Tabelle 2c gibt einen Überblick über einige Bindungslängen von  $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2^-$  (R = H, Me) und  $\mu$ -Methylen-Komplexen der Zusammensetzung  $\{(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CH}_2)[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]\}$ . Es wird deutlich, daß die Bindungslängen in **2b** im Erwartungsbereich liegen; dies gilt auch für die Bindungswinkel (Tab. 2b).

Bei der Darstellung von (**2b**) wurde überraschenderweise ein Nebenprodukt isoliert, das bei der Darstellung von **2a** nicht beobachtet worden war. Es handelt sich dabei um den monomeren Acylkomplex **4** (Gl. 2). **4** zeigt in polaren Lösungsmitteln eine geringere Löslichkeit als **2b** und kann so von diesem getrennt werden.

**4** enthält neben einer CO- und einer  $\text{PPh}_3$ -Gruppe einen  $\eta^5\text{-(H}_4\text{MeC}_5\text{)-}$ Ring sowie eine  $\eta^1$ -gebundene  $\text{CH}_3\text{CO-}$ Gruppe. **4** wurde durch Elementaranalyse, IR-,  $^1\text{H-NMR-}$ Spektroskopie sowie massenspektroskopisch untersucht (Tab. 1) [15]. Schon früher hatten wir bei der Umsetzung von  $\text{PPh}_3=\text{CH}_2$  mit  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$

Tabelle 2a

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Temperaturfaktoren ( $\times 10^3$ ) von **2b**

Atom	x	y	z	U
Fe(1)	1271(1)	6420(1)	9014(1)	42(1) <sup>a</sup>
Fe(2)	1410(1)	7877(1)	9377(1)	46(1) <sup>a</sup>
C(1)	2842(10)	7243(4)	8654(4)	51(3) <sup>a</sup>
O(1)	4025(8)	7330(3)	8157(4)	97(3) <sup>a</sup>
C(2)	3421(11)	6117(4)	9912(5)	56(3) <sup>a</sup>
O(2)	4825(9)	5892(3)	10494(4)	95(3) <sup>a</sup>
C(3)	3597(12)	7917(4)	10350(5)	58(3) <sup>a</sup>
O(3)	5088(9)	7973(4)	10966(4)	95(3) <sup>a</sup>
C(4)	314(11)	7011(4)	10036(5)	57(3) <sup>a</sup>
O(4)	–541(15)	6926(5)	10646(6)	57(4) <sup>a</sup>
C(5)	440(11)	5266(4)	8570(5)	61(3) <sup>a</sup>
C(6)	–1319(11)	5661(4)	8702(5)	76(3) <sup>a</sup>
C(7)	–1684(11)	6276(4)	8037(5)	66(3) <sup>a</sup>
C(8)	–177(11)	6269(4)	7482(4)	53(3) <sup>a</sup>
C(9)	1153(10)	5633(4)	7795(4)	46(2) <sup>a</sup>
C(10)	2939(11)	5374(4)	7378(5)	67(3) <sup>a</sup>
C(11)	763(15)	8670(6)	8103(6)	66(4)
C(12)	–1081(15)	8277(6)	8150(6)	69(4)
C(13)	–1504(15)	8445(6)	9097(6)	47(3)
C(14)	77(15)	8942(6)	9634(6)	38(3)
C(15)	1479(15)	9081(6)	9020(6)	50(3)
C(11a)	–116(14)	8473(5)	8058(5)	41(3)
C(12a)	–1567(14)	8309(5)	8638(5)	55(4)
C(13a)	–891(14)	8684(5)	9583(5)	67(4)
C(14a)	978(14)	9079(5)	9587(5)	82(5)
C(15a)	1457(14)	8949(5)	8645(5)	54(4)
C(16)	3386(25)	9607(9)	9136(11)	80(5)
C(16a)	3322(31)	9276(11)	8290(12)	115(6)

<sup>a</sup>  $U_{\text{equiv.}} = 1/3$  Spur  $\bar{U}$ .

eine Acylierungsreaktion beobachtet [1]; die Acylierung eines Phenylrings des Phosphanliganden führte dabei zu  $(C_5H_5)Mn(CO)_2(PPh_2(o-C_6H_4(CH_3CO)))$ . Im vorliegenden Fall bleibt die  $CH_3CO$ -Gruppe am Metall gebunden. Was die Bildung der Acylfunktion anbetrifft, so wäre es denkbar, daß zunächst die Fe-Fe-Bindung in **1b** gespalten wird, und daß dann ein Ylid-Molekül eine CO-Gruppe am Kohlenstoffatom unter  $PPh_3$ -Eliminierung und Koordination von  $PPh_3$  an das Zentralatom angreift.

Tabelle 2b

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -Winkel ( $^\circ$ ) von **2b**

