

## Übergangsmetall-substituierte Acylphosphane und Phosphaalkene, XXIV [1]

### Dipolare [3+2]- und [2+2]-Cycloadditionen von Carbonyl-aktivierten

### Alkinen an $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ .

### Synthese und Struktur des 1-Phospha-1,3-butadiens

### $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{C}(\text{E})-\text{C}(\text{E})=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (E = CO<sub>2</sub>Me)

Transition Metal Substituted Acylphosphanes and Phosphaalkenes, XXIV [1]

Dipolar [3+2]- and [2+2]-Cycloadditions of Carbonyl Activated

Alkynes to  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ .

Synthesis and Structure of the 1-Phospha-1,3-butadiene

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{C}(\text{E})-\text{C}(\text{E})=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  (E = CO<sub>2</sub>Me)

Lothar Weber<sup>a,\*</sup>, Olaf Kaminski<sup>a</sup>, Hans-Georg Stammler<sup>a</sup>, Beate Neumann<sup>a</sup>,

Roland Boese<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld

<sup>b</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen, Universitätsstraße 5-7,  
D-45141 Essen

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 1693-1706 (1994); eingegangen am 21. Juni 1994

Cycloadditions. Alkynes, 1-Phospha-1,3-butadiene

The metallophosphaalkene  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  (**1**) was converted into the stable metallated 1-phospha-1,3-butadiene,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{C}(\text{E})-\text{C}(\text{E})=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  (**5a**) and the [3+2]-cycloadduct  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-C}(\text{O})-\text{C}(\text{E})=\text{C}(\text{E})-\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  (**4a**) by treatment with the alkyne E-C≡C-E (E = CO<sub>2</sub>Me). A similar reaction of **1** with Me-C≡C-E (E = CO<sub>2</sub>Me) resulted in the formation of the 1,2-dihydrophosphate  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-PC}(\text{=CH}_2)-\text{C}(\text{E})=\text{C}-\text{NMe}_2$  (**6**). The cycloadduct  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-C}(\text{O})-\text{C}[\text{C}(\text{O})\text{iBu}]=\text{C}(\text{Ph})-\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  (**4c**) was the sole tractable product from the reaction of **1** with the alkyne Ph-C≡C-C(O)*t*Bu. The compounds **4a-c**, **5a**, **b** and **6** have been characterized by elemental analysis as well as by spectroscopic data (IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P NMR, MS). The molecular structures of **4a**, **5a** and **6** have been determined by single crystal X-ray analysis.

## Einleitung

Der Chemie niederkoordinierter Phosphorverbindungen wurde in den letzten zwei Jahrzehnten anhaltend großes Interesse entgegengebracht [2, 3].

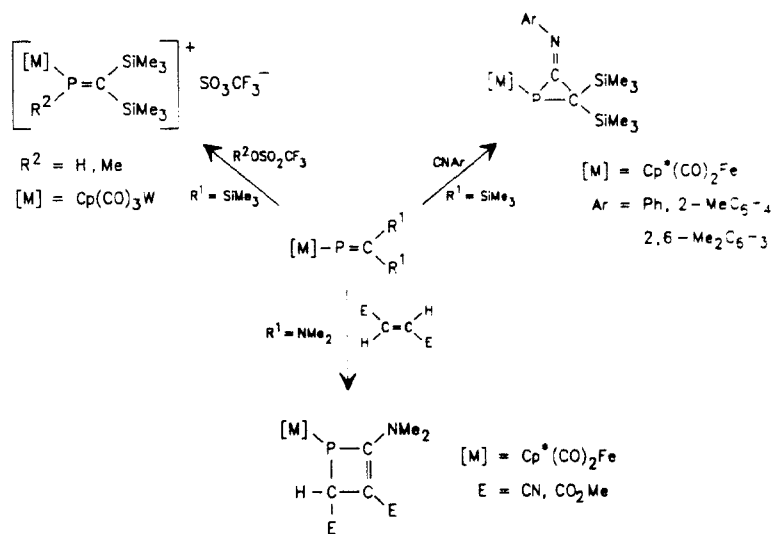
Die Kombination von elektrophilen und nucleophilen Zentren macht Metallophosphaalkene zu vielseitigen Synthesebausteinen in der metallorganischen wie auch organischen Phosphorchemie. Protonierungen, Alkylierungen sowie Komplexbildungsreaktionen finden am metallierten Phosphoratom über dessen freies Elektronenpaar statt [4]. Isocyanide gehen mit Metallophosphaalkenen [2+1]-Cycloadditionen unter der Bildung von Imi-

nophosphiranen ein [5], während die Umsetzung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  mit elektronenarmen Alkenen zu 1,2-Dihydrophosphaten geführt hat [6] (Schema 1).

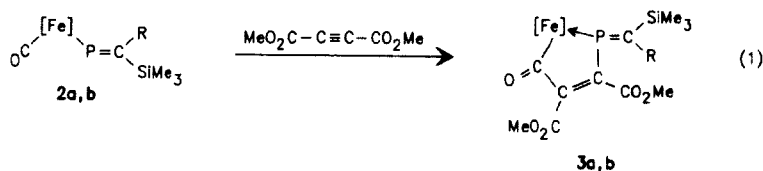
Es war naheliegend, unsere Untersuchungen zur Reaktivität von Metallophosphaalkenen auf elektronenarme Alkine auszudehnen. Erste orientierende Versuche haben gezeigt, daß die Reaktion von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{C}(\text{R}^1)(\text{SiMe}_3)$  (**2a**: R<sup>1</sup> = SiMe<sub>3</sub>; **2b**: R<sup>1</sup> = Ph) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester die fünfgliedrigen [3+2]-Cycloaddukte **3a**, **b** liefert [7] und damit dem Verhalten von Metallodiphosphenen [8] und Metallophosphanen [9] entspricht.

Im Rahmen dieser Arbeit soll über unsere Ergebnisse zur Reaktion des im Vergleich zu **2a**, **b** wesentlich stärker nucleophilen

\* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. L. Weber.



Schema 1



2, 3	R	[Fe]
a	SiMe <sub>3</sub>	( $\eta^5-C_5Me_5$ )(CO)Fe
b	Ph	( $\eta^5-C_5Me_5$ )(CO)Fe

( $\eta^5-C_5Me_5$ )(CO)<sub>2</sub>Fe-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**1**) mit den Alkinen E-C≡C-E, Me-C≡C-E (E = CO<sub>2</sub>Me) und *t*Bu-C(O)-C≡C-Ph berichtet werden.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung von **1** mit äquimolaren Mengen an Acetylendicarbonsäuredimethylester liefert als Hauptprodukt das 1-Metall-1-phospha-1,3-butadien **5a** (60%), während das den Verbindungen **3a, b** formal entsprechende [3+2]-Cycloaddukt **4a** nur in 30% Ausbeute gebildet wird.

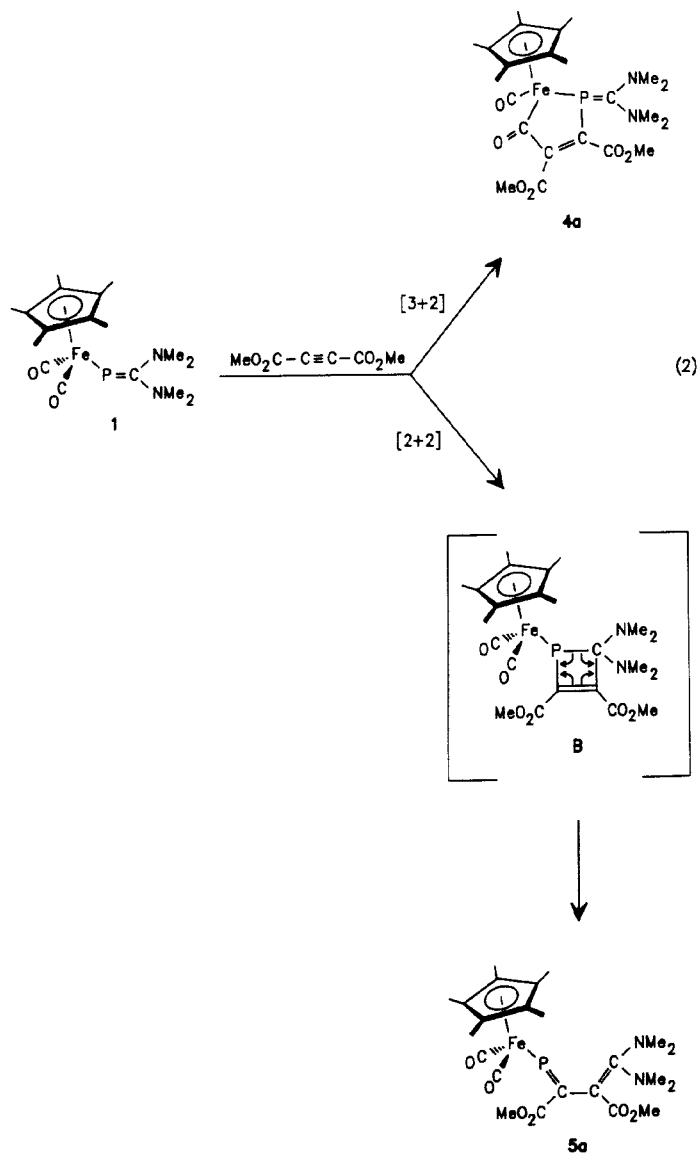
Die Synthese von **5a** aus **1** und dem Alkin wird plausibel, wenn man als einleitenden Reaktionsschritt eine nicht-konzertierte [2+2]-Cycloaddition zum 1,2-Dihydrophosphet **B** annimmt, das einer spontanen Cycloreversion zu **5a** unterliegt. Das Intermediat **B** ist spektroskopisch nicht nachweisbar. Ein ähnlicher Reaktionsverlauf wird für

