

Journal of Organometallic Chemistry, 428 (1992) 363–378
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22588

**Synthese, Struktur und Reaktivität der
 Ferriophosphonium-Salze $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{R}')]\text{BF}_4$
 ($\text{L} = \text{CO}, \text{CH}_3\text{CN}, \text{P}^n\text{Bu}_3$; $\text{R}' = \text{Ph}, \text{CN}, \text{COOEt},$
 $\text{PPh}_2, \text{SiMe}_3$); Kristallstrukturen
 von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3]\text{BF}_4$
 und $[\text{CpFe}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})\text{CpFe}(\text{CO})](\mu\text{-CO})_2$ ***

Christian Klasen, Ingo-Peter Lorenz, Siegbert Schmid und Georg Beuter

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
 W-7400 Tübingen (Deutschland)*

(Eingegangen den 22. November 1991)

Abstract

Stoichiometric addition of the phosphine $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{R}'$ to the aquo complex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{BF}_4$, which is obtained from the dimer $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, gives functionalized alkylphosphine ligand complexes of the type $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{R}']\text{BF}_4$ ($\text{R}' = \text{Ph}, \text{CN}, \text{SiMe}_3, \text{COOEt}, \text{PPh}_2$) (**1a–e**) in high yields. The tri-*n*-butylphosphine complex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)]\text{BF}_4$ (**1f**) is prepared analogously. The green, neutral, dimeric monophosphine complex $[\text{CpFe}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})\text{CpFe}(\text{CO})](\mu\text{-CO})_2$ (**3**) is formed by the reaction of **1a** with OH^- . Direct substitution of CO in **1a–f** by a second phosphine ligand does not give pure products except for **1f**, which gives **4** in the presence of OH^- and in contrast to the base reaction. However, alkylphosphine ligands which are activated in the α -position can be used to prepare $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CN})]\text{BF}_4$ (**6**) quantitatively, by thermal substitution of CH_3CN in $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{P}^n\text{Bu}_3)]\text{BF}_4$ (**5**) obtained from **1f** and acetonitrile. The ease of substitution of the new complexes, and their structures are discussed in terms of IR, ^1H and ^{31}P NMR data, along with cone angle comparison of the phosphines. The X-ray molecular structures of the ionic complex **1c** and the neutral dimer **3** are determined and discussed.

Zusammenfassung

Durch stöchiometrische Addition der Phosphane $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{R}'$ zum Aquo-Komplex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{BF}_4$, der sich aus dem Dimeren $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ darstellen läßt, erhält man die funktionalisierten Alkylphosphan-Komplexe $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{R}')]\text{BF}_4$ ($\text{R}' = \text{Ph}, \text{CN}, \text{SiMe}_3, \text{COOEt}, \text{PPh}_2$) (**1a–e**) in hohen Ausbeuten. Den Tri-*n*-butylphosphan-Komplex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)]\text{BF}_4$ (**1f**) erhält man analog. Der grüne neutrale dimere Monophosphan-Komplex $[\text{CpFe}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})\text{CpFe}(\text{CO})](\mu\text{-CO})_2$

Correspondence to: Professor Dr. I.-P. Lorenz, Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen, Deutschland.

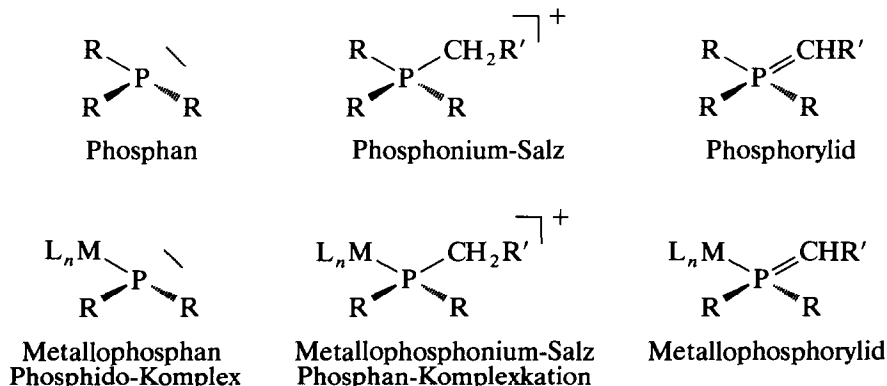
* Herrn Professor Dr. Wolfgang Beck, München, zu seinem 60. Geburtstag am 5. Mai 1992 gewidmet.

(3) wird bei der Reaktion von **1a** mit OH^- gebildet. Die direkte Substitution von CO in **1a-f** gegen ein weiteres Phosphan verläuft nicht einheitlich, mit Ausnahme von **1f**, das in Gegenwart von OH^- entgegen der Basenreaktion den Bis(tri-*n*-butylphosphan-Komplex $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2]\text{BF}_4$ (**4**) liefert. Bisphosphan-Komplexe mit funktionalisierten Alkylphosphan-Liganden wie $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CN})]\text{BF}_4$ (**6**) lassen sich jedoch quantitativ aus dem Acetonitril-Komplex $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{P}^n\text{Bu}_3)]\text{BF}_4$ (**5**) durch thermische Substitution von CH_3CN erhalten. Basierend auf IR-, ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren sowie durch Vergleich der Tolmanwinkel werden Struktur und Substitutionsbereitschaft der neuen Komplexe diskutiert. Die Molekülstrukturen des ionischen Komplexes **1c** und des neutralen Dimeren **3** werden mittels Einkristall-Röntgen-Strukturuntersuchung bestimmt und diskutiert.

Einleitung

Phosphonium-Salze des allgemeinen Typs $[\text{PR}_3(\text{CH}_3\text{-}_n\text{R}'_n)]\text{X}$ ($n = 0-2$) sind Edukte für die Wittigreagentien, die Alkylidenphosphorane des allgemeinen Typs $\text{PR}_3=\text{CH}_2\text{-}_n\text{R}'_n$, deren Bedeutung in der synthetischen organischen Chemie allgemein [1,2] bekannt ist. Die nach dem Isolobal-Prinzip [3] analog aufgebauten kationischen Übergangsmetall-Phosphankomplexe $[\text{L}_n\text{M}(\text{PR}_2\text{CH}_3\text{-}_n\text{R}'_n)]\text{X}$ ($n = 0-2$) ($\text{L}_n\text{M} = 17\text{-VE-Komplexfragment}$, $\text{X} = \text{Halogen}$) sind prinzipiell seit langem und in großer Zahl bekannt, aber noch nicht unter dem Aspekt der Deprotonierbarkeit in α -Position untersucht worden; eine solche sollte zu metallsubstituierten Alkylidenphosphoranen oder Metalloyliden des Typs $\text{L}_n\text{M}(\text{PR}_2=\text{CH}_2\text{-}_n\text{R}'_n)$ führen. Wie die herkömmlichen Ylide verfügen sie über die freie funktionelle Alkandiyl-Einheit und sollten Wittig-Reaktionen zugänglich sein; sie besitzen außerdem durch den komplexen L_nM -Substituenten am Phosphor ein sterisches und elektronisches Potential, das für die Stereoselektivität von Wittig-Reaktionen neue und interessante Aspekte liefert. Die hier skizzierten Verbindungen lassen sich nach dem Isolobal-Prinzip aus den bereits bekannten Metallophosphanen bzw. Phosphido-Komplexen $\text{L}_n\text{M}(\text{PR}_2)$ [4] ableiten und wie in Schema 1 gezeigt veranschaulichen.

Erste Hinweise auf den Phosphoniumcharakter von kationischen Übergangsmetall-Phosphan-Komplexen erhielten wir bei der Charakterisierung von Di- und Triferriophosphonium-Salzen des Typs $\{[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{PPhR}\}\text{X}$ bzw. $\{[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_3\text{PH}\}\text{X}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{BPh}_4$) [5].