Fe(1)–Fe(2)	252.7(2)	Fe(1)–C(1)	188.6(7)	Fe(1)–C(2)	173.9(7)
Fe(1)–C(4)	195.0(8)	Fe(1)–C(5)	209.2(7)	Fe(1)–C(6)	212.4(8)
Fe(1)–C(7)	212.9(7)	Fe(1)–C(8)	211.3(6)	Fe(1)–C(9)	212.9(6)
Fe(2)–C(1)	187.4(7)	Fe(2)–C(3)	216.9(7)	Fe(2)–C(4)	195.9(8)
Fe(2)–C(11)	216.9(9)	Fe(2)–C(12)	218.2(8)	Fe(2)–C(13)	213.1(10)
Fe(2)–C(14)	208.7(10)	Fe(2)–C(15)	211.1(10)	Fe(2)–C(11a)	211.6(7)
Fe(2)–C(12a)	214.5(9)	Fe(2)–C(13a)	213.3(9)	Fe(2)–C(14a)	209.7(9)
Fe(2)–C(15a)	208.6(9)	C(1)–O(1)	117.0(9)	C(2)–O(2)	114.8(8)
C(3)–O(3)	115.1(8)	C(2)–O(4)	112.9(13)		
Fe(2)–Fe(1)–C(1)	47.6(2)	Fe(2)–Fe(1)–C(2)	99.5(2)		
C(1)–Fe(1)–C(2)	89.1(3)	Fe(2)–Fe(1)–C(4)	49.9(2)		
C(1)–Fe(1)–C(4)	95.8(3)	C(2)–Fe(1)–C(4)	90.1(3)		
C(2)–Fe(1)–C(5)	92.7(3)	C(1)–Fe(1)–C(5)	138.4(3)		
C(2)–Fe(1)–C(6)	117.5(3)	C(4)–Fe(1)–C(5)	125.7(3)		
C(1)–Fe(1)–C(7)	114.5(3)	C(1)–Fe(1)–C(6)	151.4(3)		
C(4)–Fe(1)–C(7)	95.6(3)	C(4)–Fe(1)–C(6)	93.9(3)		
C(1)–Fe(1)–C(8)	89.1(3)	C(2)–Fe(1)–C(7)	154.9(3)		
C(4)–Fe(1)–C(8)	128.7(3)	C(2)–Fe(1)–C(8)	141.1(3)		
C(2)–Fe(1)–C(9)	104.0(3)	C(1)–Fe(1)–C(9)	100.5(3)		
Fe(1)–Fe(2)–C(1)	48.0(2)	C(4)–Fe(1)–C(9)	158.5(3)		
C(1)–Fe(2)–C(3)	89.1(3)	Fe(1)–Fe(2)–C(3)	100.1(2)		
C(1)–Fe(2)–C(4)	95.9(3)	Fe(1)–Fe(2)–C(4)	49.6(2)		
C(3)–Fe(2)–C(11)	124.6(4)	C(3)–Fe(2)–C(4)	90.9(3)		
C(3)–Fe(2)–C(12)	159.3(4)	C(1)–Fe(2)–C(11)	87.9(3)		
C(1)–Fe(2)–C(13)	136.6(3)	C(4)–Fe(2)–C(11)	144.5(3)		
C(4)–Fe(2)–C(13)	89.9(3)	C(1)–Fe(2)–C(12)	99.6(3)		
C(1)–Fe(2)–C(14)	151.9(3)	C(4)–Fe(2)–C(12)	106.8(3)		
C(4)–Fe(2)–C(14)	110.7(4)	C(3)–Fe(2)–C(13)	133.9(3)		
C(3)–Fe(2)–C(15)	94.6(3)	C(3)–Fe(2)–C(14)	98.8(3)		
C(3)–Fe(2)–C(11a)	142.1(4)	C(1)–Fe(2)–C(15)	113.3(3)		
C(1)–Fe(2)–C(12a)	118.9(3)	C(4)–Fe(2)–C(15)	150.3(4)		
C(4)–Fe(2)–C(12a)	93.9(3)	C(1)–Fe(2)–C(11a)	91.7(3)		
C(1)–Fe(2)–C(13a)	156.4(2)	C(4)–Fe(2)–C(11a)	126.6(3)		
C(4)–Fe(2)–C(13a)	93.6(3)	C(3)–Fe(2)–C(12a)	150.9(3)		
C(3)–Fe(2)–C(14a)	88.6(3)	C(3)–Fe(2)–C(13a)	112.3(3)		
C(3)–Fe(2)–C(15a)	103.3(3)	C(1)–Fe(2)–C(14a)	137.7(3)		
C(4)–Fe(2)–C(14a)	126.3(3)	C(1)–Fe(2)–C(15a)	100.5(3)		
C(4)–Fe(2)–C(15a)	158.3(3)	Fe(1)–C(1)–Fe(2)	84.5(3)		
Fe(1)–C(1)–O(1)	130.0(5)	Fe(2)–C(1)–O(1)	137.3(5)		
Fe(1)–C(2)–O(2)	177.7(6)	Fe(2)–C(3)–O(3)	176.3(7)		
Fe(1)–C(4)–Fe(2)	80.6(3)	Fe(1)–C(4)–O(4)	140.8(7)		
Fe(2)–C(4)–O(4)	138.5(7)				

Tabelle 2c

Vergleich wichtiger Bindungsparameter von  $[(C_5R_5)Fe(CO)_2]_2$ - und  $\{(\mu-CO)(\mu-CH_2)(C_5R_5Fe(CO)_3)_2\}$ -Spezies

	Raum- gruppe	Fe-Fe	Fe-C $\mu-CH_2$	Fe-C $\mu-CO$	Fe-C endst. CO	Fe-C Ring	C-O	Lit.
<i>trans</i> - $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$	$P2_1/c$ $Z = 2$	253.4(2)		190.0(5) 191.8(5)	174.8(6)	211.4(8)	115.7(7) 118.8(6)	12
Neutronenbeugung		253.89(3)		192.79(8) 192.04(8)	176.11(8)	212.72(8)	115.05(10) 117.99(9)	13
<i>cis</i> - $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$	$P2_1/c$ $Z = 4$	253.1(2)		191.8(7) 191.6(7)	173.0(7) 176.0(8)	211.4(8) 210.4(10)	114.7(10) 115.9(5)	11
1 : 1 Mischkristall aus <i>cis</i> - $[Cp'Fe(CO)_2]_2$ und <i>cis</i> - $\{(\mu-CH_2)(\mu-CO)(Cp'Fe(CO)_2)\}$	$P2_1/c$ $Z = 4$	252.7(2)	195.0(8) 195.9(8)	188.6(7) 187.4(7)	173.9(7) 173.6(7)	212.1(7) 212.4(9)	117.0(9) 115.1(8)	diese Arbeit
<i>cis</i> - $\{(\mu-CH_2)(\mu-CO)(Cp'Fe(CO)_2)\}$ (2a)	$P2_1/n$ $Z = 4$	251.1(8)	206(4) 189(5)	187(5) 187(4)	153(7) 156(5)	205(5) 205(7)	131(9) 132(7)	1
<i>trans</i> - $[C_5Me_5Fe(CO)_2]_2$	$P2_1/n$ $Z = 2$	256.0(1)		192.2(2) 193.6(2)	175.3(3)	214.2(2)	115.4(2) 117.2(3)	14

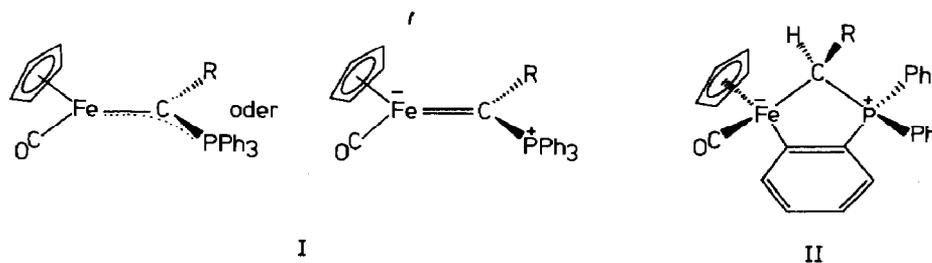


Fig. 2. Schematische Darstellung der beiden aufgrund der stöchiometrischen Zusammensetzung und der spektroskopischen Daten möglich Isomeren bei den Spezies 3; die Röntgenstrukturanalyse von 3c bestätigte 2/II.