die Umsetzung der Ylide Ph<sub>3</sub>P=CR<sup>1</sup>R mit MeO<sub>2</sub>C-C≡C-CO<sub>2</sub>Me zu Ph<sub>3</sub>P=C(E)-C(E)-C=RR<sup>1</sup> (E = CO<sub>2</sub>Me) postuliert [10].

Die Synthese des ersten am Phosphoratom metallfunktionalisierten 1-Phospha-1,3-butadiens ausgehend von Phosphaalkenen und Alkinen ist neuartig und aus verschiedenen Gründen bemerkenswert.

Gewöhnlich sind Heterobutadiene mit Phosphorbausteinen nur dann isolierbar, wenn die P=C-Bindung durch sperrige Substituenten kinetisch stabilisiert wird [11, 12]. Bei ungenügender sterischer Abschirmung cyclisieren 1-Phospha-butadiene **A** z. B. spontan zu 1,2-Dihydrophospheten **B**.

Mathey postulierte ein Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons B$ , das bei hohen Temperaturen auf die Seite der niederkoordinierten Phosphorspezies verschoben

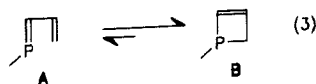


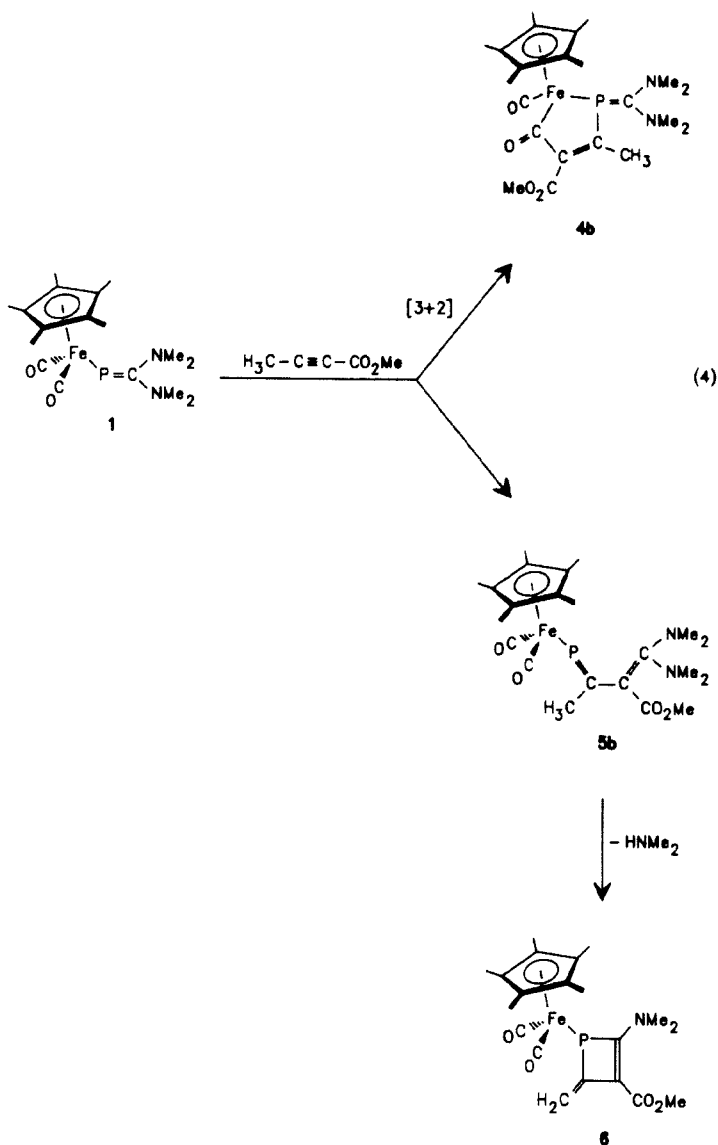
werden kann [13]. Im Einklang hiermit war es möglich, die  $W(CO)_5$ -Addukte von  $PhP=C(OEt)-CH=CHPh$  mit elektronenarmen Alkenen, Alkinen sowie mit  $PhCHO$  im Sinne von Diels-Alder-Reaktionen [14] oder als Ligand in Platinkomplexen abzufangen [15].

Hier ist jedoch erstmals der umgekehrte Weg  $B \rightarrow A$  unter Normalbedingungen realisiert, ohne daß sich das resultierende Heterodiengerüst durch

besonders raumerfüllende Substituenten auszeichnet.

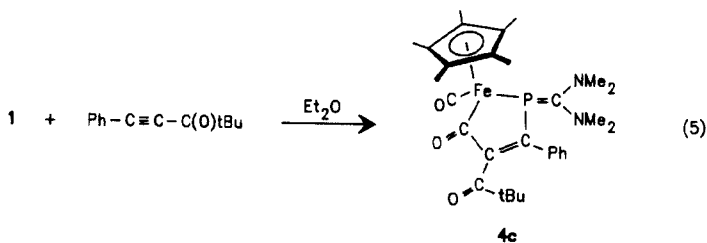
Wir haben nach weiteren Beispielen für den hier vorgestellten Reaktionstyp gesucht und Verbindung **1** mit 2-Butinsäuremethylester in *n*-Pentan umgesetzt. Hierbei fällt das 1-Phosphabutadien **5b** als rotbrauner Feststoff in 42% Ausbeute aus. Die Mutterlauge enthält laut  $^{31}P$ -NMR-Spektrum das [3+2]-Cycloaddukt **4b** und das 2-Methylen-1,2-dihydrophosphet **6** in etwa gleichen Anteilen. Führt man die gleiche Umsetzung in Ether im Temperaturbereich von  $-30$  bis  $+20$  °C durch, so zeigt das





$^{31}\text{P}$ -NMR-Kontrollspektrum zunächst das Entstehen von **5b** an ( $\delta = 380$  ppm). Im Verlauf der Reaktion verliert das Singulett von Edukt **1** an Intensität, während Signale bei  $\delta = 82$  und  $67$  ppm auf die Bildung von **4b** und **6** hindeuten. Nach 4 h Re-

aktionszeit liegen die Produkte im Verhältnis 1:1:1 vor. Nach weiteren 24 h ist das Singulett für **5b** nicht mehr nachweisbar. Stattdessen ist die Resonanz von **6** auf die doppelte Intensität angewachsen. Die Produkte werden säulenchromato-



graphisch getrennt, wobei **6** als orangefarbener mikrokristalliner Feststoff erhalten wird (41% Ausbeute). Verbindung **4b** fällt als rotbraunes Pulver in 22% Ausbeute an.

Diese Beobachtungen legen nahe, daß der Vierring **6** aus dem 1-Phosphabutadien **5b** durch Abspaltung von Dimethylamin entsteht. Demgegenüber wird bei der Reaktion von **1** mit Ph-C≡C-C(O)*t*Bu lediglich das [3+2]-Cycloaddukt **4c** als braunes Pulver (55%) isoliert. Spektroskopische Hinweise auf andere Produkte oder auf Intermediate gibt es nicht.

Die hier neu vorgestellten Verbindungen **4**, **5** und **6** sind diamagnetische, luftempfindliche Feststoffe, von denen die 1-Phosphabutadiene **5a**, **b** in aliphatischen Kohlenwasserstoffen unlöslich sind, sich aber gut in Ether, THF, Aromaten und Chlorkohlenwasserstoffen lösen. Hierbei cyclisiert **5b** rasch zu **6**. Die [3+2]-Cycloaddukte **4a-c** sowie Verbindung **6** lösen sich ebenfalls schlecht in Aliphaten, nur mäßig in Aromaten und Ether. Sie sind jedoch gut in THF und Chloroform löslich.