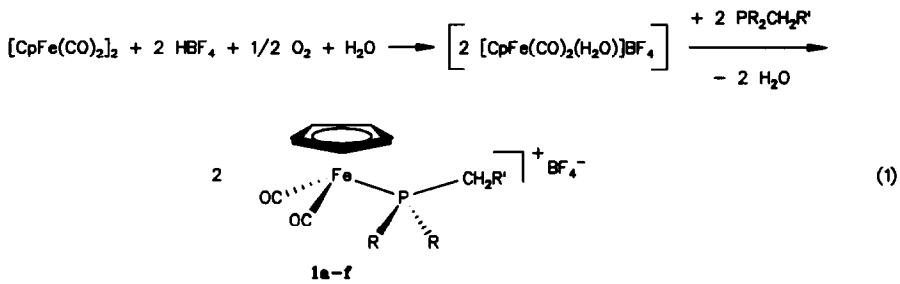
Schema 1.

Wegen der leichten Abspaltung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ eignen sich diese Verbindungen jedoch nicht für Deprotonierungsreaktionen. Es galt nun herauszufinden, ob die stabileren monoferriosubstituierten Phosphonium-Salze $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{R}')\text{BF}_4$ (**1a–e**) mit einer entsprechend aktivierten Alkylgruppe am Phosphor bei einem Angriff geeigneter Basen die gewünschten Deprotonierungsreaktionen in α -Stellung eingehen. Entsprechende Alkylphosphankomplexe sind unseres Wissens noch nicht bzw. nicht im Detail bekannt. Im folgenden berichten wir deshalb über unsere Untersuchungen zur gezielten Synthese und Struktur von kationischen, in der Alkylgruppe funktionalisierten Alkylphosphan-Komplexen des Typs $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{R}')\text{BF}_4$ (**1a–e**) ($\text{R}' = \text{Ph}, \text{CN}, \text{SiMe}_3, \text{COOEt}, \text{PPh}_2$ [6]), $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)]\text{BF}_4$ (**1f**), $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{P}^n\text{Bu}_3)]\text{BF}_4$ (**5**) und $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CN})]\text{BF}_4$ (**6**). Dabei wird die Ausgangsverbindung $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ in Anlehnung an eine von Angelici *et al.* [7] erwähnte Methode in einer modifizierten Weise umgesetzt, die bei niedrigem präparativem Aufwand in hervorragenden Ausbeuten zu den kationischen Monophosphan-Komplexen führt. Diese liefern über die Acetonitril-Stufe die gewünschten Bisphosphan-Komplexe mit zwei unterschiedlichen Phosphanliganden, unseres Wissens nach die ersten Beispiele einer hochinteressanten Verbindungsklasse, die sich aufgrund ihres Phosphoniumcharakters zu den Wittig-analogen Alkylidenphosphoranen deprotonieren lassen sollte.

Resultate und Diskussion

Silylphosphane reagieren mit den Dicarboxylcyclopentadienyleisenhalogeniden $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) unter Halogensilan-Eliminierung zu den di- bzw. triferriosubstituierten Phosphonium-Kationen des Typs $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PPhR}]\text{X}$ bzw. $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_3\text{PH}]\text{X}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{H}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$) [5]. Speziell das Alkylphosphan-Derivat $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PPhCH}_2\text{SiMe}_3]\text{BF}_4$ erweist sich in α -Position als protonenaktive Spezies, die bei Deprotonierung die μ -verbrückten, äußerst instabilen Phosphaalken-Komplexe $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2(\text{PhP}=\text{CHSiMe}_3)$ liefert [8]; sie zersetzen sich leicht unter Freisetzung des Dimeren $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$. Die analogen monoferriosubstituierten Alkylphosphoniumderivate $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{R}']\text{BF}_4$ (**1a–e**) ($\text{R}' = \text{Ph}, \text{CN}, \text{SiMe}_3, \text{COOEt}, \text{PPh}_2$), vom isolobalen Standpunkt aus umbenannte kationische Alkylphosphankomplexe des Eisens, sollten stabilere Produkte liefern, sind aber nicht bekannt.

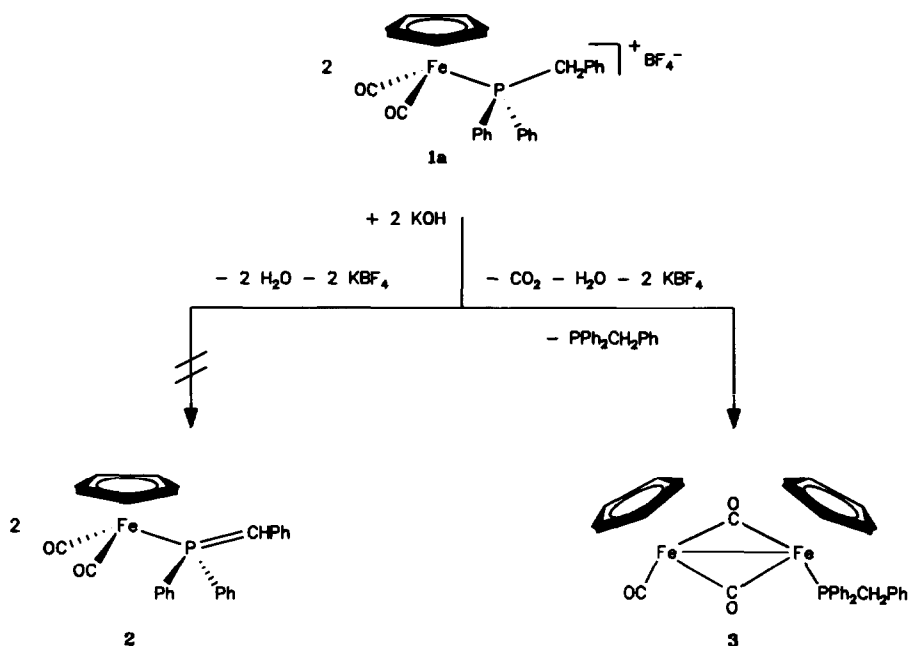
Es gibt eine Reihe von Verfahren zur Darstellung von kationischen Dicarboxylcyclopentadienylphosphaneisen-Komplexen, von denen besonders die oxidativen Methoden zu erwähnen sind. Dabei wurden eine Vielzahl von Oxidationsmitteln wie Silber- [9], Eisen- [10] und Rutheniumsalze [11], Chinon [12] und in jüngster Zeit das Ferrocenyl-Kation [13] zur allgemeinen Synthese aus dem Dimeren $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ verwendet. Die erwähnten Methoden sind in der Praxis aber meist zu umständlich, so müssen die gewünschten Produkte von mitentstandenen Reduktionsprodukten abgetrennt werden, oder es werden zu kostspielige Reagentien wie Silber- und Rutheniumsalze benötigt. In diesem Kontext stellten Angelici *et al.* [7] eine einfache Methode zur Darstellung des Triphenylphosphan-Komplexes $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ aus dem Dimeren mit Hilfe von Sauerstoff in Gegenwart von wässriger HBF_4 und Triphenylphosphan vor. Zur Darstellung der von uns gewünschten funktionalisierten Alkylphosphankomplexe **1a–f** erwies sich die ein-



R = Ph	1a	1b	1c	1d	1e	R = <i>n</i> -Bu	1f
R'	Ph	CN	SiMe ₃	COOEt	PPh ₂ [8]	<i>n</i> -Pr	

fache Luft-Oxidation von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ in wässriger Aceton/ HBF_4 -Lösung unter intermediärer Bildung des Aquokomplexes $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})\text{BF}_4]$ und dessen anschließende Umsetzung mit dem benötigten Alkylphosphan als beste Methode, da sie die Produkte in sehr einfacher Weise und in hervorragenden Ausbeuten liefert (Gl. 1). Daneben bietet sie die Möglichkeit, in kurzer Zeit große Mengen der interessanten Phosphankomplexe **1a–f** darzustellen. Damit konnte die Methode von Angelici *et al.* [7] modifiziert und erweitert werden, so daß sie universell einsetzbar ist. Bei den von uns dargestellten Komplexen **1a–f** handelt es sich um gelbe, luft- und feuchtigkeitsbeständige Verbindungen mit hohen Schmelzpunkten (vgl. später Tab. 2), die in allen polaren und mäßigpolaren organischen Solventien wie z.B. MeOH oder CHCl_3 löslich sind, sie sind unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether, Toluol und Alkanen. Zusammensetzung und Struktur dieser Verbindungsklasse wird beispielhaft durch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **1c** bewiesen.