Bei der Darstellung der Phosphorylide wird BuLi im Überschuß eingesetzt. Die Lösungen der so hergestellten Phosphorylide werden bei den weiteren Reaktionen direkt eingesetzt, so daß die Base Butyllithium auch bei den Folgereaktionen vorliegt. In Abhängigkeit vom BuLi-Überschuß beobachtet man nun bei den

Tabelle 3a

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Temperaturfaktoren ( $\times 10^3$ ) von 3c

Atom	x	y	z	U
Fe(1)	871(3)	9406(2)	6979(1)	42(1) <sup>a</sup>
C(27)	1645(20)	10365(14)	6576(11)	71(7)
O(27)	2048(14)	11024(9)	6273(7)	84(5)
C(1)	719(16)	10164(11)	8000(9)	46(5)
C(20)	1606(21)	10059(16)	8651(11)	119(9)
C(21)	3275(19)	10456(13)	8534(11)	98(7)
C(22)	1056(15)	8273(9)	6235(5)	84(7)
C(23)	2490(15)	8485(9)	6591(5)	84(7)
C(24)	2425(15)	8343(9)	7404(5)	79(7)
C(25)	952(15)	8044(9)	7551(5)	66(6)
C(26)	106(15)	8000(9)	6829(5)	79(7)
P(1)	-1265(4)	10157(3)	8127(3)	34(2) <sup>a</sup>
C(14)	-2033(15)	10316(10)	7167(8)	35(5)
C(15)	-3460(15)	10677(11)	6974(8)	45(5)
C(16)	-3953(16)	10632(12)	6215(8)	49(5)
C(17)	-3115(16)	10245(11)	5647(9)	53(5)
C(18)	-1694(15)	9918(10)	5833(8)	35(5)
C(19)	-1146(15)	9896(11)	6609(8)	33(4)
C(3)	-3151(10)	8626(7)	8098(4)	47(5)
C(4)	-3802(10)	7841(7)	8416(4)	62(6)
C(5)	-3289(10)	7520(7)	9148(4)	59(6)
C(6)	-2125(10)	7984(7)	9561(4)	61(6)
C(7)	-1475(10)	8769(7)	9243(4)	42(5)
C(2)	-1988(10)	9090(7)	8511(4)	32(5)
C(9)	-2817(11)	10917(6)	9364(7)	58(6)
C(10)	-3105(11)	11622(6)	9891(7)	71(6)
C(11)	-2404(11)	12486(6)	9835(7)	69(6)
C(12)	-1414(11)	12643(6)	9251(7)	83(7)
C(13)	-1126(11)	11938(6)	8723(7)	70(6)
C(8)	-1827(11)	11075(6)	8780(7)	33(5)

<sup>a</sup>  $U_{\text{equiv.}} = 1/3 \text{ Spur } \bar{U}$ .

Tabelle 3b

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) von **3c**

Fe(1)–C(27)	1.71(2)	Fe(1)–C(1)	2.08(2)	P(1)–C(2)	1.81(1)	P(1)–C(14)	1.77(1)
Fe(1)–C(22)	2.08(1)	Fe(1)–C(23)	2.10(1)	C(14)–C(15)	1.40(2)	P(1)–C(8)	1.82(1)
Fe(1)–C(24)	2.16(1)	Fe(1)–C(25)	2.19(1)	C(15)–C(16)	1.36(2)	C(14)–C(19)	1.42(2)
Fe(1)–C(26)	2.14(1)	Fe(1)–C(19)	2.00(1)	C(17)–C(18)	1.37(2)	C(16)–C(17)	1.38(2)
C(27)–O(27)	1.15(2)	C(1)–C(20)	1.34(2)			C(18)–C(19)	1.40(2)
C(1)–P(1)	1.80(2)	C(20)–C(21)	1.62(3)				
C(27)–Fe(1)–C(1)	88.2(8)	C(1)–Fe(1)–C(19)	89.1(6)	Fe(1)–C(27)–O(27)	174.1(15)		
Fe(1)–C(1)–P(1)	102.2(7)	C(1)–C(20)–C(21)	111.0(16)	C(1)–P(1)–C(14)	102.6(7)		
C(14)–P(1)–C(2)	109.0(6)	P(1)–C(14)–C(15)	124.7(11)	C(15)–C(16)–C(17)	122.3(13)		
C(15)–C(16)–C(17)	122.9(14)	C(17)–C(18)–C(19)	119.9(14)	Fe(1)–C(19)–C(18)	124.8(11)		
P(1)–C(2)–C(7)	120.4(3)	P(1)–C(8)–C(13)	117.4(3)	C(27)–Fe(1)–C(19)	88.0(7)		
Fe(1)–C(1)–C(20)	125.7(13)	C(20)–C(1)–P(1)	115.8(13)	C(1)–P(1)–C(2)	115.1(6)		
C(1)–P(1)–C(8)	112.3(6)	C(2)–P(1)–C(8)	105.8(5)	P(1)–C(14)–C(19)	112.2(10)		
C(14)–C(15)–C(16)	116.9(14)	C(16)–C(17)–C(18)	120.2(14)	Fe(1)–C(19)–C(14)	117.5(10)		
C(14)–C(19)–C(18)	117.5(12)	P(1)–C(2)–C(3)	119.4(3)	P(1)–C(8)–C(9)	122.4(3)		

Ylidumsetzungen verschiedene Reaktionsverläufe; dies trifft bei der Verwendung von NaH oder K(OBu<sup>t</sup>) nicht zu.

So kann beispielsweise der Anteil der Spezies **3** in den Reaktionsprodukten in Gl. 1 erhöht werden, wenn das Verhältnis **1a**: BuLi von 1/1 auf 1/3 gesteigert wird, d. h. bei einem Verhältnis 1/3 liegen praktisch nur noch die Verbindungen **3** (40%ige Ausbeute) vor.

So wurden mit den Phosphoryliden Ph<sub>3</sub>P=CHR mit R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> die Spezies **3a–3c** dargestellt. Für sie wurde auf Grund der spektroskopischen Eigenschaften und der Elementaranalysen – sowie der Ähnlichkeit in der Zusammensetzung mit (CO)<sub>5</sub>ReCH=PPh<sub>3</sub> [16] – zunächst die Struktur eines metallorganischen Ylids vorgeschlagen, wobei der CRPPh<sub>3</sub>-Rest als 3e<sup>-</sup>-Donor fungieren sollte (Fig. 2 (I)) [17].