### Spektren

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der [3+2]-Cycloaddukte **4a-c** werden als Singulets im Bereich von  $\delta = 72,4\text{--}87,6$  ppm beobachtet. Die Hochfeldverschiebung ( $\Delta\delta = 47,9\text{--}63,1$  ppm) der Resonanzen, die bei der Cycloaddition relativ zum Singulett von **1** ( $\delta = 135,5$  ppm) zu verzeichnen ist, fällt wesentlich geringer aus als die vergleichbaren Werte im Falle der Cycloaddukte **3a**, **b** ( $\Delta\delta = 206,4\text{--}283,8$  ppm). Singulets bei  $\delta = 505,7$  (**5a**) und  $388,7$  ppm (**5b**) sind diagnostisch für Metallophosphaalken-Funktionen [4]. Komplex **6** gibt sich im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch ein Singulett bei  $\delta = 67,1$  ppm zu erkennen.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **6** weist für die Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe jeweils zwei Doppel-doublets bei  $\delta = 4,93$  ( $^3J_{\text{PH}} = 11,6$ ;  $^2J_{\text{HH}} = 1,3$  Hz) und  $6,25$  ( $^3J_{\text{PH}} = 27,6$ ;  $^2J_{\text{HH}} = 1,3$  Hz) aus. Die Methylgruppe an der Doppelbindung in **4b** gibt zu einem Doublett bei  $\delta = 2,10$  ( $^3J_{\text{PH}} = 6,6$  Hz) Anlaß, während im 1-Phosphabutadien **5b** die entsprechende Resonanz bei deutlich tieferem Feld  $\delta = 2,95$  (d,  $^3J_{\text{PH}} = 8,7$  Hz) registriert wird. Die am stärksten entschirmten Signale in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **4a-c** ( $\delta = 269,7\text{--}274,2$ , d,  $^2J_{\text{PC}} =$

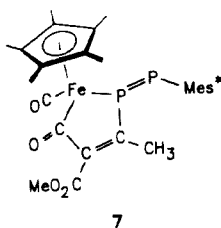
$0,6\text{--}5,0$  Hz) ordnen wir den acylischen Carbonylbausteinen des Metalloheterocyclus zu. In **3a** wird ein entsprechendes Doublett bei  $\delta = 264,2$  ( $^2J_{\text{PC}} = 43,7$  Hz) gemessen. Doublets bei  $\delta = 221,9\text{--}222,5$  ( $^2J_{\text{PC}} = 8,8\text{--}9,6$  Hz) werden von terminalen CO-Liganden verursacht.

Der  $^{13}\text{C}$ -Kern der P=C-Funktion tritt in **4a-c** als Doublett bei  $\delta = 208,6\text{--}210,6$  ( $^1J_{\text{PC}} = 67,6\text{--}72,8$  Hz) auf. Für diese Zuordnung ist die Größe der PC-Kopplung diagnostisch. In den Metallophosphabutadienen **5a** und **5b** geben die P=C-Funktionen Anlaß zu Doublets bei  $\delta = 182,7$  ( $^1J_{\text{PC}} = 64,6$  Hz) und  $\delta = 196,2$  ( $^1J_{\text{PC}} = 61,8$  Hz). Doublets bei  $\delta = 98,2$  ( $^2J_{\text{PC}} = 36,2$  Hz) (**5a**) bzw.  $98,0$  ppm ( $^2J_{\text{PC}} = 31,0$ ) werden den  $\beta$ -C-Atomen des P=C-C=C-Gerüsts zugeordnet. Das mit Aminogruppen funktionalisierte  $\gamma$ -C-Atom wird dagegen bei deutlich tieferem Feld ( $\delta = 166\text{--}167$  ppm) beobachtet. Die Ringkohlenstoffatome in **6** geben Anlaß zu Doublets bei  $\delta = 102,7$  ( $^1J_{\text{PC}} = 17,5$  Hz),  $145,6$  ( $^2J_{\text{PC}} = 1,7$  Hz) und  $179,0$  ppm ( $^1J_{\text{PC}} = 18,4$  Hz). Für das exocyclische Methylenkohlenstoffatom wird ein Doublett bei  $\delta = 99,4$  ppm ( $^2J_{\text{PC}} = 13,8$  Hz) gemessen.

Die intensiven  $\nu(\text{CO})$ -Banden des terminalen CO-Liganden in **4a-c** ( $\nu = 1884\text{--}1892$   $\text{cm}^{-1}$ ) sind relativ zu jenen in **3a**, **b** ( $\nu = 1935\text{--}1944$   $\text{cm}^{-1}$ ) [5] kräftig zu langen Wellen verschoben. Dies gilt auch für die mittelstarken Banden, die aus der Valenzschwingung der acylischen Carbonylfunktion ( $\nu = 1538\text{--}1571$   $\text{cm}^{-1}$  in **4a-c**;  $1616$   $\text{cm}^{-1}$  in **3a**, **b**) resultieren. Banden bei  $\nu = 1537\text{--}1539$   $\text{cm}^{-1}$  von mittlerer Intensität ordnen wir der C=C-Valenzschwingung zu. Die CO-Valenzschwingungen der Esterfunktionen in **4a**, **b** bzw. der Ketofunktion in **4c** geben zu mittelstarken Banden bei  $\nu = 1717$ ,  $1724$  und  $1664$   $\text{cm}^{-1}$  Anlaß. Im Vergleich zu **4a-c** werden die Banden für die terminalen CO-Liganden in **5a**, **b** ( $\nu = 1992$ ,  $1940$ ;  $1971$ ,  $1932$   $\text{cm}^{-1}$ ) und **6** ( $\nu = 1982$ ,  $1940$   $\text{cm}^{-1}$ ) bei deutlich kürzeren Wellen beobachtet. Dies deutet auf einen wesentlichen geringeren Ladungstransfer der Organophosphorsysteme auf die CO-Liganden in den letzten Verbindungen hin. Bedingt durch ihre vinyloge Position zu elektronenspendenden Aminofunktionen werden die CO-Valenzschwingungen dieser Esterfunktionen in **5a** ( $\nu = 1704$   $\text{cm}^{-1}$ ), **5b** ( $\nu = 1654$   $\text{cm}^{-1}$ ) und **6** ( $\nu = 1665$   $\text{cm}^{-1}$ ) kräftiger zu längeren Wellen verschoben als etwa in **3a**, **b** und **4a**, **b**.

Röntgenstrukturanalyse von **4a**

Die Röntgenstrukturanalyse von **4a** (Einkristall aus Toluol bei 5 °C, Abb. 1, Tab. I, II) unterstützt die aus den Spektren gezogenen Schlüsse. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich in der Orientierung der C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Ringe unterscheiden. Da sich Abstände und Winkel innerhalb der dreifachen Standardabweichung entsprechen, wird nur eines der beiden Moleküle diskutiert. Die Analyse zeigt einen nahezu planaren fünfgliedrigen Metallheterocyclus (Abweichungen aus der Ebene -0,0862 bis +0,0864 Å), der aus den Atomen Fe, P, C(12), C(13) und C(14) gebildet wird. Als Folge der Ringbildung ist die Fe-P-Bindung [2,2303(13) Å] signifikant verstärkt worden [Fe-P in **1**: 2,325(1) Å] [6]. Allerdings ist hier die Bindungsverkürzung nicht so ausgeprägt, wie beim Übergang von ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Fe-P=P-Mes\* [2,260(1) Å] zum Cycloaddukt **7** [2,117(2) Å] [8a].



Während beim Übergang vom Metallodiphosphan zur Verbindung **7**, der Abstand der exocyclischen P=P-Bindung unverändert bleibt, wird der PC-Abstand in **1** [1,709(5) Å] auf 1,822(4) Å in **4a** aufgeweitet. Der Standardwert einer Phosphor-Kohlenstoff-Bindung wird mit *ca.* 1,85 Å angegeben [16]. Das Phosphoratom im Fünfring ist nicht länger planar konfiguriert (Winkelsumme 318,4°), wobei die Bindung P-C(19) nahezu senkrecht auf der Ebene durch Fe, P, C(12), C(13) und C(14) steht (Torsionswinkel C(13)-C(14)-P(1)-C(19) = -122,2°; C(12)-Fe-P(1)-C(19) = 105,6°). Auch der Abstand P(1)-C(14) [1,830(4) Å] ist mit einer Einfachbindung vereinbar. Die Ringkohlenstoffatome C(12), C(13) und C(14) sind trigonal-planar konfiguriert. Wie erwartet ist der Fe-C(12)-Abstand [1,942(4) Å] und die C(12)-O(2)-Bindungslänge [1,232(4) Å] der acylischen Carbonylgruppe im Vergleich zu den entsprechenden Parametern für den terminalen CO-Liganden [Fe-C(11) =

Tab. I. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) von **4a**.