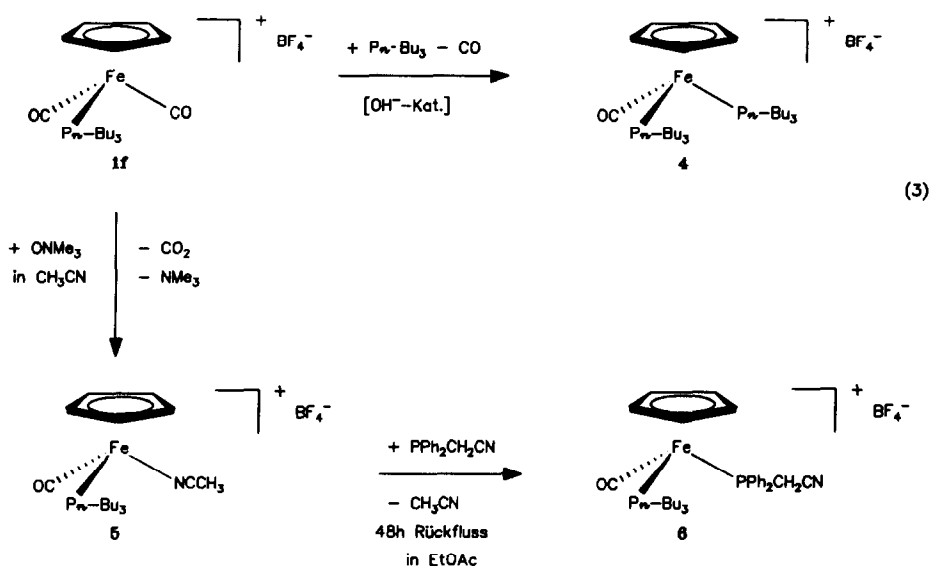
Bedauerlicherweise lassen sich die Phosphonium-Komplexe **1a–f** trotz der aktivierten Methylengruppe in α -Position durch Zugabe von Basen gemäß Gl. 2 nicht zu den gewünschten Ferriophosphoryliden **2** deprotonieren. Stattdessen erfolgt ein nucleophiler Angriff von OH^- an einem der Carbonylliganden, vermutlich unter Bildung einer instabilen Ferriocarbonsäure [14], die überraschend unter Zersetzung gemäß Gl. 2 den neutralen, dimeren Monophosphankomplex $[\text{CpFe}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})\text{CpFe}(\text{CO})](\mu\text{-CO})_2$ (**3**) liefert. Auch der Einsatz anderer Basen wie Butyllithium, Natriumbis(trimethylsilyl)amid oder DBU brachte keine befriedigenden Ergebnisse. Über einen ähnlichen Reaktionsverlauf berichten Gibson *et al.* [15,16], deren Edukt $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{BF}_4$ jedoch nicht über α -acide Protonen verfügt. Die Verbindung **3** ist tiefgrün gefärbt und kurze Zeit an der Luft handhabbar, sie zersetzt sich in Lösung innerhalb mehrerer Tage, als Feststoff ist sie unbegrenzt haltbar. Durch Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan wurden Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten. Haines *et al.* [17] beschreiben Phosphankomplexe des Typs $[\text{CpFe}(\text{PR}_3)\text{CpFe}(\text{CO})](\mu\text{-CO})_2$ als thermolabil, weshalb sie auch als Intermediate bei der phosphankatalysierten Synthese des Clusters $[\text{CpFe}(\text{CO})]_4$ aus dem Dimeren $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ betrachtet werden. Die strukturan-



logen Phosphitkomplexe $[\text{CpFe}(\text{P}(\text{OR})_3)\text{CpFe}(\text{CO})](\mu\text{-CO})_2$ [18] sind dagegen stabil.

Wegen der störenden Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffs in den Dicarboxyl-Komplexen $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{R}']\text{BF}_4$ (**1a-f**) sollten gemischte Diphosphankomplexe mit nur einer CO-Gruppe eingesetzt werden. Komplexe des gewünschten Typs von Eisen mit zwei unterschiedlichen Phosphanliganden waren indessen nicht bekannt. Die Existenz von Diphosphan-Komplexen beschränkt sich lediglich auf solche mit zwei identischen [19,20] oder mit dppm- [6] bzw. dppe- [21] und ähnlichen Chelatliganden. Es zeigte sich, daß die direkte Substitution von CO in den Dicarboxylderivaten $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{R}')]\text{BF}_4$ (**1a-f**) nicht möglich ist, auch nicht unter Mithilfe von Trimethylaminoxid [22]. Triphenylphosphan reagiert nicht und Trialkylphosphane reagieren bevorzugt zu den Bis(trialkylphosphan)-Komplexen bzw. zu Trimethylamin-Komplexen, deren prinzipielle Bildung auch Koelle [23] beobachtet hat. Auch photochemische Substitutionsversuche führten nicht zum Erfolg. Wird die Synthesestrategie umgepolt und der Tri(*n*-butyl)phosphan-Komplex **1f** als Edukt herangezogen, so gelingt gemäß Gl. 3 auf indirektem Wege, aber auf trotzdem sehr einfache Weise und in praktisch quantitativer Ausbeute die Darstellung kationischer Diphosphankomplexe des Typs $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{R}')]\text{BF}_4$ ($\text{R}' = \text{CN}$) (**6**).

Eine zufällige Entdeckung bei der Trocknung einer Lösung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)]\text{BF}_4$ (**1f**) in Gegenwart von P^nBu_3 offenbart neue Aspekte in der Reaktivität einer so altbekannten Komplexfamilie. So entsteht in Gegenwart von K_2CO_3 bzw. KOH unter heftiger Gasentwicklung gemäß Gl. 3 der Bis(tri-*n*-butylphosphan)-Komplex $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2]\text{BF}_4$ (**4**) in quantitativer Ausbeute.



Eine Wiederholung ohne K_2CO_3 - bzw. KOH-Zusatz zeigte auch nach vier Tagen keinerlei Umsetzung von **1f** zum Bisphosphankomplex **4**; wurde diese Lösung jedoch mit K_2CO_3 versetzt, so entstand innerhalb von 2 h tatsächlich **4**. Vermutlich führt im vorliegenden Fall der nukleophile Angriff von OH^- -Ionen ebenfalls zur intermediären Bildung einer Metallo-carbonsäure, die aber nicht nach Art einer Basenreaktion unter CO_2 -Entwicklung abreagiert, sondern nur die Schwächung einer M-C-Bindung eines CO-Liganden zur Folge hat, wodurch die CO-Substitution erleichtert wird. **4** läßt sich natürlich auch auf klassische Weise mit Hilfe von Trimethylaminoxid aus **1f** darstellen.