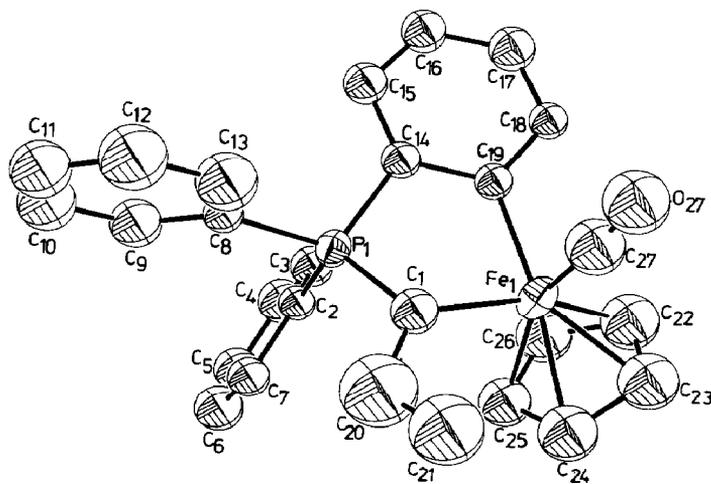


Fig. 3. Darstellung der Molekülstruktur von **3c**; die thermischen Ellipsoide (Fe(1), P(1)) entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Nachdem **3a** und **3b** nicht kristallin erhalten werden konnten, gelang es nun von **3c** für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu züchten. Die Strukturbestimmung ergab, daß **3c** – und damit auch **3a** und **3b** – als Metallacyclen zu formulieren sind (Fig. 2/II). Figur 3 gibt die Struktur von **3c** wieder, Tabellen 3a, b die Lageparameter sowie die wichtigsten Bindungswinkel und -abstände. Wir haben in Kauf genommen, daß der vermessene Kristall ein zu kleines Reflex-/Parameterzahl-Verhältnis ergab. Wie im experimentellen Teil beschrieben konnte dieses Verhältnis durch "Fixieren von bekannten Baugruppen" verbessert werden. Vor diesem Hintergrund ergibt sich folgendes Bild. **3c** bildet im Kristall diskrete Moleküle der Zusammensetzung  $C_{27}H_{25}FeOP$  aus. Das Eisenzentralatom kann als verzerrt tetraedrisch oder oktaedrisch koordiniert angesehen werden, je nachdem ob der Cp-Ligand eine oder drei Koordinationsstellen besetzen soll. Betrachtet man aber die Winkel  $C(1)-Fe-C(27)$ ,  $C(1)-Fe-C(19)$  und  $C(19)-Fe-C(27)$  mit  $88.2(8)$ ,  $89.1(6)$  und  $88.0(7)^\circ$ , so ist die Annahme einer oktaedrischen Anordnung sinnvoller. Diese Aussage wird auch gestützt durch die Tatsache, daß das Eisenatom – zumindest formal – eine für oktaedrische Komplexe stabile  $d^6$ -Elektronenkonfiguration besitzt, um der 18-Elektronenregel zu gehorchen. Um die positive Ladung am Ylid-Phosphoratom zu kompensieren, muß das Eisen eine negative Ladung mehr tragen, als seiner Bindung an  $Cp^-$ ,  $Alkyl^-$  und  $Aryl^-$  entspricht. Die Koordination am Eisen wird durch eine CO-Gruppe komplettiert. Der Fünfring-Metallacyclus enthält das Eisenzentralatom, den "Ylidkohlenstoff" C(1), das "Ylid-Phosphoratom" sowie die Kohlenstoffatome C(14) und C(19), die gleichzeitig Ringglieder eines Phenylrings der  $PPh_3$ -Gruppe sind. Der Fünfring ist nicht eben, er ist entlang der Ringdiagonalen Fe–P abgelenkt. Der Winkel der Ebenennormalen beträgt  $39.6^\circ$ . Die Bindungslängen im Fünfring (Tab. 4b) sind alle in den Bereich von Einfachbindungen einzuordnen mit Ausnahme der Bindung C(14)–C(19) mit  $142(2)$  pm, die als Teil des am Metallacyclus partizipierenden Phenylrings der  $PPh_3$ -Gruppe aber eine derartige Bindungslänge erwarten läßt. Die Bindungslängen in diesem Phenylring variieren (Tab. 4), die Unterschiede sind jedoch innerhalb  $2\sigma$  nicht signifikant; der Ring ist praktisch koplanar mit der Ebene Fe, P, C(14), C(15), der Winkel der beiden Ebenennormalen beträgt  $4.5^\circ$ . An C(1) ist noch ein Wasserstoffatom gebunden, das aus der Differenzfouriersynthese nicht ermittelt werden konnte, das aber aufgrund des  $^1H$ -NMR- und des FD-Massenspektrums vorhanden sein muß. Aus der Sicht der Röntgenstrukturanalyse spricht hierfür, daß die Umgebung am C(1) nicht eben ist ("Innenwinkelsumme"  $343.7^\circ$ ). Der Carbonyl Fe–C Abstand (Fe–C(27)  $171(2)$  pm) ist, ebenso wie der Abstand C(27)–O(27) mit  $115(2)$  pm, im Erwartungsbereich.

Die Koordination am Phosphoratom ist tetraedrisch (Tab. 4b); die beiden "freien" Phenylringe (C(2)–C(7)(A) und C(8)–C(13)(B)) sowie der in den Metallacyclus eingebundene (C(14)–C(19)(C)) sind propellartig gegeneinander verdreht (Winkel der Ebenennormalen: A/B  $64.4^\circ$ , A/C  $99.7^\circ$ , B/C  $94.6^\circ$ ).

Mit dem Strukturvorschlag 2/I konnten alle spektroskopischen Daten (Tab. 4) der Spezies **3** zufriedenstellend erklärt werden [17], aber auch die durch die Röntgenstrukturanalyse nun bestätigte Metallacyclusstruktur 2/II erklärt die Fragmentierung in den Massenspektren sowie die  $^1H$ -NMR-Spektren problemlos. Die bei allen  $^1H$ -NMR-Spektren auftretenden Signale bei 6.8–7.0 ppm können dann den Protonen im  $\sigma$ -gebundenen Phenylring zugeordnet werden. So beobachtet man z.B. im  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $CpMo(CO)_2(PPh_3)(\sigma-C_6H_5)$  [18] ein Multiplett bei

Tabelle 4

Spektroskopische Eigenschaften der Produkte CpFe(CO)(CRPPh<sub>3</sub>) (3) und CpFe(CO)(PPh<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (5)

A) IR-Spektren (3a und 3b, Nujol/KBr; 3c, 5, KBr-Preßling; Geräte: 3a, 3b und 5, Perkin-Elmer 283; 3c, Perkin-Elmer 577)

	$\nu(\text{CH})$ in C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$\nu(\text{CO})$ (endständig)	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (Aromat)	$\delta(\text{C}-\text{H})$	$\nu(\text{P}-\text{C})$ (Aromat)	$\delta(\text{C}-\text{H})$ in Cp	$\delta(\text{C}-\text{H})$ in C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>3a</b> (R = H)		1895sst	1563m	1440st 1310s 1165s 1420m 1275s 1118m 1232s 1108s	1077s 1000s	810m	755m, 748m 740m, 726m 696m
<b>3b</b> (R = CH <sub>3</sub> )		1914st 1903sch 1887sch 1880st	1565m	1440st 1310s 1160s 1418m 1265s 1105m 1230s	1075s 1023s	805m	720m 710sch 695m
<b>3c</b> (R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )		1897sst	1592s	1430s 1199s 1115s 1410s	1000s	810m	725ss 695ss
<b>5</b> (R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	3070s			1486m 1280s 1110ss 1476st 1230ss 1438m 1433m	1080s	817m	573m 567st 539m 508m

B) <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (200 MHz, CDCl<sub>3</sub> (3a-3c), TMS,  $\delta$ -Werte)

<b>3a</b>	7.76-7.37 6.87-6.82 4.08 1.25	m, 10H, P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> m, 4H, Phenylring vom Metallacyclus s, 5H, $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> s (breit), 2H, CH <sub>2</sub> -PPh <sub>2</sub>
<b>3b</b>	7.30-7.71 6.86 4.20 3.95 2.52 0.85	m, 20H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> in PPh <sub>2</sub> m, 8H, verbrückender Ph-Ring s, 5H, $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> s, 5H, $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> m, 2H, CH(CH <sub>3</sub> )PPh <sub>2</sub> m, 6H, CH <sub>3</sub>