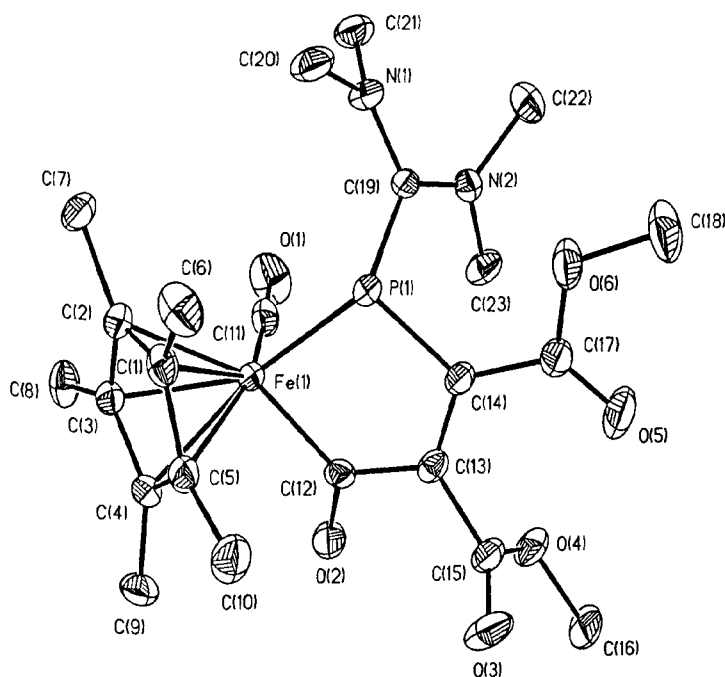
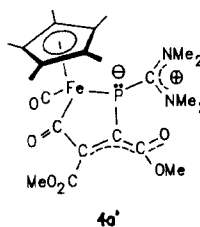
Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> *
Fe(1)	2549(1)	159(1)	6800(1)	18(1)
P(1)	3118(1)	-204(1)	7892(1)	19(1)
O(1)	120(4)	-1159(2)	6062(2)	45(1)
O(2)	220(3)	1253(2)	7192(2)	35(1)
O(3)	1213(4)	2382(2)	9101(2)	44(1)
O(4)	-909(3)	1501(2)	8900(2)	33(1)
O(5)	1330(4)	899(2)	9949(2)	53(1)
O(6)	2992(3)	-47(2)	9621(2)	36(1)
N(1)	3019(4)	-1848(2)	7503(2)	24(1)
N(2)	893(3)	-1369(2)	8088(2)	22(1)
C(1)	5003(4)	409(2)	6742(2)	24(1)
C(2)	4300(4)	-165(2)	6017(2)	23(1)
C(3)	3099(4)	201(2)	5677(2)	22(1)
C(4)	3084(4)	1009(2)	6200(2)	22(1)
C(5)	4209(4)	1130(2)	6876(2)	24(1)
C(6)	6391(5)	315(3)	7264(3)	36(1)
C(7)	4788(5)	-998(2)	5606(2)	33(1)
C(8)	2168(5)	-176(2)	4871(2)	33(1)
C(9)	2153(5)	1645(2)	6022(3)	33(1)
C(10)	4595(5)	1908(2)	7563(2)	38(1)
C(11)	1076(5)	-618(2)	6377(2)	27(1)
C(12)	1187(4)	870(2)	7435(2)	21(1)
C(13)	1313(4)	995(2)	8337(2)	22(1)
C(14)	2028(4)	464(2)	8620(2)	21(1)
C(15)	575(5)	1703(2)	8833(2)	26(1)
C(16)	-1698(5)	2150(3)	9383(3)	44(1)
C(17)	2063(4)	483(2)	9465(2)	26(1)
C(18)	3078(5)	-99(3)	10424(2)	50(1)
C(19)	2229(4)	-1210(2)	7819(2)	20(1)
C(20)	4685(4)	-1767(2)	7434(3)	34(1)
C(21)	2204(5)	-2644(2)	7027(2)	32(1)
C(22)	682(5)	-2009(2)	8464(2)	34(1)
C(23)	-456(4)	-913(2)	8066(2)	29(1)
Fe(1')	3958(1)	4952(1)	2099(1)	19(1)
P(1')	1693(1)	5263(1)	2565(1)	20(1)
O(1')	5584(3)	6386(2)	3296(2)	38(1)
O(2')	5055(3)	3801(2)	2831(2)	30(1)
O(3')	1969(3)	2718(2)	3069(2)	34(1)
O(4')	3165(3)	3582(2)	4224(2)	26(1)
O(5')	-35(3)	4146(2)	4054(2)	30(1)
O(6')	-881(3)	5097(2)	3552(2)	29(1)
N(1')	1446(4)	6895(2)	3060(2)	23(1)
N(2')	1940(4)	6421(2)	4120(2)	26(1)
C(1')	2885(4)	4434(2)	884(2)	25(1)
C(2')	3752(5)	5179(2)	978(2)	28(1)
C(3')	5314(5)	5109(2)	1228(2)	30(1)
C(4')	5419(5)	4312(2)	1289(2)	28(1)
C(5')	3901(5)	3901(2)	1080(2)	27(1)
C(6')	1173(5)	4222(3)	594(3)	44(1)
C(7')	3200(6)	5892(3)	754(3)	51(1)
C(8')	6678(6)	5736(3)	1342(3)	57(2)
C(9')	6881(5)	3951(3)	1462(3)	51(1)
C(10')	3470(6)	3017(2)	983(3)	51(1)
C(11')	4947(4)	5792(2)	2831(2)	24(1)
C(12')	4005(4)	4223(2)	2744(2)	20(1)
C(13')	2579(4)	4096(2)	3151(2)	19(1)
C(14')	1471(4)	4606(2)	3184(2)	21(1)
C(15')	2500(4)	3392(2)	3470(2)	23(1)
C(16')	3063(5)	2914(2)	4553(2)	34(1)
C(17')	132(4)	4576(2)	3639(2)	20(1)
C(18')	-2184(5)	5146(3)	4015(2)	35(1)
C(19')	1739(4)	6264(2)	3319(2)	20(1)
C(20')	703(5)	6809(2)	2261(2)	39(1)
C(21')	2051(5)	7731(2)	3529(3)	35(1)
C(22')	994(5)	6967(2)	4655(2)	39(1)
C(23')	2989(5)	6009(2)	4526(2)	33(1)

\* U<sub>eq</sub> ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors.

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **4a**.

Fe(1)–C(11)	1,726(4)	Fe(1)–C(12)	1,942(4)
Fe(1)–C(3)	2,101(4)	Fe(1)–C(5)	2,103(4)
Fe(1)–C(4)	2,115(3)	Fe(1)–C(2)	2,134(4)
Fe(1)–C(1)	2,160(4)	Fe(1)–P(1)	2,2303(13)
P(1)–C(19)	1,822(4)	P(1)–C(14)	1,830(4)
O(1)–C(11)	1,167(4)	O(2)–C(12)	1,232(4)
O(3)–C(15)	1,199(4)	O(4)–C(15)	1,336(5)
O(4)–C(16)	1,446(4)	O(5)–C(17)	1,200(4)
O(6)–C(17)	1,338(4)	O(6)–C(18)	1,444(4)
N(1)–C(19)	1,343(4)	N(1)–C(20)	1,462(5)
N(1)–C(21)	1,469(5)	N(2)–C(19)	1,335(4)
N(2)–C(23)	1,463(4)	N(2)–C(22)	1,469(4)
C(12)–C(13)	1,531(5)	C(13)–C(14)	1,339(5)
C(13)–C(15)	1,496(5)	C(14)–C(17)	1,480(5)
C(11)–Fe(1)–C(12)	93,3(2)	C(11)–Fe(1)–P(1)	94,68(13)
C(12)–Fe(1)–P(1)	85,46(11)	C(19)–P(1)–Fe(1)	113,98(12)
C(19)–P(1)–C(14)	102,2(2)	C(14)–P(1)–Fe(1)	102,19(12)
C(17)–O(6)–C(18)	116,0(3)	C(19)–N(1)–C(20)	123,1(3)
C(19)–N(1)–C(21)	121,1(3)	C(20)–N(1)–C(21)	114,2(3)
C(19)–N(2)–C(23)	123,8(3)	C(19)–N(2)–C(22)	122,0(3)
C(23)–N(2)–C(22)	114,1(3)	O(1)–C(11)–Fe(1)	176,8(4)
O(2)–C(12)–C(13)	114,9(3)	O(2)–C(12)–Fe(1)	126,8(3)
C(13)–C(12)–Fe(1)	118,3(2)	C(14)–C(13)–C(15)	125,0(3)
C(14)–C(13)–C(12)	118,7(3)	C(15)–C(13)–C(12)	116,3(3)
C(13)–C(14)–C(17)	122,6(3)	C(13)–C(14)–P(1)	113,4(3)
C(17)–C(14)–P(1)	123,7(3)	O(3)–C(15)–O(4)	123,9(4)
O(3)–C(15)–C(13)	123,9(4)	O(4)–C(15)–C(13)	112,1(3)
O(5)–C(17)–O(6)	123,7(4)	O(5)–C(17)–C(14)	125,1(4)
O(6)–C(17)–C(14)	111,1(3)	N(2)–C(19)–N(1)	116,7(3)
N(2)–C(19)–P(1)	125,8(3)	N(1)–C(19)–P(1)	117,4(3)