Wird **1f** in analoger Weise mit dem aktivierten Diphenylphosphan PPh_2CH_2CN behandelt, versagt diese direkte Substitutionsmethode. Der Grund hierfür ist in der niedrigeren Nucleophilie und in dem erheblich größeren Tolman-Winkel von PPh_2CH_2CN im Vergleich mit P^nBu_3 zu suchen. **1f** läßt sich jedoch durch oxidative Decarbonylierung mit $ONMe_3$ in Acetonitril gemäß Gl. 3 quantitativ in den relativ stabilen Acetonitril-Komplex $[CpFe(CO)(CH_3CN)(P^nBu_3)]BF_4$ (**5**) überführen. **5** gehört zur Klasse der Solvatkomplexe des Typs $[CpFe(L)_2Solvens]^+$ ($L = CO, PR_3$), die sich insbesondere durch die präparativ ausnutzbare Labilität des Solvensliganden auszeichnen. Die anschließende Substitution von CH_3CN in **5** gegen den funktionellen Alkylphosphanliganden PPh_2CH_2CN erfolgt in siedendem Ethylacetat zwar relativ langsam, aber letztendlich ebenfalls quantitativ und gemäß Gl. 3 unter Bildung des gewünschten Zielmoleküls $[CpFe(CO)(P^nBu_3)(PPh_2CH_2CN)]BF_4$ (**6**). Diese Substitutionsreaktion läßt sich ^{31}P -NMR-spektroskopisch sehr gut verfolgen. In niedriger siedenden Lösungsmitteln findet keinerlei Umsetzung statt; in höher siedenden wie n-Propanol entsteht ein Produktgemisch. Analoge Substitutionsversuche mit dem Triphenylphosphankomplex $[CpFe(CO)_2PPh_3]BF_4$ als Edukt für die intermediäre Acetonitrilstufe und PPh_2CH_2CN verlaufen unter gleichen Bedingungen ohne Umsetzung; dies kann

Tabelle 1

Spektroskopische Daten der Komplexe **1a–f** und **3–6**

Komplex	IR ^a $\nu(\text{CO})$	NMR	
		³¹ P{ ¹ H} ^b	¹ H ^c
1a	2056, 2012	66.3 s	7.0–7.5 (m, C ₆ H ₅), 5.11 (d, <i>J</i> (PH) = 1.4, C ₅ H ₅), 4.03 (d, <i>J</i> (PH) = 10.9, CH ₂)
1b	2062, 2020	59.3 s	7.0–7.5 (m, C ₆ H ₅), 5.81 (d, <i>J</i> (PH) = 1.4, C ₅ H ₅), 4.47 (d, <i>J</i> (PH) = 9.9, CH ₂)
1c	2050, 2010	53.4 s	7.0–7.5 (m, C ₆ H ₅), 5.42 (d, <i>J</i> (PH) = 1.5, C ₅ H ₅), 2.39 (d, <i>J</i> (PH) = 13.7, CH ₂), –0.15 (s, Si(CH ₃) ₃)
1d	2061, 2016, 1732	56.7 s	7.0–7.5 (m, C ₆ H ₅), 5.33 (d, <i>J</i> (PH) = 1.5, C ₅ H ₅), 3.95 (q, <i>J</i> (HH) = 7.2, CH ₂ CH ₃), 3.84 (d, <i>J</i> (PH) = 10.5, PCH ₂), 0.99 (t, <i>J</i> (HH) = 7.2, CH ₃)
1f	2040, 1995	53.3 s	5.40 (d, <i>J</i> (PH) = 1.5, C ₅ H ₅), 0.8–1.8 (m, C ₄ H ₉)
3	1933, 1725	68.0 s	7.2–7.8 (m, C ₆ H ₅), 4.8 (s, C ₅ H ₅), 4.15 (d, <i>J</i> (PH) = 1.5, C ₅ H ₅), 2.40 (d, <i>J</i> (PH) = 13, CH ₂)
4	1955	41.3 s	4.84 (t, <i>J</i> (PH) = 1.4, C ₅ H ₅), 0.8–1.8 (m, C ₄ H ₉)
5	1975	50.1 s	4.84 (d, <i>J</i> (PH) = 1.4, C ₅ H ₅), 2.33 (d, <i>J</i> (PH) = 0.9, NCCCH ₃), 0.8–1.8 (m, C ₄ H ₉)
6	1965	61.4 d 39.0 d <i>J</i> (PP) = 46	7.2–7.8 (m, C ₆ H ₅), 5.11 (dd, <i>J</i> (PH) = 1.4, 1.4) 3.57 (m, CH ₂ CN), 0.8–1.8 (m, C ₄ H ₉)

^a In CH₂Cl₂ (cm⁻¹). ^b In CH₂Cl₂ δ (ppm), *J* (Hz). ^c In CDCl₃ δ (ppm), *J* (Hz).

auf die unterschiedlichen Tolman-Winkel von PPh₃ und PⁿBu₃ zurückgeführt werden.

Die Komplexe **4–6** sind luft- und feuchtigkeitsbeständig und in polaren und mäßig polaren Solventien löslich, **4** ist sogar in diethylether löslich; sie sind unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln und H₂O. Die Schmelzpunkte der gelben Komplexe **4** und **6** bzw. des roten Komplexes **5** liegen Deutlich unter denen der Komplexe **1a–f** (vgl. Tab. 2). Mit **6** haben wir den ersten Vertreter der gewünschten Verbindungsklasse kationischer Phosphankomplexe des Typs [CpFe(CO)(PⁿBu₃)(PPh₂CH₂R')]BF₄ in Händen, die sich in α -Position deprotonieren lassen. Über unsere Ergebnisse zu ihrer Deprotonierung unter Bildung der ferriosubstituierten Alkylidenphosphorane des Typs CpFe(CO)(PⁿBu₃)(PPh₂=CHR') (R' = CN) und über die Ergebnisse der Wittiganalogen-Reaktionen mit diesem Ylid werden wir demnächst berichten.

Diskussion der spektroskopischen Daten

Von sämtlichen Komplexen wurden die IR-, ³¹P{¹H}- und ¹H-NMR- sowie FD-MS-Spektren aufgenommen, Tab. 1 enthält die wichtigsten Daten. Die FD-MS-Spektren der ionischen Komplexe **1a–f**, **4–6** zeigen Signale für [M – BF₄]⁺, die von **3** den Molekülpeak [M]⁺ (vgl. Tab. 2).

In den ³¹P{¹H}-NMR- und ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **1a–f** liegen die Signale im erwarteten Bereich, man findet bei der Koordination der Phosphane PPh₂CH₂R' eine Koordinationsverschiebung von ca. 77 ppm. Das Dublett für die Cyclopentadienylprotonen der Verbindungen **1a–f** bei ca. 5 ppm weist eine charakteristische Kopplungskonstante ³*J*(PH) von ca. 1.4 Hz auf. Im IR-Spektrum

Tabelle 2

Analytische und physikalische Daten der Komplexe **1a–f** und **3–6**

	FD-MS <i>m/e</i> ^a	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)	<i>M</i> (g mol ⁻¹)	Summenformel	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
						C	H	N
1a	453 [M-X] ⁺	219	93	540.07	C ₂₆ H ₂₂ BF ₄ FeO ₂ P	58.0 (57.8)	4.1 (4.0)	
1b	402 [M-X] ⁺	129 ^b	90	488.98	C ₂₁ H ₁₇ BF ₄ FeNO ₂ P	51.3 (51.5)	3.6 (3.5)	2.7 (2.8)
1c	449 [M-X] ⁺	183	90	536.17	C ₂₃ H ₂₆ BF ₄ FeO ₂ PSi	51.5 (51.5)	4.8 (4.8)	
1d	449 [M-X] ⁺	134 ^b	85	536.04	C ₂₃ H ₂₂ BF ₄ FeO ₄ P	51.6 (51.5)	4.0 (4.1)	
1e ^c	561 [M-X] ⁺	193	90	648.15	C ₃₂ H ₂₇ BF ₄ FeO ₂ P ₂	59.1 (59.3)	4.2 (4.1)	
1f	379 [M-X] ⁺	134	95	466.10	C ₁₉ H ₃₂ BF ₄ FeO ₂ P	49.0 (48.9)	6.9 (6.9)	
3	602 [M] ⁺	160 ^b	70	602.26	C ₃₂ H ₂₇ Fe ₂ O ₃ P	63.8 (63.8)	4.5 (4.5)	
4	553 [M-X] ⁺	83	95	640.04	C ₃₀ H ₅₉ BF ₄ FeOP ₂	56.4 (56.3)	92. (9.2)	
5	392 [M-X] ⁺	Öl	99	479.15	C ₂₀ H ₃₅ BF ₄ FeNOP	50.1 (50.0)	7.1 (7.3)	2.9 (2.8)
6	576 [M-X] ⁺	86 ^b	90	663.33	C ₃₂ H ₄₄ BF ₄ FeNOP ₂	57.9 (57.9)	6.6 (6.6)	2.1 (2.1)