<b>3c</b>	7.27–7.76	m, 20H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> in PPh <sub>2</sub>
	6.71–6.97	m, 8H, verbrückender Ph-Ring
	4.05	s, 5H, η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
	3.92	s, 5H, η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
	2.10	m, 2H, HC(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )PPh <sub>2</sub>
	1.48	m, 4H, HC(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )PPh <sub>2</sub>
	1.09	2t, 6H, HC(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )PPh <sub>2</sub>

C) <sup>31</sup>P-NMR-Spektren (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, δ-Werte)

<b>3a</b>	41.07	s
<b>3b</b>	39.31	s
	36.03	s
<b>3c</b>	34.86	s
	30.26	s

D) EI-Massenspektren (3a–3b, 70 eV, Gerät Varian MAT CH5)

	<i>m/e</i>	Zuordnung
<b>3a</b>	424	Molpeak, CpFe(CO)(CHPPh <sub>3</sub> ) oder CpFe(CO)(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	396	Basepeak, CpFe(CHPPh <sub>3</sub> ) oder CpFe(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	381	CpFe(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PPh
	369.85*	(M <sup>+</sup> - CO)*
	366.57*	(396 - CH <sub>3</sub> )*
	330	FeCPh <sub>3</sub>
	277	Ph <sub>3</sub> PCH <sub>3</sub>
	275.0*	(396 - C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )*
	262	PPh <sub>3</sub>
	252	Fe(CHPPh <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> oder Fe(CH <sub>2</sub> PPhC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	183	O,O'-Phosphadiphenyl
	165	
	121	CpFe

Tabelle 4 (continued)

## D) EI-Massenspektren (3a-3b, 70 eV, Gerät Varian MAT CH5)

$m/e$	Zuordnung
3b	
438	Molpeak, CpFe(CO)[C(CH <sub>3</sub> )PPH <sub>3</sub> ] oder Cp(CO)Fe[CH(CH <sub>3</sub> )PPH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ]
410	Basepeak, CpFe(CMePPH <sub>3</sub> ) oder CpFe(CHMePPH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
382	CpFePPH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
355.91*	(410 - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )
344	Fe(CMePPH <sub>3</sub> ) oder Fe(CHMe - PPH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
306	CpFePPH <sub>2</sub>
289	Ph <sub>3</sub> P - CMe oder CH(Me) - PPH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
288.62*	(410 - C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )*
262	PPH <sub>3</sub>
212	
186	CpFe
183	O,O'-Phosphadiphenyl
121	CpFe
108	PPh

E) FD-Spektrum von 3c (Gerät MAT 311 A, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung  $T_Q = 150^\circ\text{C}$ ,  $P_Q < 10^{-6}$  Torr, 0.5 mA, 2.5 KV, Fadenheizung 15 mA)  
Molekulation bei  $m/e = 452$

6.93–7.08 ppm, das den drei *p*- und *m*-Protonen des  $h^1$ - an das Mo-Atom gebundenen Phenylrings entspricht. Die  $\sigma$ -Protonen erscheinen bei 7.82 ppm, ein Signalbereich, in dem auch bei den Spektren von **3a**–**3c** Signale beobachtet werden.

Das Auftreten von zwei Cp-Signalen im  $^1\text{H-NMR}$ - sowie von zwei Signalen im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **3b** und auch von **3c**, wurde im Fall des Strukturvorschlags 2/I aufgrund der Anwesenheit von zwei möglichen "Rotameren" erklärt [17]; bei der Struktur vom Typ 2/II ist das pseudotetraedrisch koordinierte Fe-Atom ein Chiralitätszentrum; bei allen Verbindungen außer **3a** (s, 5H) wäre zusätzlich das ylidische C-Atom chiral, so daß mehrere Isomere möglich sind. Die komplizierten Multipletts in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren im aliphatischen Bereich deuten ebenfalls auf das Auftreten mehrerer Isomere zumindest in Lösung hin.

Die gleichen Eduktverhältnisse, d.h. ein dreifacher Überschuß des Addukts  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh} \cdot \text{LiCl}$  in Anwesenheit von überschüssigem  $\text{Bu}^n\text{Li}$  (1-Äquivalenten-

Tabelle 5

Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen **6** und **8**

A) IR-Spektren ( <b>6</b> , Nujol/NaCl; <b>8</b> THF-Lösung/NaCl, $\text{cm}^{-1}$ )							
	$\nu(\text{CH})$ in $\text{C}_6\text{H}_5$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (Aromat)	$\delta(\text{CH})$	$\nu(\text{P}-\text{C})$ (Aromat)	$\delta(\text{CH})$ in $\text{C}_3\text{H}_5$	$\delta(\text{CH})$ in $\text{C}_6\text{H}_5$
<b>6</b>	3060ss 2315m	1980st 1925st 1890sch	1558	1430s 1290s 1160s 1110s	1070st 1010s 1000s	790m	750s, 742s 730m, 700m 610m, 600m
<b>8</b>		1918sst 1784sst 1645sst					
B) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, $\delta$ -Werte ( <b>6</b> , 300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS; <b>8</b> 60 MHz, TDF, TMS)							
<b>6</b>	8.42 7.10–8.00 6.77–6.90 5.31 3.80 2.20–2.87		d, ca. 1H, O-H in $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Fe}^?$ m, ca. 15H, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}-\text{P}$ und $(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}$ m, ca. 3H, <i>m</i> - und <i>p</i> -Protonen in $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Fe}$ s, Verunreinigung, Ferrocen s, <1H, unidentifiziert m, 5H, $\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5$				
<b>8</b>	1.45 1.7–1.8 4.45 4.60		d, 9H, $\text{CH}_3\text{P}$ ; $^3J(\text{PH}) = 13.6\text{ Hz}$ m, ca. 3H, $\text{H}_2\text{CPMe}_3$ (?) s, 5H, $(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe-CH}_2\text{P}$ s, 5H, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$				
C) EI-Massenspektrum von <b>8</b> (Gerät Vichy 90, $T_Q = 210^\circ\text{C}$ )							
$m/e$	Zuordnung	$m/e$	Zuordnung				
416	Molpeak, $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{CH}_2\text{PMe}_3)$	215	$\text{CH}_3\text{Ph}_2\text{P-CH}_3$				
360	$\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})(\text{CH}_2\text{PMe}_3)$	197	$\text{CpFeP}(\text{CH}_3)_3$				
332	$\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CH}_2\text{PMe}_3)$	121	$\text{CpFe}$				
318	$\text{Cp}_2\text{Fe}_2\text{PMe}_3$	91	$(\text{CH}_3)_2\text{P-CH}_3$				
242	$\text{Cp}_2\text{Fe}_2$	65	$\text{C}_5\text{H}_5$				