1,726(4); C(11)–O(1) = 1,167(4) Å stark aufgeweitet. Ähnliche Verhältnisse liegen auch in **7** vor [ $Fe-C_{acyl} = 1,951(7)$  Å,  $CO_{acyl} = 1,234(9)$  Å]. Das Sauerstoffatom der Acylgruppe ist um  $-0,2809$  Å aus der mittleren Ringebene ausgelenkt. Das planare Kohlenstoffatom C(19) ist als Carbenium-Zentrum zu verstehen, das durch Konjugation mit den Stickstoffatomen N(1) und N(2) zweier ebenfalls planarer Dimethylaminogruppen stabilisiert wird. Demzufolge sind die Abstände N(1)–C(19) [1,343(4) Å] und N(2)–C(19) [1,335(4) Å] gegenüber den N–CH<sub>3</sub>-Bindungen [av. 1,466 Å] verkürzt. Dies wird am besten durch die Formel **4a'** verdeutlicht.

Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** im Kristall.

Von beiden Esterfunktionen liegt jene an C(14) in der Fünfringebene (Torsionswinkel  $P-C(14)-C(17)-O(5) = -178,0^\circ$ ;  $C(13)-C(14)-C(17)-O(5) = 8,9^\circ$ ), während jene an C(13) nahezu orthogonal hierzu orientiert ist (Torsionswinkel  $C(14)-C(13)-C(15)-O(3) = 95,8^\circ$ ;  $C(12)-C(13)-C(15)-O(3) = -85,9^\circ$ ). Verbindung **4a** kann ebenfalls als Eisenkomplex mit dreibeiniger „pianostool“-Geometrie verstanden werden, wobei neben einem terminalen CO-Liganden zwei Beine ( $Fe-P$  und  $Fe-C(12)$ ) durch das Organophosphor-Fragment repräsentiert werden. Die Klavierstuhlanordnung ist verzerrt, wie aus den Valenzwinkeln  $C(11)-Fe-P$  ( $94,68(13)^\circ$ ),  $C(11)-Fe-C(12)$  ( $93,3(2)^\circ$ ) und  $P-Fe-C(12)$  ( $85,46(11)^\circ$ ) zu erkennen ist.

#### Röntgenstrukturanalyse von **5a**

Die Strukturbestimmung von **5a** (Einkristall aus Toluol/*n*-Pentan bei  $5^\circ C$ ) zeigt das Bild eines 1-Phospha-1,3-butadiens in cisoider Konformation (Torsionswinkel  $C(5)-C(4)-C(3)-P = -37,2^\circ$ ) (Abb. 2, Tab. III, IV). Hier bietet sich der Vergleich mit dem 1,2,4-Triphospha-1,3-butadien  $Mes^*P=P-C(OSiMe_3)=PMes^*$  an, bei dem die Doppelbindung im Kristall ebenfalls cisoid angeordnet sind (Torsionswinkel  $P=C-P=P = 49^\circ$ ) [11e]. Auch im  $\eta^1$ -Komplex  $(Me_3Si)_2N-P[Mo(CO)_5]=C(SiMe_3)-CH=CHSiMe_3$  ist das  $\pi$ -System nicht planar [Torsionswinkel  $P=C-C=C = 142,0(2)^\circ$ ] [12c]. Der Abstand der

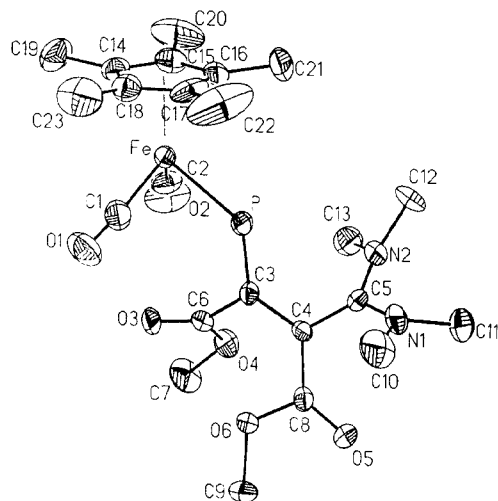


Abb. 2. Molekülstruktur von **5a** im Kristall.

Tab. III. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **5a**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Fe	1844(1)	1227(1)	8442(1)	39(1)*
P	1936(2)	2927(2)	8862(1)	41(1)*
O(1)	892(6)	1915(7)	6845(4)	98(3)*
O(2)	4070(6)	1251(6)	8261(5)	96(3)*
O(3)	2995(5)	3075(4)	7166(3)	57(2)*
O(4)	4387(4)	3825(4)	7918(3)	49(2)*
O(5)	3303(5)	6625(4)	8615(3)	58(2)*
O(6)	2923(4)	5517(4)	7556(3)	43(2)*
N(1)	2428(7)	5740(6)	9989(4)	67(3)*
N(2)	3544(6)	4323(5)	10248(4)	60(3)*
C(1)	1304(7)	1683(7)	7472(6)	61(4)*
C(2)	3171(8)	1269(7)	8323(5)	56(3)*
C(3)	2784(5)	3762(6)	8483(4)	33(2)*
C(4)	2940(6)	4806(5)	8842(4)	38(3)*
C(5)	2962(7)	4946(6)	9698(4)	47(3)*
C(6)	3360(7)	3517(6)	7765(5)	40(3)*
C(7)	4965(7)	3701(7)	7235(5)	71(4)*
C(8)	3062(6)	5740(6)	8379(4)	40(3)*
C(9)	3224(7)	6349(6)	7037(5)	61(3)*
C(10)	1490(9)	6189(8)	9531(6)	99(5)*
C(11)	2873(10)	6372(8)	10694(5)	108(5)*
C(12)	3138(10)	4035(8)	11004(5)	107(5)*
C(13)	4375(7)	3665(7)	10041(5)	70(4)*
C(14)	1467(6)	-412(4)	8475(3)	53(3)**
C(15)	2152	-128	9191	62(4)**
C(16)	1631	658	9603	75(4)**
C(17)	625	861	9141	74(4)**
C(18)	523	199	8443	59(4)**
C(19)	1648(10)	-1268(8)	7896(6)	109(6)*
C(20)	3189(9)	-674(10)	9486(7)	122(6)*
C(21)	2051(14)	1107(10)	10433(6)	188(9)*
C(22)	-222(11)	1588(10)	9375(11)	207(11)*
C(23)	-428(8)	83(11)	7815(7)	130(6)*

\*  $U_{eq}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors; \* von den Atomen in starr angenommenen Gruppen ist nur für das „Drehpunktatom“ die Standardabweichung angegeben.

$P=C$ -Bindung [ $1,688(7) \text{\AA}$ ] entspricht dem einer lokalisierten Doppelbindung [4, 11, 12] und schließt eine Delokalisierung über das Heterodiensystem aus. Der  $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Fe$ -Baustein ist über eine  $Fe-P$ -Einfachbindung [ $2,259(2) \text{\AA}$ ] mit dem  $P=C-C=C$ -Gerüst verknüpft und nimmt die *trans*-Position zu C(4) ein. Die Kohlenstoffatome C(3), C(4) und C(5) sind trigonal planar konfiguriert. Der Abstand  $C(4)-C(5)$  ist mit  $1,427(10) \text{\AA}$  gegenüber dem einer lokalisierten  $C=C$ -Doppelbindung (*ca.*  $1,34 \text{\AA}$ ) deutlich aufgeweitet. Die Mesomerie dieser Bindung mit der Estergruppe an C(4) ist auch aus dem verkürzten Abstand  $C(4)-C(8)$  von  $1,428(10) \text{\AA}$  [vgl.  $C(3)-C(6) = 1,513(1) \text{\AA}$ ] ersichtlich. Im Einklang



Tab. IV. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **5a**.