^a X = BF₄. ^b Zersetzung. ^c Vgl. [CpFe(CO)₂PPh₂CH₂PPh₂]₂PF₆ [6].

findet man zwei starke CO-Valenzschwingungen oberhalb von 2000 cm⁻¹, lediglich beim Komplex **1f** liegt aufgrund der schwächeren π-Akzeptorfähigkeit des Phosphanliganden eine der beiden CO-Valenzschwingungen unter 2000 cm⁻¹.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des Bimetallkomplexes **3** zeigt ein Singulett bei 68 ppm, das nur um 2 ppm gegenüber dem kationischen Edukt **1a** tieffeldverschoben ist. Das IR-Spektrum weist im terminalen und verbrückenden CO-Bereich jeweils eine CO-Valenzschwingung bei 1933 und 1735 cm⁻¹ auf. Das ¹H-NMR-Spektrum besteht erwartungsgemäß aus zwei Signalen für die unterschiedlichen Cyclopentadienylprotonen, einem Dublett bei 4.15 ppm mit einer Kopplungskonstante ³J(PH) von 1.4 Hz und einem Singulett bei 4.8 ppm. Die Methylenprotonen des Phosphanliganden bilden ein Dublett bei 2.42 ppm mit ²J(PH) von 15 Hz.

In den Monocarbonyl-Komplexen **4–6** sinkt die CO-Valenzfrequenz sogar auf 1955, 1975 und 1965 cm⁻¹, wobei die bessere σ-Donorfähigkeit von Tri(*n*-butyl)phosphan in **4** gegenüber dem Diphenylalkylphosphan in **6** deutlich wird; die relativ hohe Lage der ν(CO)-Absorption des Acetonitril-Komplexes **5** dürfte auf die größere π-Akzeptorstärke von CH₃CN zurückzuführen sein. Die Bildung des Komplexes **6** läßt sich ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch gut verfolgen, das Singulett des Eduktes **5** bei 49 ppm verschwindet zusammen mit dem Singulett des freien Phosphans bei -18 ppm, dafür entsteht das AB-System des Produktes **6** bei 60 bzw. 40 ppm mit einer ²J(PP)-Kopplungskonstanten von 46 Hz, wobei das Signal bei höherem Feld dem PⁿBu₃- und das bei tieferem Feld dem PPh₂CH₂CN-Liganden zuzuordnen ist. Der Komplex **4** zeigt das erwartete Singulett bei 41.3 ppm. Im ¹H-NMR-Spektrum von **4** findet man ein Triplett für die Cyclopentadienylprotonen mit einer Kopplungskonstanten ³J(PH) von 1.5 Hz, die 54 *n*-Butylprotonen bilden ein Multiplett zwischen 0.8 und 1.8 ppm. Im ¹H-NMR-Spektrum von **5** findet man neben dem Dublett für die Cyclopentadienylprotonen bei 4.8 ppm aufgrund der ⁵J(PH)-Kopplung ein Dublett für die Methylprotonen des Acetonitrils bei 2.3 ppm mit ⁵J(PH) = 0.9 Hz. Die Protonen der *n*-Butylsubstituenten bilden ein nichtaufgelöstes Multiplett zwischen 0.8 und 1.5 ppm. Für den Komplex **6** erwarten wir ein deutlich komplizierteres ¹H-NMR-Spektrum. Erstens werden die Methylenprotonen von PPh₂CH₂CN durch das chirale Eisenatom in **6** diastereotop, zweitens besteht die Möglichkeit einer ²J(PH)- sowie einer ⁴J(PH)-

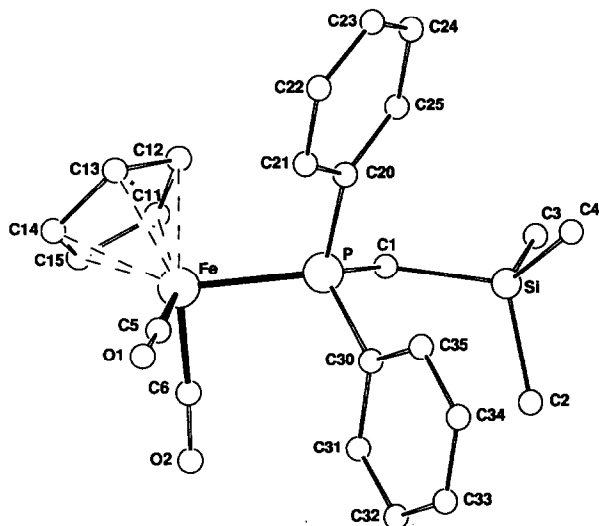


Fig. 1. SCHAKAL-Zeichnung des Moleküls 1c.

Kopplung, wir erwarten also maximal 16 Linien für die Methylenprotonen, das reale Spektrum zeigt tatsächlich ein Multiplett bei 3.75 ppm, in dem sich die einzelnen Linien nicht sicher zuordnen lassen. Für die Cyclopentadienylprotonen finden wir das erwartete Dublett von Dubletts bei 5.1 ppm ($^3J(\text{PH}) = 1.4 \text{ Hz}$); die Phenyl- bzw. n-Butylprotonen zeigen Multipletts zwischen 7 und 7.5 ppm bzw. 0.5 und 1.5 ppm.

Röntgenstrukturanalyse der Komplexe 1c und 3

Zur vollständigen Charakterisierung der ionischen Eisen-Komplexe mit funktionalisierten Phosphanliganden 1a–f und des neutralen Dimeren 3 wurden Röntgenstrukturanalysen von 1c und 3 durchgeführt (vgl. Fig. 1 und 2 bzw. Tab. 3 und 4). Der Komplex 1c besitzt erwartungsgemäß eine pseudotetraedrische Koordinationssphäre aus den beiden Carbonyl-, dem $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ - und dem η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden. Der Fe–P-Abstand von 2.235(1) Å ist im Vergleich zum Fe–P-Abstand in $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{Cl}$ (2.242(1) Å) [24] leicht verkürzt. Die Werte der Fe–C- und C–O-Abstände der Carbonylgruppen entsprechen denen des Triphenylphosphan-Komplexes [24]. Auffällig ist die Bindungsaufweitung der Si–C1-Bindung um ca. 0.08 Å gegenüber den Si–C-Bindungen der Methylgruppen. Da gleichzeitig der Bindungswinkel Si–C1–P auf 124.9(2)° aufgeweitet wird, ist die Ursache im sterischen Anspruch der SiMe_3 -Gruppe zu sehen. Die übrigen Bindungsabstände und -winkel entsprechen den Vergleichsdaten von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{Cl}$ [24].

Für die Strukturdiskussion von 3 bietet sich der Vergleich mit *cis*- $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ [25] bzw. mit dem Triphenylphosphit-Komplex *cis*- $[\text{CpFe}(\text{P}(\text{OPh})_3)\text{CpFe}(\text{CO})](\mu\text{-CO})_2$ [18] an; man findet mit 2.531(2) Å in *cis*- $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, 2.545(3) Å in *cis*- $[\text{CpFe}(\text{P}(\text{OPh})_3)\text{CpFe}(\text{CO})](\mu\text{-CO})_2$ und 2.540(2) Å in 3 nahezu identische

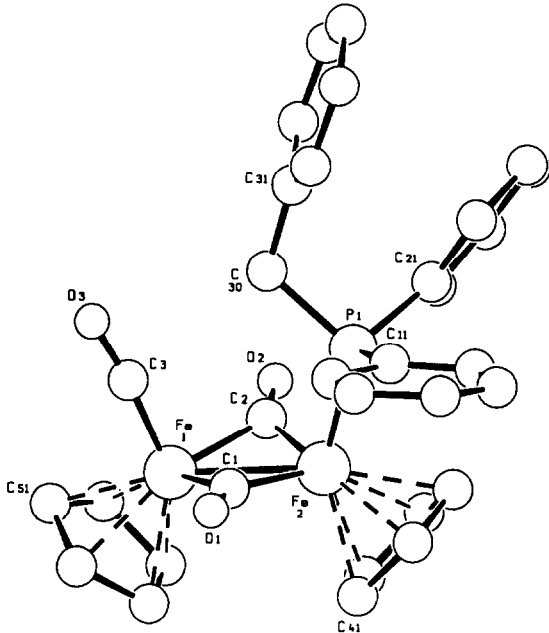


Fig. 2. SCHAKAL-Zeichnung des Moleküls 3.