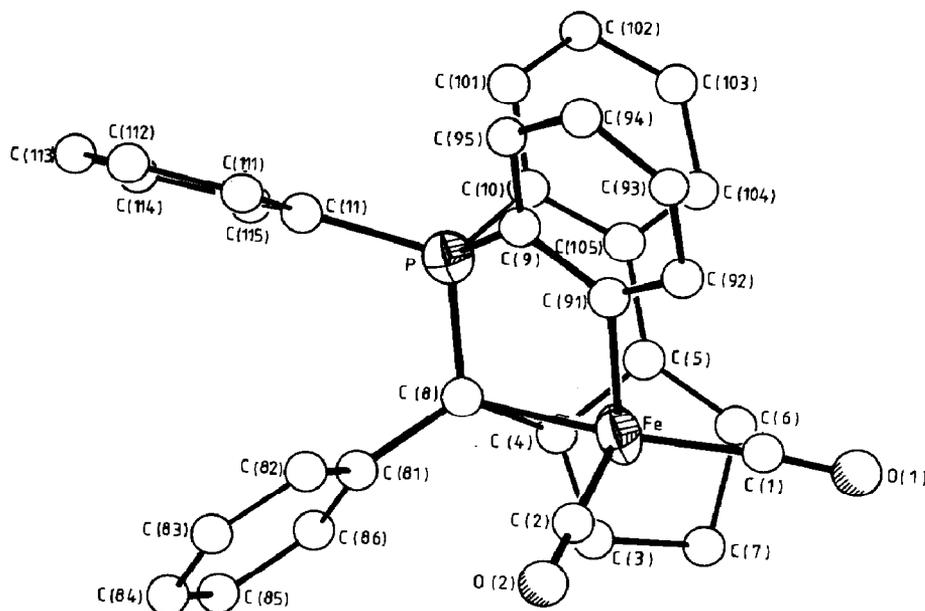


Fig. 4. Darstellung der Molekülstruktur von **6**; die thermischen Ellipsoide (Fe, P) entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Die Bildung von **6** beinhaltet mit Sicherheit mehrere Reaktionschritte, wie Spaltung der Fe–Fe-Bindung und Angriff des Benzylids auf das Zentralatom und auf den Cyclopentadienylring. Zusätzlich müssen unter dem Einfluß der starken Base *n*-Butyllithium Deprotonierungen an zwei Phenylringen des Phosphans und am  $C_5H_5$ -Ring mit anschließender Substitution angenommen werden. Die Frage beispielweise, wie aus einem  $\eta^5$ -gebundenem Cyclopentadienylring ein  $\eta^3$ -gebundener Cyclopentyl-Ligand entstanden ist, kann nur spekulativ beantwortet werden. Sicherlich spielt bei den Reaktionsfolgen die Base  $Bu^nLi$  eine wesentliche Rolle; die Reaktion führt nicht zu **6**, wenn kein  $Bu^nLi$ -Überschuß vorliegt.

Die Struktur von **6** wäre aufgrund der spektroskopischen Daten nicht erkennbar gewesen. Es wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt und dabei im Kauf genommen, daß das Kristallmaterial nicht den üblichen Anforderungen entsprach.

Nach der Röntgenstrukturanalyse (Fig. 4, Tab. 6a und b) ist das Eisenatom von einem  $\eta^3$ -gebundenen Cyclopentyliganden, einem 3-Elektronendonator, und zwei Carbonylgruppen koordiniert. Vervollständigt wird die Koordination durch einen  $\sigma$ -gebundenen Phenylring des Phosphans und den ebenfalls  $\eta^1$ -gebundenen ursprünglichen Ylid-Kohlenstoff (Fig. 4, Gl. 4). Damit erfüllt das Eisen die 18-Elektronenregel (die positive Ladung am vierbindigen Phosphor erfordert eine negative Ladung am Eisen (Gl. 4)).

Die gefundenen Atomabstände (Tab. 6b) bestätigen eine Bindung zwischen einem Phenylring des Phosphans und C(7) im Cyclopentylring, ferner eine Bindung zwischen dem ursprünglichen Ylidkohlenstoff C(9) und C(8) des allylisch gebundenen Fünfrings. Die Bindung eines  $C_6H_5$ -Rings des Phosphans an das Eisen in **6** entspricht dem für **3c** gefundenen Metallacyclus (Fig. 2 (II)). Bei der Reaktion von **1a** mit zwei Äquivalenten  $(CH_3)_2PhP=CH_2 \cdot LiI$  (**7**) (ohne Überschuß an  $Bu^nLi$ ) bei Raumtemperatur in THF wurde während der Zugabe von **1a** zu der

Ylidlösung eine schlagartige Farbänderung von rot nach grün sichtbar. Nach 12-stündigem Rühren und Abzug des Lösungsmittels wurde versucht, die grüne Produktmischung zu chromatographieren. Trotz entgasten Säulenmaterials und Argongesättigten, wasserfreien Lösungsmitteln zersetzte sich die Substanz bei Kontakt mit dem Säulenmaterial. Es blieb eine rote Substanz zurück, die sich als Ausgangssubstanz **1a** erwies; außerdem trat ein intensiver Phosphingeruch auf. Dies Verhalten ähnelt stark demjenigen der Molybdänbisphosphonioalkylkomplexe  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{CHRPPh}_3)]_2$  und der entsprechenden NaI-Addukte,  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{CHRPPh}_3)]_2 \cdot 2\text{NaI}$  [7]. Tatsächlich konnte das grüne pulvrige Produkt als der Monophosphonioalkylkomplex  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\mu\text{-CO})_2\text{FeCp}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)$  (**8**) charakterisiert werden. **8** wurde durch seine spektroskopischen Eigenschaften (Tab. 4)

Tabelle 6a

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Temperaturfaktoren ( $\times 10^3$ ) von **6**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
Fe	928(3)	1209(2)	2320(3)	47(1) <sup>a</sup>
P	1006(6)	2080(4)	4321(5)	44(3) <sup>a</sup>
C(1)	1727(23)	972(15)	1276(23)	93(11)
O(1)	2169(16)	832(10)	541(15)	110(8)
C(2)	408(22)	399(15)	2478(20)	64(9)
O(2)	56(15)	-163(10)	2598(13)	81(7)
C(3)	-523(19)	1617(11)	1431(18)	46(4)
C(4)	-25(20)	2008(13)	2250(18)	46(4)
C(5)	904(19)	2378(11)	1926(17)	46(4)
C(6)	758(18)	2459(12)	737(17)	46(4)
C(7)	-200(19)	1943(11)	370(17)	46(4)
C(8)	-16(18)	1746(11)	3374(17)	37(7)
C(81)	-1049(12)	1404(9)	3796(13)	52(2)
C(82)	-943(12)	849(9)	4505(13)	52(2)
C(83)	-1870(12)	553(9)	4889(13)	52(2)
C(84)	-2902(12)	812(9)	4564(13)	52(2)
C(85)	-3008(12)	1367(9)	3855(13)	52(2)
C(86)	-2081(12)	1663(9)	3471(13)	52(2)
C(9)	2139(11)	1491(7)	4414(15)	52(2)
C(91)	2227(11)	1124(7)	3475(15)	52(2)
C(92)	3145(11)	714(7)	3351(15)	52(2)
C(93)	3974(11)	671(7)	4166(15)	52(2)
C(94)	3886(11)	1039(7)	5105(15)	52(2)
C(95)	2969(11)	1448(7)	5229(15)	52(2)
C(10)	1548(12)	2847(7)	3766(14)	52(2)
C(101)	2050(12)	3374(7)	4383(14)	52(2)
C(102)	2579(12)	3916(7)	3902(14)	52(2)
C(103)	2607(12)	3931(7)	2804(14)	52(2)
C(104)	2105(12)	3404(7)	2186(14)	52(2)
C(105)	1575(12)	2862(7)	2667(14)	52(2)
C(11)	481(13)	2262(10)	5601(10)	52(2)
C(111)	652(13)	1819(10)	6470(10)	52(2)
C(112)	184(13)	1970(10)	7411(10)	52(2)
C(113)	-454(13)	2565(10)	7483(10)	52(2)
C(114)	-625(13)	3008(10)	6615(10)	52(2)
C(115)	-158(13)	2856(10)	5674(10)	52(2)

<sup>a</sup>  $U_{\text{equiv.}} = 1/3 \text{ Spur } \bar{U}$ .