Fe-P	2,259(2)	Fe-C(1)	1,758(9)
Fe-C(2)	1,722(10)	Fe-C(14)	2,129(6)
Fe-C(15)	2,122(6)	Fe-C(16)	2,109(6)
Fe-C(17)	2,108(7)	Fe-C(18)	2,120(7)
P-C(3)	1,688(7)	O(1)-C(1)	1,138(11)
O(2)-C(2)	1,159(13)	O(3)-C(6)	1,178(9)
O(4)-C(6)	1,351(10)	O(4)-C(7)	1,439(10)
O(5)-C(8)	1,211(9)	O(6)-C(8)	1,382(8)
O(6)-C(9)	1,444(9)	N(1)-C(5)	1,338(11)
N(1)-C(10)	1,438(13)	N(1)-C(11)	1,465(11)
N(2)-C(5)	1,347(10)	N(2)-C(12)	1,466(12)
N(2)-C(13)	1,422(12)	C(3)-C(4)	1,451(9)
C(3)-C(6)	1,513(11)	C(4)-C(5)	1,427(10)
C(4)-C(8)	1,428(10)		
P-Fe-C(1)	88,1(3)	P-Fe-C(2)	89,7(3)
C(1)-Fe-C(2)	98,6(4)	C(6)-O(4)-C(7)	113,8(6)
Fe-P-C(3)	119,3(3)	C(5)-N(1)-C(10)	122,0(7)
C(8)-O(6)-C(9)	115,6(5)	C(10)-N(1)-C(11)	114,0(8)
C(5)-N(1)-C(11)	122,6(8)	C(5)-N(2)-C(13)	122,3(7)
C(5)-N(2)-C(12)	120,1(8)	Fe-C(1)-O(1)	174,3(8)
C(12)-N(2)-C(13)	114,8(7)	P-C(3)-C(4)	118,3(5)
Fe-C(2)-O(2)	176,7(8)	C(4)-C(3)-C(6)	117,1(6)
P-C(3)-C(6)	124,5(5)	C(3)-C(4)-C(8)	123,4(6)
C(3)-C(4)-C(5)	120,3(6)	N(1)-C(5)-N(2)	116,8(7)
C(5)-C(4)-C(8)	116,3(6)	N(2)-C(5)-C(4)	122,4(7)
N(1)-C(5)-C(4)	120,7(7)	O(3)-C(6)-C(3)	125,8(8)
O(3)-C(6)-O(4)	123,5(8)	O(5)-C(8)-O(6)	120,0(7)
O(4)-C(6)-C(3)	110,6(6)	O(6)-C(8)-C(4)	110,8(6)
O(5)-C(8)-C(4)	129,1(6)		

Bindungsverhältnisse im  $\pi$ -System werden durch Formel **5a'** besser wiedergegeben.

Röntgenstrukturanalyse von **6**

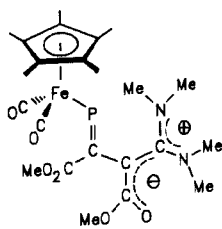
Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **6** (Einkristalle aus Toluol bei  $-30^\circ\text{C}$ , Abb. 3, Tab. V, VI) läßt erkennen, daß das Molekül **6** als planares 1,2-Dihydrophosphet zu beschreiben ist, das über das Phosphoratom mit dem Metall eines  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Fragments verknüpft ist [Fe-P = 2,298(2) Å; z. Vgl. **8**: 2,2983(10) Å] [6]. Die endocyclischen PC-Abstände von 1,862(7) bzw. 1,856(7) Å entsprechen dem Standardwert einer PC-Einfachbindung (1,85 Å). Signifikante Unterschiede wie in **8** [1,920(3) und 1,835(3) Å] werden hierbei nicht festgestellt. Die endocyclische C=C-Doppelbindung in **6** [1,399(10) Å] ist wie jene in **8** [1,389(4) Å] als Folge der Konjugation des freien Elektronenpaars am trigonal-planaren Stickstoff mit der C=C-Bindung des Ringes und der C=O-Bindung der Esterfunktion aufgeweitet. Im Ein-

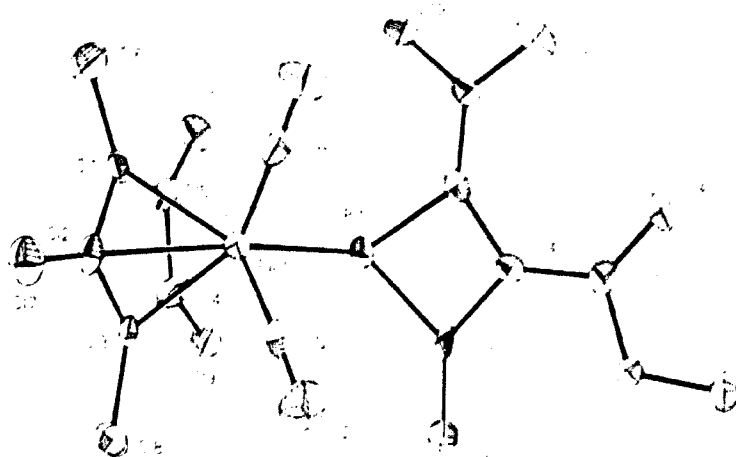
Tab. V. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) von **6**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^*$
Fe(1)	45(1)	2236(1)	44(1)	18(1)
P(1)	466(1)	1003(1)	343(1)	21(1)
O(1)	1365(4)	2519(3)	-795(4)	46(2)
O(2)	1438(4)	2726(4)	1793(4)	44(2)
O(3)	3214(3)	149(3)	2458(3)	24(1)
O(4)	3540(3)	7(4)	1236(3)	37(1)
N(1)	1701(4)	728(3)	-560(4)	25(2)
C(1)	-1095(5)	2682(4)	-1085(5)	20(2)
C(2)	-931(5)	3146(4)	-310(5)	21(2)
C(3)	-1074(5)	2661(4)	331(5)	19(2)
C(4)	-1344(5)	1929(4)	-37(5)	23(2)
C(5)	-1346(5)	1956(4)	-918(5)	21(2)
C(6)	-1087(6)	2975(4)	-1965(5)	33(2)
C(7)	-716(5)	3963(4)	-238(5)	32(2)
C(8)	-1038(5)	2922(5)	1239(5)	36(2)
C(9)	-1644(5)	1293(4)	366(5)	29(2)
C(10)	-1654(5)	1314(4)	-1581(5)	30(2)
C(11)	849(5)	2387(4)	-467(5)	28(2)
C(12)	898(5)	2508(4)	1105(6)	22(2)
C(13)	1419(5)	849(4)	1487(5)	21(2)
C(14)	2121(5)	640(4)	1125(5)	18(2)
C(15)	1576(5)	766(4)	209(5)	22(2)
C(16)	1408(6)	903(5)	2301(5)	33(2)
C(17)	3005(5)	255(4)	1561(5)	23(2)
C(18)	4052(5)	-286(4)	2965(5)	32(2)
C(19)	877(6)	767(5)	-1426(5)	40(2)
C(20)	2634(6)	746(5)	-609(6)	45(3)

\*  $U_{\text{eq}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

hiermit sind die Bindungen zwischen C(5) und den Stickstoffatomen N(1) und N(2) [1,338(11) bzw. 1,347(10) Å] verkürzt. Die Torsionswinkel  $\text{O}(5)\text{-C}(8)\text{-C}(4)\text{-C}(5) = -9,3^\circ$  und  $\text{O}(5)\text{-C}(8)\text{-C}(4)\text{-C}(3) = 171,7^\circ$  unterstreichen, daß die Esterfunktion an C(4) und die drei Kohlenstoffatome des Phosphabutadien-Rückgrats nahezu in einer Ebene angeordnet sind. Die Dimethylaminogruppen sind propellerartig zu dieser Ebene orientiert, wie aus den Torsionswinkeln  $\text{C}(10)\text{-N}(1)\text{-C}(5)\text{-C}(4) (-27,2^\circ)$ ,  $\text{C}(11)\text{-N}(1)\text{-C}(5)\text{-C}(4) (138,2^\circ)$ ,  $\text{C}(13)\text{-N}(2)\text{-C}(5)\text{-C}(4) (-16,2^\circ)$  und  $\text{C}(12)\text{-N}(2)\text{-C}(5)\text{-C}(4) (143,9^\circ)$  hervorgeht. Die

**5a'**

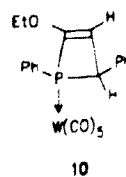
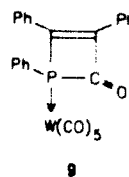
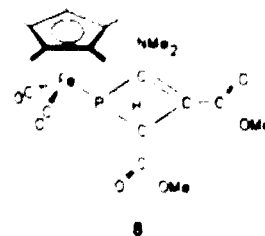
Abb. 3. Molekülstruktur von **6** im Kristall.

klung hiermit liegen die Atome N(1), C(15), C(14), C(17) und O(4) annähernd in einer Ebene. Die Bindung C(14)–C(17) [1,430(10) Å] ist wegen der vinylogenen Esteramid-Situation ähnlich kurz wie in **8** [1,443(4) Å]. Im Gegensatz zu Komplex **8** trägt das planare Ringkohlenstoff C(13) in  $\alpha$ -Stellung zum Phosphor eine exocyclische Methylengruppe [C(13)–C(16) = 1,333(10) Å].