Fe-Fe-Abstände. Wir finden jedoch eine Asymmetrie der Fe-C-Abstände in den Brückencarbonylgruppen, die publizierten Daten für *cis*-[CpFe(P(OPh)₃)CpFe(CO)](μ-CO)₂ sind für einen Vergleich leider zu ungenau. In *cis*-[CpFe(CO)₂]₂ werden vier nahezu gleiche Fe-C-Abstände von gemittelten 1.917(7) Å gefunden,

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in 1c (Standardabweichung in Klammern)

Fe-P	2.235(1)	P-C20	1.816(4)
Fe-C5	1.755(6)	P-C30	1.816(4)
Fe-C6	1.769(6)	Si-C1	1.905(4)
Fe-C11	2.079(6)	Si-C2	1.828(6)
Fe-C12	2.089(4)	Si-C3	1.835(6)
Fe-C13	2.064(5)	Si-C4	1.835(4)
Fe-C14	2.077(5)	O1-C5	1.149(7)
Fe-C15	2.081(5)	O1-C6	1.136(7)
P-C1	1.809(4)		
P-Fe-C5	92.7(2)	C1-Si-C2	110.1(2)
P-Fe-C6	94.7(2)	C1-Si-C3	104.1(2)
C5-Fe-C6	94.7(2)	C1-Si-C4	116.5(5)
Fe-P-C1	112.5(1)	C2-Si-C3	108.3(3)
Fe-P-C20	110.8(1)	C2-Si-C4	109.1(3)
Fe-P-C30	114.9(1)	C3-Si-C4	108.4(3)
C1-P-C20	107.6(2)	P-C1-Si	124.9(2)
C1-P-C30	106.2(2)	Fe-C5-O1	177.6(4)
C20-P-C30	104.3(2)	Fe-C6-O2	176.8(4)

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in **3** (Standardabweichung in Klammern)

Fe-Fe	2.540(2)	Fe2-C41	2.13(2)
Fe1-C1	1.930(7)	Fe2-C42	2.13(2)
Fe1-C2	1.942(9)	Fe2-C43	2.14(1)
Fe1-C3	1.72(2)	Fe2-C44	2.10(1)
Fe1-C51	2.09(1)	Fe2-C45	2.13(1)
Fe1-C52	2.14(1)	P1-C11	1.846(7)
Fe1-C53	2.14(1)	P1-C21	1.828(8)
Fe1-C54	2.13(1)	P1-C30	1.85(1)
Fe1-C55	2.14(1)	C1-O1	1.208(8)
Fe2-P1	2.215(3)	C2-O2	1.196(7)
Fe2-C1	1.866(9)	C3-O3	1.17(1)
Fe2-C2	1.879(7)	C30-C31	1.49(1)
Fe2-Fe1-C1	46.9(3)	Fe2-P1-C30	117.7(4)
Fe2-Fe1-C2	47.3(2)	C11-P1-C21	105.8(4)
Fe2-Fe1-C3	106.9(3)	C11-P1-C30	103.3(4)
C1-Fe1-C2	91.7(3)	C21-P1-C30	99.5(4)
C1-Fe1-C3	91.5(4)	Fe1-C1-Fe2	84.0(2)
C2-Fe1-C3	95.0(3)	Fe1-C1-O1	133.7(8)
Fe1-Fe2-P1	109.21(9)	Fe2-C1-O1	141.8(8)
Fe1-Fe2-C1	49.1(2)	Fe1-C2-Fe2	83.3(2)
Fe1-Fe2-C2	49.3(3)	Fe1-C2-O2	134.2(7)
P1-Fe2-C1	93.8(3)	Fe2-C2-O2	142.0(8)
P1-Fe2-C2	94.4(3)	Fe1-C3-O3	173(1)
Fe2-P1-C11	111.8(4)	Fe1-C3-C1	47.4(3)
Fe2-P1-C21	116.9(3)		

während in **3** signifikante Unterschiede auftreten. Fe1-C1 und Fe1-C2 besitzen einen mittleren Abstand von 1.936(8) Å, während Fe2-C1 und Fe2-C2 einen deutlich kürzeren Abstand von 1.872(8) Å aufweisen. Auch der Winkel zwischen den Fe1-C1-Fe2- und Fe1-C2-Fe2-Ebenen nimmt stetig von 164° in *cis*-[CpFe(CO)₂]₂ über 159° im *cis*-[CpFe{P(OPh)₃}CpFe(CO)](μ-CO)₂ auf 156° in **3** ab. Der Fe1-P-Abstand in **3** ist mit 2.215(3) Å deutlich länger als der in *cis*-[CpFe{P(OPh)₃}CpFe(CO)](μ-CO)₂ mit 2.126(4) Å.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden, wenn nicht besonders erwähnt, unter keinem strengen Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt; aus anwendungsorientierten Gründen wurde bewußt auf den Einsatz der Schlenkrohr-Technik verzichtet. Für die Aufnahme von IR-Spektren stand das Spektrophotometer IR 598 von Perkin-Elmer mit Datenstation 3600 und Bruker IFS 48 mit dem Computer Aspect 1000 zur Verfügung. Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren wurden auf den Bruker-Geräten AC 80 bzw. WP 80 (Meßfrequenz 32.9 MHz, externer Standard 85% H₃PO₄/Aceton-*d*₆) registriert. Für die ¹H-NMR-Spektren wurde ein Bruker AC 80 (Meßfrequenz 80 MHz) verwendet. Für die FD-Massenspektren wurde ein Varian MAT 711 A (8 kV, 50°C Quelltemperatur) benutzt. Der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt wurde mikroelementaranalytisch mit einer Anlage der Firma Carlo Erba, Modell 1104, ermittelt. Die Kristallstrukturen wurden auf

einem automatisierten Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius, Delft (Graphitmonochromator, Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm) vermessen. Die Verbindungen $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ [26], $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ [5], $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ [27], $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CN}$ [28], $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{COOEt}$ [29], $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ [30] wurden nach Literaturangaben erhalten, P^nBu_3 wurde von Aldrich käuflich erworben. Die spektroskopischen, physikalischen und analytischen Daten sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Darstellung der Komplexe $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{PR}_2\text{CH}_2\text{R}')]\text{BF}_4$ (1a–e) ($R = \text{Ph}$, $R' = \text{Ph}$, CN , SiMe_3 , PPh_2 , COOEt), (1f) ($R = n\text{-Butyl}$; $R' = n\text{-Propyl}$)

Durch eine Lösung von 21.24 g (60 mmol) $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ in 200 ml Aceton und 16 ml einer 48%-Lösung von HBF_4 in H_2O (120 mmol) wird ein kräftiger Luftstrom geleitet. Nach ca. 10 min wird der vollständige Umsatz mit Hilfe eines IR-Spektrums kontrolliert. Anschließend entgast man die Reaktionslösung sorgfältig, gibt 130 mmol des Phosphans hinzu und rührt ca. 30 min bei Raumtemperatur. Man entfernt destillativ das Lösungsmittel, wäscht aus dem Rückstand das überschüssige Phosphan mit Diethylether aus, nimmt den Rückstand in Methanol auf, filtriert über eine kurze basische Aluminiumoxidsäule und fällt aus Wasser die gelben Komplexe 1a–f, die abfiltriert und über P_2O_5 i. Vak. getrocknet werden.