Tabelle 6b  
Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von **6**

Fe-C(1)	177(3)	C(4)-C(8)	151(3)	C(1)-O(1)	115(4)	Fe-C(6)	313(3)
Fe-C(2)	170(3)	C(4)-C(8)	139(3)	C(2)-O(2)	118(4)	Fe-C(7)	308(3)
Fe-C(3)	218(2)	C(4)-C(5)	143(3)	P-C(8)	179(2)		
Fe-C(4)	193(2)	C(7)-C(3)	156(3)	P-C(9)	179(2)		
Fe-C(5)	231(2)	C(7)-C(6)	158(3)	P-C(10)	179(2)		
Fe-C(8)	211(2)	C(6)-C(5)	151(3)	P-C(11)	183(2)		
Fe-C(91)	209(2)	C(8)-C(81)	156(3)	C(5)-C(105)	152(3)		
Fe-C(1)-O(1)	174(3)	Fe-C(2)-O(2)	179(3)	C(1)-Fe-C(8)	165(1)	C(6)-C(5)-C(105)	125(2)
C(3)-C(4)-C(5)	112(2)	C(4)-C(8)-Fe	62(1)	C(2)-Fe-C(8)	98(1)	C(4)-C(5)-C(105)	125(2)
C(4)-C(5)-C(6)	108(2)	C(4)-C(8)-P	118(2)	C(1)-Fe-C(2)	95(1)	C(5)-C(4)-C(8)	119(2)
C(5)-C(6)-C(7)	105(2)	C(4)-C(8)-C(81)	121(2)	C(1)-Fe-C(91)	94(1)	C(3)-C(4)-C(8)	120(2)
C(6)-C(7)-C(3)	104(2)	P-C(8)-C(81)	118(1)	C(8)-Fe-C(91)	91(1)	C(9)-P-C(8)	108.5(9)
C(7)-C(3)-C(4)	107(2)	C(9)-P-C(10)	103.6(8)	C(2)-Fe-C(91)	96.9(9)	C(11)-P-C(8)	112.7(9)
		C(8)-P-C(10)	107.3(9)	C(9)-P-C(11)	113.0(9)	C(11)-P-C(10)	111.2(9)

identifiziert. Der Molpeak von **8** war im Massenspektrum bei  $m/e = 416$  sichtbar (Tab. 5). Wegen geringer Intensität konnte die Isotopenverteilung für diese Masse nicht mit der berechneten Isotopenverteilung verglichen werden; dies gelang aber für das Fragment  $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})(\text{CH}_2\text{PMe}_3)$  bei  $m/e = 360$  mit guter Übereinstimmung.

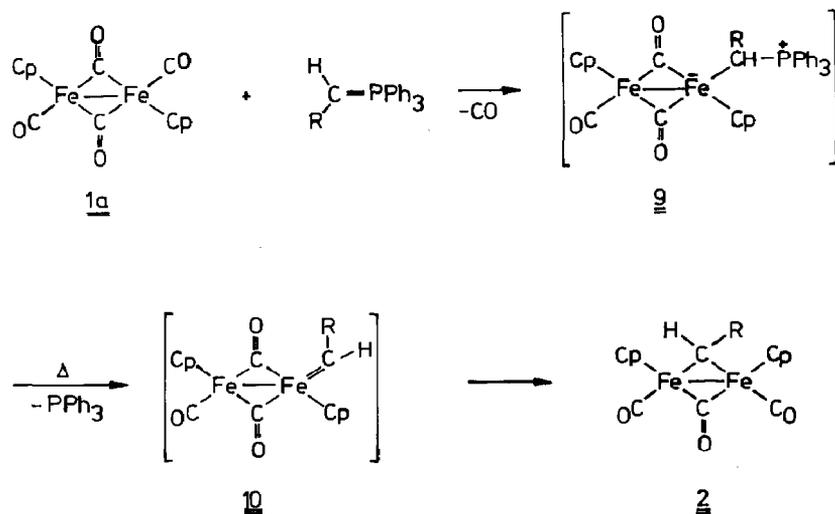
Im IR-Spektrum (THF-Lösung) wurde eine CO-Bande bei  $1918\text{ cm}^{-1}$  im endständigen CO-Bereich und eine Bande bei  $1784\text{ cm}^{-1}$  im überbrückenden CO-Bereich festgestellt. Die starke Bande bei  $1645\text{ cm}^{-1}$  könnte auf ein Li-Addukt von **8** in Lösung hinweisen analog den oben erwähnten NaI-Addukten der Mo-Ylid-Komplexe. Auch hier könnte die Wechselwirkung zwischen einer CO-Gruppe (vermutlich eine  $(\mu\text{-CO})$ -Gruppe) und dem Li-Kation für die Verschiebung zu tieferen Wellenzahlen verantwortlich sein [7].

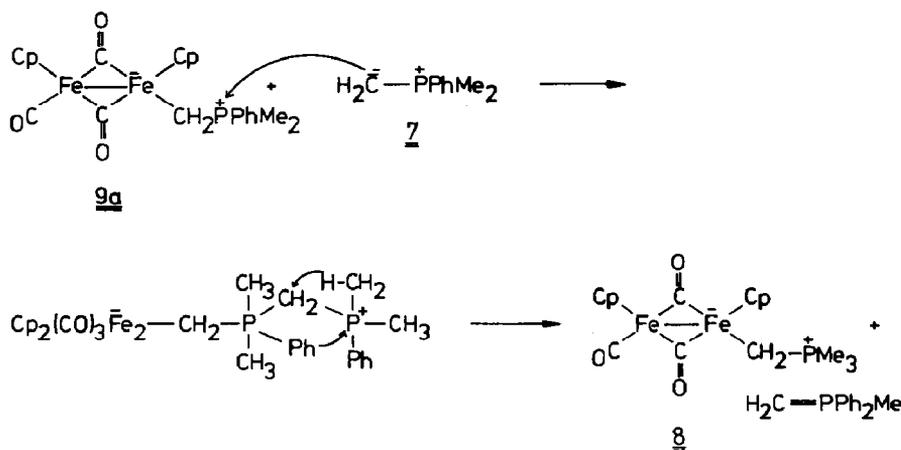
Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt erwartungsgemäß zwei Cp-Signale. Die Protonen des Cp-Rings, der an das Fe-Atom gebunden ist, an dem auch der Ylidligand koordiniert ist, erscheinen bei höherem Feld (Tab. 5). Diese Tatsache steht im Einklang mit den Donoreigenschaften des Ylidliganden.