Der endocyclische Winkel am Phosphor [72,2(3)°] ist in dem für 1,2-Dihydrophosphete typischen Bereich (in **8**: 73,92(12)°; in **9**: 71,9(5)°

Tab. VI. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **6**.

Fe(1)–C(12)	1,760(8)	Fe(1)–C(11)	1,768(8)
Fe(1)–C(3)	2,099(7)	Fe(1)–C(1)	2,115(7)
Fe(1)–C(5)	2,134(7)	Fe(1)–C(2)	2,132(7)
Fe(1)–C(4)	2,156(7)	Fe(1)–P(1)	2,298(2)
P(1)–C(13)	1,862(7)	P(1)–C(15)	1,856(7)
O(1)–C(11)	1,145(9)	O(2)–C(12)	1,157(8)
O(3)–C(17)	1,373(8)	O(3)–C(18)	1,444(8)
O(4)–C(17)	1,225(8)	N(1)–C(15)	1,340(9)
N(1)–C(19)	1,464(9)	N(1)–C(20)	1,469(9)
C(13)–C(16)	1,333(10)	C(13)–C(14)	1,471(9)
C(14)–C(15)	1,399(10)	C(14)–C(17)	1,430(10)
C(12)–Fe(1)–C(11)	91,9(3)	C(12)–Fe(1)–P(1)	91,5(2)
C(11)–Fe(1)–P(1)	93,3(3)	C(13)–P(1)–Fe(1)	113,2(2)
C(13)–P(1)–C(15)	72,2(3)	C(17)–O(3)–C(18)	116,9(6)
C(15)–P(1)–Fe(1)	112,9(2)	C(15)–N(1)–C(20)	124,1(6)
C(15)–N(1)–C(19)	119,9(6)	O(1)–C(11)–Fe(1)	177,0(8)
C(19)–N(1)–C(20)	115,5(6)	C(16)–C(13)–C(14)	136,1(7)
O(2)–C(12)–Fe(1)	176,3(7)	C(14)–C(13)–P(1)	92,7(5)
C(16)–C(13)–P(1)	131,2(6)	C(15)–C(14)–C(13)	99,5(6)
C(15)–C(14)–C(17)	130,0(7)	N(1)–C(15)–C(14)	137,2(7)
C(17)–C(14)–C(13)	129,0(7)	C(14)–C(15)–P(1)	95,4(5)
N(1)–C(15)–P(1)	127,4(6)	O(4)–C(17)–C(14)	129,1(7)
O(4)–C(17)–O(3)	119,9(6)		
O(3)–C(17)–C(14)	111,0(6)		



[17]; in **10**: 74,0(2)° [18]). Er ist deutlich spitzer als die übrigen endocyclischen Winkel im Molekül [92,7(5)–99,5(6)°]. Für die exocyclischen Winkel am trigonal-pyramidalen Phosphoratom Fe–P–C(15) und Fe–P–C(13) werden 112,9(2)° bzw. 113,2(2)° gemessen. Wie in **8** ist der  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Ring nicht symmetrisch am Eisen fixiert. Die Fe–C-Abstände variieren von 2,099(7) Å [(Fe–C(3)) bis 2,156(7) Å [(Fe–C(4))

### Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen und Spektrenaufnahmen wurden unter Argon-Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolut wasserfrei, frisch destilliert und Argon-gesättigt. Die

Verbindungen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  [6] und  $\text{Ph-C}\equiv\text{C-C}(\text{O})\text{tBu}$  [19] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 2-Butinsäuremethylester wurden gekauft. Sämtliche NMR-Spektren wurden bei 300 K mit Bruker-Geräten (AM 300 und AC 100) [Standards: intern  $\text{Me}_4\text{Si}$  ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR), ext. 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ -NMR)] registriert. IR: Mattson Polaris (FT IR) Atari 1040 STF. – Massenspektren: Finigan MAT 311A (EI, 70 eV, Cl).

#### Umsetzung von **1** mit $\text{MeO}_2\text{C-C}\equiv\text{C-CO}_2\text{Me}$

Die Lösung von 1,24 g (3,28 mmol) **1** in 40 ml Diethylether wird bei  $-30^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 0,47 g (3,28 mmol)  $\text{MeO}_2\text{C-C}\equiv\text{C-CO}_2\text{Me}$  versetzt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Hierbei fällt  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-C}(\text{O})\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  (**4a**) als rotbrauner mikrokristalliner Feststoff aus. Ausb.: 0,55 g (31%). – IR (KBr): 1892 s [ $\nu(\text{CO})_{\text{term}}$ ], 1717 m [ $\nu(\text{CO})_{\text{Ester}}$ ], 1634 w, 1561 m [ $\nu(\text{CO})_{\text{acyl}}$ ], 1539 m [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ], 1436 w, 1380 w, 1249 m, 1229 m, 1098  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1,86$  (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 2,30 (s, 12H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3,35 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3,59 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C}$ [ $^1\text{H}$ ]-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10,4$  (d,  $^1J_{\text{PC}} = 4,7$  Hz,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 42,8 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 43,1 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 51,4 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 51,7 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 92,5 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 152,1 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 37,6$  Hz,  $\text{P-C}=\text{C}$ ), 159,8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 32,9$  Hz,  $\text{P-C}=\text{C}$ ), 168,2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 9,7$  Hz,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 168,8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 9,7$  Hz,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 209,8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 72,8$  Hz,  $\text{P}=\text{CN}_2$ ), 222,3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 8,8$  Hz,  $\text{FeCO}_{\text{term}}$ ), 272,2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 5,0$  Hz,  $\text{FeCO}_{\text{acyl}}$ ). –  $^{31}\text{P}$ [ $^1\text{H}$ ]-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 72,4$  (s). – MS (EI):  $m/z = 520$  ( $\text{M}^+$ ), 492 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 464 ( $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ), 273 ( $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$ ).

Analyse:  $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_6\text{PFe}$  (520,34)

Ber. C 53,09 H 6,32 N 5,38%.

Gef. C 53,12 H 6,24 N 5,24%.

Das Filtrat wird zur Trockene eingengt und der rote feste Rückstand aus einem Toluol/Pentan-Gemisch bei  $5^\circ\text{C}$  kristallisiert. Ausb.: 1,02 g (60%) rotes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  (**5a**). – IR (KBr): 1992 vs [ $\nu(\text{CO})_{\text{term}}$ ], 1940 vs [ $\nu(\text{CO})_{\text{term}}$ ], 1730 s [ $\nu(\text{CO})_{\text{Ester}}$ ], 1635 s [ $\nu(\text{CO})_{\text{Ester}}$ ], 1522 s [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ], 1457 w, 1437 w, 1387 m, 1279 m, 1233 s, 1171 m, 1143 m, 1064 s, 1000 m, 926 m, 884 w, 839 w, 763 w, 717 m, 686 w, 636 m, 581 s, 497  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1,43$  (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 2,37 (s, br, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2,86 (s, br, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3,64 (s,

3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3,69 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C}$ [ $^1\text{H}$ ]-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9,1$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 7,8$  Hz,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 39,1 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 41,0 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 50,2 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 51,0 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 96,6 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 98,2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 36,3$  Hz,  $\text{C}=\text{CN}_2$ ), 166,2 (d,  $J_{\text{PC}} = 6,9$  Hz,  $\text{CO}_2\text{Me}$  oder  $\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ ), 167,2 (d,  $J_{\text{PC}} = 4,9$  Hz,  $\text{CO}_2\text{Me}$  oder  $\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ ), 167,4 (d,  $J_{\text{PC}} = 4,9$  Hz,  $\text{CO}_2\text{Me}$  oder  $\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ ), 182,7 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 64,2$  Hz,  $\text{P}=\text{C}$ ), 216,0 (m,  $\text{FeCO}$ ). –  $^{31}\text{P}$ [ $^1\text{H}$ ]-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 505,7$  (s). – MS (CI):  $m/z = 521$  ( $\text{M}^+ - \text{H}$ ), 492 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 489 ( $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ), 476 ( $\text{M}^+ - \text{NMe}_2$ ), 464 ( $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ), 273 ( $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$ ).

Analyse:  $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_6\text{PFe}$  (520,34)

Ber. C 53,09 H 6,32 N 5,38%.

Gef. C 52,99 H 6,46 N 5,10%.