Tabelle 5

Kristall- und Meßdaten von 1c und 3^a

	1c	3
Formel	$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{FeO}_2\text{PSi}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{P}$
M (g mol ⁻¹)	536.17	602.26
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
a (Å)	9.988(3)	10.817(2)
b (Å)	10.878(1)	25.097(4)
c (Å)	24.177(8)	10.945(3)
α (°)	90	90
β (°)	101.60(1)	114.22(2)
γ (°)	90	90
V (Å ³)	2573.3	2709.6
D_c (g cm ⁻³)	1.384	1.32
Z	4	4
μ (Mo- K_{α} ; cm ⁻¹)	7.37	6.59
Anzahl gemessener Reflexe	4543	5739
Anzahl unabhängiger Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	2992	2708
verfeinerte Parameter	299	343
Meßtemperatur (°C)	18	17
Meßbereich (°)	3–24	3–26
R -Werte	$R = 0.054$ $R_w = 0.054$	$R = 0.054$ $R_w = 0.069$

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55869, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Darstellung von $[\text{CpFe}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})\text{CpFe}(\text{CO})](\mu\text{-CO})_2$ (3)

Eine Lösung von 1.00 g (1.8 mmol) $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph})]\text{BF}_4$ (1a) in 5 ml CH_2Cl_2 wird mit etwas festem KOH und drei Tropfen H_2O versetzt und 14 h bei Raumtemperatur gerührt, die resultierende tiefgrüne Lösung wird i. Vak. von allen flüchtigen Anteilen befreit, der Rückstand auf eine Säule (basisches Al_2O_3 , 20×2.5 cm) gegeben und mit absolutiertem Toluol eluiert. Die tiefgrüne Zone enthält das Produkt 6, sie wird bis zur Trockene eingengt, wobei man ein grünes Pulver erhält, das in fester Form unter Argon stabil ist.

Darstellung von $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2]\text{BF}_4$ (4)

Eine Lösung von 0.328 g (0.7 mmol) $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)]\text{BF}_4$ (1f) in 5 ml CH_2Cl_2 wird mit 0.142 g (0.7 mmol) P^nBu_3 und einer Spatelspitze K_2CO_3 versetzt, nach einer Induktionsphase von 30 min tritt eine deutliche Gasentwicklung auf; nach 2 h ist die Umsetzung vollständig, wie die laufende IR-spektroskopie

Tabelle 6

Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Temperaturfaktoren (\AA^2) von 1c

Atom	x	y	z	B_{eq}^a
Fe	0.36683(7)	0.24128(7)	0.06103(3)	4.03(1)
P	0.2455(1)	0.2601(1)	0.12881(5)	3.63(2)
Si	0.0696(2)	0.4707(2)	0.18131(7)	5.16(4)
F1	0.2770(7)	0.6917(5)	0.5223(4)	18.4(3)
F2	0.1149(5)	0.8245(8)	0.5123(4)	19.3(3)
F3	0.3032(7)	0.8583(6)	0.5606(3)	22.9(2)
F4	0.2797(7)	0.8443(9)	0.4788(3)	25.4(3)
O1	0.5513(4)	0.0613(5)	0.1241(2)	8.4(1)
O2	0.5445(5)	0.4504(4)	0.0961(2)	8.4(1)
C1	0.1477(5)	0.4011(5)	0.1227(2)	4.4(1)
C2	0.1991(9)	0.5570(8)	0.2303(3)	10.5(2)
C3	-0.0577(7)	0.5800(7)	0.1444(3)	8.5(2)
C4	-0.0159(9)	0.3641(7)	0.2215(3)	9.6(2)
C5	0.4787(5)	0.1340(6)	0.1001(2)	5.5(1)
C6	0.4730(6)	0.3694(6)	0.0836(2)	5.4(1)
C11	0.2446(7)	0.3227(6)	-0.0092(3)	6.9(2)
C12	0.1827(6)	0.2146(7)	0.0037(2)	6.1(2)
C13	0.2725(7)	0.1175(6)	0.0010(2)	6.3(2)
C14	0.3867(6)	0.1679(6)	-0.0162(2)	6.5(2)
C15	0.3691(7)	0.2901(6)	-0.0220(2)	7.0(2)
C20	0.1264(5)	0.1332(5)	0.1264(2)	3.8(1)
C21	0.1766(6)	0.0143(5)	0.1308(2)	5.3(1)
C22	0.0905(6)	-0.0858(5)	0.1285(3)	6.2(2)
C23	-0.0458(6)	-0.0676(6)	0.1217(3)	6.4(2)
C24	-0.0993(6)	0.0481(7)	0.1159(3)	6.7(2)
C25	-0.0122(5)	0.1503(6)	0.1178(2)	5.3(1)
C30	0.3456(5)	0.2568(5)	0.2004(2)	4.3(1)
C31	0.4562(7)	0.3338(7)	0.2157(3)	7.6(2)
C32	0.5309(8)	0.3351(8)	0.2703(3)	9.6(2)
C33	0.5001(7)	0.2617(8)	0.3105(3)	7.8(2)
C34	0.3930(8)	0.1867(7)	0.2966(3)	7.5(2)
C35	0.3160(6)	0.1828(6)	0.2420(2)	6.2(2)
B	0.2378(8)	0.8014(8)	0.5190(4)	7.4(2)

^a $B_{\text{eq}} = 4/3(B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab \cos \gamma + B_{13}ac \cos \beta + B_{23}bc \cos \alpha)$.

pische Kontrolle zeigt. Man filtriert von K_2CO_3 ab, engt das Filtrat auf 1 ml ein und fällt **4** aus 10 ml Hexan als rotes Pulver aus.

*Darstellung von $[CpFe(CO)(CH_3CN)(P^nBu_3)]BF_4$ (**5**)*

Zu einer Lösung von 23.4 g (50 mmol) $[CpFe(CO)_2(P^nBu_3)]BF_4$ (**1f**) in 70 ml Acetonitril werden unter heftiger Gasentwicklung 5.6 g (50 mmol) festes $ONMe_3 \cdot 2H_2O$ gegeben. Nach dem Abziehen aller flüchtigen Bestandteile nimmt man den Rückstand in 50 ml CH_2Cl_2 auf und trocknet über $MgSO_4$. Die filtrierte Lösung

Tabelle 7

Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Temperaturfaktoren (\AA^2) von **3**