Bemerkenswert ist hier die Tatsache, daß bei einem Eduktverhältnis  $1\text{a}/7$  von  $1/2$  (ohne Überschuß an  $\text{Bu}^n\text{Li}$ ) die Umsetzung eigentlich zur Bildung eines  $\mu$ -Alkyliidenkomplexes,  $\{(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CO})[\text{CpFe}(\text{CO})]_2\}$  (**2a**) führen sollte. Dieser abweichende Reaktionsverlauf ist offenbar durch den Ersatz zweier Phenylreste durch Methylgruppen am Phosphoratom bedingt.

Dadurch daß mit **8** prinzipiell die Existenz von Monophosphonioalkylkomplexen des Eisendimeren **1a** nachgewiesen werden konnte, läßt sich für die Bildung der  $\mu$ -Alkyliidenkomplexe **2** folgendes formulieren:

Das Ylid lagert sich an das Eisendimere **1a** unter Abspaltung von CO an. Beim nächsten Schritt entsteht ein Carbenkomplex, der wahrscheinlich durch thermische Abspaltung von  $\text{Ph}_3\text{P}$  zustande kommt. Der Carbenkomplex **10** wird durch Umlagerung in den  $\pi$ -Alkyliidenkomplex **2** überführt. Von uns vor kurzem





durchgeführte kinetische Untersuchungen zur *cis/trans*-Isomerisierung von **2a** (R = H) deuten darauf hin, daß ein Komplex mit endständigem Carbenliganden wie in **10** wahrscheinlich sehr instabil ist [9]. Der letzte Schritt in Gl. 5, die Umlagerung von **10** zu **2**, muß demnach rasch erfolgen. Geschwindigkeitsbestimmend könnte also der Ylidangriff auf **1a** und/oder die Ph<sub>3</sub>P-Abspaltung aus **9** sein. Durch Änderung der Substituenten am Phosphor wird wahrscheinlich die Abspaltung der Phosphangruppe erschwert, so daß im Fall der Umsetzung mit **7** die Reaktion beim Ylidkomplex **9** stehen bleibt. Da Triphenylphosphan bessere "leaving group"-Eigenschaften als Dimethylphenylphosphan besitzt, verläuft der zweite Schritt schneller im Fall der Umsetzung mit den Ph<sub>3</sub>P=CHR (R = H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-Spezies als mit **7**. Beim letzteren kann der gebildete Ylidkomplex vom Typ **9** in einer Konkurrenzreaktion am positivierten Phosphoratome von einem zweiten Ylidmolekül **7** angegriffen werden, so daß durch Umlagerung Komplex **8** und (CH<sub>3</sub>)Ph<sub>2</sub>P=CH<sub>2</sub> gemäß Gl. 6 entstehen; das im Massenspektrum vom **8** gefundene Fragment MePh<sub>2</sub>PMe<sup>+</sup> (*m/e* = 215) entspricht diesem Vorschlag (Tab. 5).

Setzt man **1a** mit 2 Äquivalenten an salzfreiem Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> in Anwesenheit von Triphenylphosphan um, so konkurriert dieses mit dem Ylid beim Angriff auf **1a**; man beobachtet die Bildung des grünen, wenig stabilen Monophosphankomplexes Cp<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>) neben etwas **2a** [20]; die Verwendung von überschüssigem Ylid bei der Herstellung von **2a** und den analogen  $\mu$ -Alkyliidenkomplexen [1] ist also unentbehrlich. Auch Knox führt diese Konkurrenzreaktion zwischen Ylid und im Reaktionsverlauf gebildetem PPh<sub>3</sub> bei der Herstellung von [Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>( $\mu$ -CO)( $\mu$ -CH<sub>2</sub>)(Cp)<sub>2</sub>] aus [Ru<sub>2</sub>(CO)( $\mu$ -CO){ $\mu$ -C(O)C<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>}(Cp)<sub>2</sub>] an. Um die Bildung des Phosphankomplexes [Ru<sub>2</sub>(CO)( $\mu$ -CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(Cp)<sub>2</sub>] zu unterdrücken, muß das Ylid im Überschuß vorliegen [2].

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, sowie der VW-Stiftung danken wir für Sach- und Personalmittel (L. Eguren). Dank

gilt der Alexander von Humboldt-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums (R. Korswagen).

## Literatur

- 1 R. Korswagen, R. Alt, D. Speth, M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 1073.
- 2 D.L. Davies, S.A.R. Knox, K.A. Mead, M.J. Morris, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2293.
- 3 S.A.R. Knox, K.A. Macpherson, A.G. Orpen, S.R. Stobart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 1935.
- 4 **1b** wurde analog **1a** hergestellt. *Anorganisch-chemisches Praktikum für Fortgeschrittene*; H. Brunner und W.A. Herrmann, Univ. Regensburg 1979.
- 5 G.M. Sheldrick, *SHELXTL-Programm*, Universität Göttingen, 1983.
- 6 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV; The Kynoch Press, Birmingham 1974.
- 7 Zur Ylidbildung mit NaH ("salzfreie Phosphorylide"): K. Endrich, P. Albuquerque, R.P. Korswagen, M.L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 1293.
- 8 R.P. Korswagen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9 M.I. Altbach, C.A. Muedas, R.P. Korswagen, M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 306 (1986) 375.
- 10 R. Gleiter, M.C. Böhm, unveröffentliche Ergebnisse.
- 11 R.F. Bryan, P.T. Greene, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 3068.
- 12 R.F. Bryan, P.T. Greene, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 3064.
- 13 A. Mitschler, B. Rees, M.S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3390.
- 14 R.G. Teller, J.M. Williams, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2770.
- 15 Die zu **4** analoge Cp-Verbindung wurde schon früher beschrieben z.B.: J.J. Alexander; *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1729.
- 16 W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer, W.D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2847.
- 17 M.L. Ziegler, R.P. Korswagen, *Bol. Soc. Quim. Perú*, 48 (1982) 1135.
- 18 A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova, N.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) 517.
- 19 (a) A.N. Nesmeyanov, Yu.A. Chapovskii, B.V. Loskshin, I.V. Polovyanyuk, *DAN SSSR* 166 (1966) 1125; (b) A.N. Nesmeyanov, I.V. Polovyanyuk, B.V. Loskshin, Yu.A. Chapovskii, L.G. Makarova, *Zh. Ob. Khim.*, 37 (1967) 2015(russ) bzw. 1911(engl); (c) J.W. Faller, A.S. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1550; (d) A.N. Nesmeyanov, B.V. Loskshin, I.V. Polovyanyuk, Yu.A. Ustynyuk, L.G. Makarova, *J. Organomet. Chem.*, 37 (1972) 159.
- 20 M.KH. Minasyanths, V.G. Andrianov, Yu.T. Struchkov, *J. Struct. Chem. (engl. Transl.)*, 9 (1968) 939.