Atom	x	y	z	B_{eq}^a
Fe1	0.4312(1)	0.18549(6)	0.6860(1)	3.11(2)
Fe2	0.2735(1)	0.19368(5)	0.80471(9)	2.59(2)
P1	0.2249(2)	0.1130(1)	0.8545(2)	2.62(4)
P1	0.2249(2)	0.1130(1)	0.8545(2)	2.62(4)
O1	0.5592(7)	0.1763(3)	0.9754(6)	4.7(2)
O2	0.6450(6)	0.3307(3)	0.0194(5)	4.2(2)
O3	0.4946(7)	0.0747(3)	0.6688(6)	6.2(2)
C1	0.4594(8)	0.1803(4)	0.8715(6)	3.0(2)
C2	0.7368(8)	0.3235(4)	0.1260(6)	2.9(2)
C3	0.4642(8)	0.1186(4)	0.6805(7)	3.9(2)
C11	0.2867(8)	0.1032(4)	0.0371(6)	2.9(2)
C12	0.705(1)	0.3874(5)	0.6058(7)	4.5(2)
C13	0.260(1)	0.1079(6)	0.2450(8)	6.5(3)
C14	0.393(1)	0.0931(6)	0.3144(9)	6.9(4)
C15	0.474(1)	0.0860(6)	0.2459(9)	6.6(4)
C16	0.422(1)	0.0914(5)	0.1100(8)	4.9(3)
C21	0.5460(8)	0.4060(4)	0.2841(7)	3.0(2)
C22	0.4627(9)	0.3852(5)	0.1604(7)	3.9(2)
C23	0.330(1)	0.4030(6)	0.0913(9)	5.3(3)
C24	0.282(1)	0.4426(6)	0.148(1)	5.7(3)
C25	0.361(1)	0.4628(5)	0.2714(9)	4.8(3)
C26	0.4933(9)	0.4456(4)	0.3394(8)	3.9(2)
C30	0.2959(7)	0.0551(4)	0.7998(6)	3.0(2)
C31	0.2575(9)	0.5015(4)	0.6881(8)	4.0(2)
C32	0.715(1)	0.0256(5)	0.0642(9)	4.9(2)
C33	0.775(1)	0.0734(5)	0.056(1)	7.3(3)
C34	0.371(1)	0.4040(5)	0.668(1)	8.0(3)
C35	0.409(1)	0.4295(6)	0.786(1)	7.1(4)
C36	0.354(1)	0.4774(5)	0.7982(9)	4.8(2)
C41	0.321(1)	0.2681(4)	0.9068(8)	4.1(2)
C42	0.725(1)	0.2239(4)	0.2753(8)	4.5(2)
C43	0.608(1)	0.2518(5)	0.2563(8)	4.9(3)
C44	0.6331(9)	0.2795(5)	0.3788(9)	4.5(2)
C45	0.7660(9)	0.2662(4)	0.4729(7)	3.8(2)
C51	0.557(1)	0.1985(5)	0.5861(9)	5.4(3)
C52	0.431(1)	0.2199(5)	0.5069(7)	4.8(2)
C53	0.402(1)	0.2599(5)	0.5817(8)	4.8(2)
C54	0.516(1)	0.2633(5)	0.7086(9)	5.7(3)
C55	0.613(1)	0.2266(7)	0.712(1)	6.6(3)

^a $B_{eq} = 4/3(B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab \cos \gamma + B_{13}ac \cos \beta + B_{23}bc \cos \alpha)$.

wird i. Vak. bis zur Trockene eingengt, wobei **5** in praktisch quantitativer Ausbeute als tiefrotes Öl entsteht.

*Darstellung von [CpFe(CO)(PⁿBu₃)(PPh₂CH₂CN)]BF₄ (**6**)*

Eine Lösung von 23.9 g (50 mmol) [CpFe(CO)(CH₃CN)(PⁿBu₃)]BF₄ (**5**) in 100 ml Ethylacetat wird sorgfältig von Sauerstoff befreit und mit 10.55 g (50 mmol) PPh₂CH₂CN 48 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und wäscht den tiefroten Rückstand dreimal mit je 40 ml Diethylether. Nach dem destillativen Abtrennen des Diethylethers nimmt man den Rückstand in 50 ml CH₂Cl₂ auf und filtriert über eine kurze neutrale Al₂O₃-Säule; das Filtrat wird bis zur Trockene eingengt, wobei Komplex **6** als gelbes Pulver entsteht.

*Röntgenstrukturanalysen für die Komplexe **1c** und **3***

Ein Kristall der Größe 0.20 × 0.20 × 0.30 mm wurde durch langsames Einengen einer Acetonlösung von **1c** bei 25°C erhalten und auf dem Gerät CAD 4 bei 18°C vermessen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte anhand von 25 genau zentrierten Reflexen. Die Position des Fe-Atoms wurde durch eine Patterson-Synthese erhalten; anschließende Differenzfouriersynthesen ergaben die Lage der restlichen Atome. Nach der isotropen Verfeinerung des Strukturmodells wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS) [31] durchgeführt, die Positionen der H-Atome wurden nach der anisotropen Verfeinerung berechnet (C–H = 0.95 Å). Unter Berücksichtigung der H-Atome in die Strukturfaktorrechnung und der Extinktionskorrektur [32] resultierte ein endgültiger *R*-Wert von 0.054.

Ein Einkristall der Größe 0.15 × 0.20 × 0.25 mm wurde durch Überschichten einer Toluollösung von **3** mit Pentan erhalten und auf dem Gerät CAD 4 bei 17°C vermessen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte anhand von 25 genau zentrierten Reflexen. Die Lösung der Struktur gelang mittels einer Patterson-Synthese, eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS) [31] wurde durchgeführt. Nach der anisotropen Verfeinerung wurden die Positionen der H-Atome berechnet und in die Strukturfaktorrechnung einbezogen; nach der Extinktionskorrektur [32] ergab sich ein *R*-Wert von 0.69.

Weitere Kristalldaten und Meßbedingungen von **1c** und **3** enthält Tabelle 5; die Lage- und Temperaturparameter von **1c** bzw. **3** sind in Tabelle 6 bzw. Tabelle 7 aufgeführt. Alle Rechnungen erfolgten mit VAX SDP [33] auf einem Rechner Micro VAX 3500, die graphischen Darstellungen erfolgten mit SCHAKAL [34].

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Strähle für die Bereitstellung der Geräte für die Röntgenstrukturanalysen, sowie dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 B.E. Maryanoff und A.B. Reitz, Chem. Rev., 89 (1989) 863.
- 2 H. Pommer, Angew. Chem., 89 (1977) 437; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 16 (1977) 423.
- 3 R. Hoffmann, Angew. Chem., 94 (1982) 725; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21 (1982) 711.
- 4 L. Weber, Chem. Ber., 118 (1985) 1193.

- 5 G. Effinger, W. Hiller und I.-P. Lorenz, *Z. Naturforsch., Teil B*, 42 (1987) 1315; G. Effinger, Dissertation Universität Tübingen, 1988.
- 6 E.E. Isaacs und W.A.G. Graham, *J. Organomet. Chem.*, 120 (1976) 407.
- 7 R.J. Angelici und B.D. Dombek, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 345.
- 8 C. Klasen, geplante Dissertation Universität Tübingen, 1992.
- 9 W.E. Williams und F.J. Lalor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1329.
- 10 E.C. Johnson, T.J. Meyer und N. Winterton, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1673.
- 11 J.N. Braddock und T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 723.
- 12 E.K.G. Schmidt und C.H. Thiel, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 373.
- 13 H. Schumann, M. Speis, W.P. Bosmann, J.M.M. Smits und P.T. Beurskens, *J. Organomet. Chem.*, 403 (1991) 165.
- 14 N. Grice, S.C. Kao und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1627.
- 15 D.H. Gibson und T.S. Ong, *Organometallics*, 3 (1984) 1911.
- 16 D.H. Gibson und T.S. Ong, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 7191.
- 17 R.J. Haines und A.L. Du Preez, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1459.
- 18 F.A. Cotton, B.A. Frenz und A.J. White, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1407.
- 19 P.M. Treichel, R.L. Shubkin, K.W. Barnett und D. Reichard, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1177.
- 20 P.M. Treichel, *J. Organomet. Chem.*, 206 (1981) 77.
- 21 E. Kleinschmidt und D. Sellmann, *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977) 211.
- 22 S.G. Davies, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) C5.
- 23 U. Koelle, *J. Organomet. Chem.*, 133 (1977) 53.
- 24 P.E. Riley und R.E. Davies, *Organometallics*, 2 (1983) 286.
- 25 R.F. Bryan, P.T. Greene, M.J. Newlands und D.S. Field, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 3068.
- 26 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* 3. Aufl., Bd 3, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1981, S. 1872.
- 27 W. Hewertson und H.R. Watson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1490.
- 28 O. Dahl, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, 30 (1976) 799.
- 29 K. Issleib und G. Thomas, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 803.
- 30 K. Sasse in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 12/1, Thieme Verlag Stuttgart, 1963, S. 19 ff.
- 31 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.*, A 39 (1983) 158.
- 32 W.H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 1139.
- 33 Structure Determination Package VAX SDP, Enraf-Nonius, Delft, Niederlande.
- 34 E. Keller, Programm SCHAKAL, Universität Freiburg.