#### Umsetzung von **1** mit $\text{Me-C}\equiv\text{C-CO}_2\text{Me}$ in Ether

Die Lösung von 0,35 g (3,57 mmol) 2-Butinsäuremethylester in 20 ml Ether wird bei  $-30^\circ\text{C}$  zu der Ether-Lösung (40 ml) von 1,17 g (3,09 mmol) **1** getropft. Unter Rühren läßt man die Reaktionslösung während 3 h auf R.T. erwärmen und rührt weiter. Nach 1 h bei R.T. zeigt das  $^{31}\text{P}$ [ $^1\text{H}$ ]-NMR-Spektrum der Lösung drei Singulets bei  $\delta = 380$ , 82 und 67 ppm. Nach 24 h ist das Signal bei  $\delta = 380$  ppm nicht mehr nachweisbar, während jenes bei  $\delta = 67$  ppm an Intensität gewonnen hat. Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand an silanisierendem Kieselgel 60 (70–230 mesh ASTM, Merck; Säule  $30 \times 2$  cm) chromatographiert. Elution mit einem Toluol/Hexan-Gemisch (2:1) liefert eine orange-gelbe Fraktion, aus der 0,55 g (41%) orangefarbenes mikrokristallines  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{C}(\text{=CH}_2)\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C-NMe}_2$  (**6**) isoliert wird. – IR (KBr): 1982 vs [ $\nu(\text{CO})_{\text{term}}$ ], 1940 vs [ $\nu(\text{CO})_{\text{term}}$ ], 1665 s [ $\nu(\text{CO})_{\text{Ester}}$ ], 1564 s [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ], 1436 w, 1417 m, 1377 m, 1234 w, 1137 w, 1154 m, 1108 m, 907 w, 814 w, 779 w, 636 w, 587 s, 575 s, 544 w, 519  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1,39$  (d,  $^4J_{\text{PH}} = 0,6$  Hz, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 2,96 (s, br, 12H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3,54 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4,93 (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 11,6$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 1,3$  Hz,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 6,25 (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 27,6$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 1,3$  Hz,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C}$ [ $^1\text{H}$ ]-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9,9$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 7,9$  Hz,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 42,5 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 42,6 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 49,7 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 96,2 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 99,4 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 13,8$  Hz,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CP}$ ), 102,7 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 17,5$  Hz,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CP}$ ), 145,6 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 1,7$  Hz,  $\text{C-CO}_2\text{Me}$ ), 160,3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2,5$  Hz,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 179,0 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 18,4$  Hz,  $\text{PC-N}$ ), 215,7 (s,  $\text{FeCO}$ ), 217,3 (s,  $\text{FeCO}$ ). –  $^{31}\text{P}$ [ $^1\text{H}$ ]-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 67,1$ . – MS (EI):  $m/z = 431$  ( $\text{M}^+$ ), 375 ( $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ).

Analyse:  $C_{20}H_{26}FeNO_4P$  (431,25)

Ber. C 55,70 H 6,08 N 3,25%.

Gef. C 55,61 H 6,05 N 3,28%.

Hierauf wird eine rote Zone mit Ether eluiert. Nach Abziehen des Ethers hinterbleibt ( $\eta^5-C_5Me_5$ )-(CO)Fe-C(O)-C(CO<sub>2</sub>Me)=CMe-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**4b**) als rotbraunes Pulver, das gewaschen (3×10 ml *n*-Pentan) und getrocknet wird (0,32 g, 25%). - IR (KBr): 1884 vs [ $\nu$ (CO)<sub>term</sub>], 1724 s [ $\nu$ (CO)<sub>Ester</sub>], 1571 Sch [ $\nu$ (CO)<sub>acyl</sub>], 1537 s [ $\nu$ (C=C)], 1465 m, 1436 m, 1376 s, 1240 s, 1152 m, 1090 w, 1051 w, 1030 w, 959 w, 822 w, 649 w, 570 m cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1,70 (s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 2,10 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 6,6 Hz, 3H, PCCH<sub>3</sub>), 2,93 (s, 12H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3,69 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 10,1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4,5 Hz, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 19,4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 11,6 Hz, PCCH<sub>3</sub>), 43,1 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 43,2 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 51,2 (s, OCH<sub>3</sub>), 92,1 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 1,4 Hz, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 155,6 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 31,9 Hz, C<sub>Olefin</sub>), 164,0 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 27,3 Hz, C<sub>Olefin</sub>), 169,3 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 14,0 Hz, CO<sub>2</sub>Me), 210,6 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 67,6 Hz, P=CN<sub>2</sub>), 221,9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 9,6 Hz, FeCO<sub>term</sub>), 274,2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 0,6 Hz, FeCO<sub>acyl</sub>). - <sup>31</sup>P[<sup>1</sup>H]-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 82,0 (s). - MS (EI): *m/z* = 476 (M<sup>+</sup>), 448 (M<sup>+</sup>-CO), 420 (M<sup>+</sup>-2CO), 375 (M<sup>+</sup>-2CO-HNMe<sub>2</sub>), 229 (M<sup>+</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Fe).

Analyse:  $C_{22}H_{33}FeN_2O_4P$  (476,32)

Ber. C 55,46 H 6,98 N 5,88%.

Gef. C 54,19 H 6,84 N 5,74%.

#### Umsetzung von **1** mit Me-C≡C-CO<sub>2</sub>Me in *n*-Pentan

Die Lösung von 0,80 g (2,12 mmol) **1** in 40 ml *n*-Pentan wird bei -30 °C mit 0,25 g (2,55 mmol) 2-Butinsäuremethylester versetzt und unter Rühren auf 20 °C erwärmt. Dabei fällt ( $\eta^5-C_5Me_5$ )-(CO)<sub>2</sub>Fe-P=C(Me)-C(CO<sub>2</sub>Me)=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**5b**) als rotbrauner Feststoff aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird (0,42 g, 42%). - IR (KBr): 1971 vs [ $\nu$ (CO)<sub>term</sub>], 1932 vs [ $\nu$ (CO)<sub>term</sub>], 1654 s [ $\nu$ (CO)<sub>Ester</sub>], 1521 s [ $\nu$ (C=C)], 1449 w, 1396 m, 1384 m, 1262 s, 1184 m, 1170 m, 1137 w, 1061 s, 1029 s, 985 s, 906 w, 864 w, 802 m, 767 m, 686 w, 642 m, 584 s, 504 m cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1,47 (s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 2,41 (s, br, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,71 (s, br, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,95 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 8,7 Hz, P=C-CH<sub>3</sub>), 3,64 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 9,2 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8,3 Hz, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 30,3 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 11,9 Hz, P=C-CH<sub>3</sub>), 40,9 (s, br, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 50,0 (s, OCH<sub>3</sub>), 96,1 (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 98,0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 31,0 Hz, C=CN<sub>2</sub>), 166,8 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 5,2 Hz, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 166,9 (s, C=CN<sub>2</sub>), 196,2 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> =

61,8 Hz, P=C), 217,7 (s, FeCO). - <sup>31</sup>P[<sup>1</sup>H]-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 388,7 s. - MS (EI): *m/z* = 476 (M<sup>+</sup>), 420 (M<sup>+</sup>-2CO), 431 (M<sup>+</sup>-HNMe<sub>2</sub>(=6<sup>+</sup>)), 375 (6<sup>+</sup>-2CO).

Analyse:  $C_{22}H_{33}FeN_2O_4P$  (476,32)

Ber. C 55,46 H 6,98 N 5,88%.

Gef. C 55,52 H 6,97 N 5,96%.

#### Darstellung von ( $\eta^5-C_5Me_5$ )-

(CO)Fe-C=C(O)-C[*i*Pr]Bu=CPh-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**4c**)

Zu einer auf -30 °C gekühlten Lösung von 1,16 g (3,07 mmol) **1** in 40 ml Ether wird die Lösung von 0,57 g (3,07 mmol) 1-Phenyl-4,4-dimethyl-pent-1-in-3-on in 30 ml Ether getropft und anschließend noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Der schwarzbraune Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether (1×2 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Umkristallisieren des braunen Pulvers aus Toluol bei -30 °C ergibt 0,95 g (54%) mikrokristallines **4c**. - IR (KBr): 1888 s [ $\nu$ (CO)<sub>term</sub>], 1664 m [ $\nu$ (CO)<sub>Keton</sub>], 1538 m [ $\nu$ (CO)<sub>acyl</sub>], 1476 w, 1377 m, 1263 w, 1112 m, 1092 w, 1027 w, 978 w, 880 w, 819 w, 743 m cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1,15 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,92 (s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 2,13 (s, 12H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6,9-7,1 m und 7,5-7,8 m (Phenyl-H). - <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 10,2 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4,7 Hz, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 26,6 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 43,2 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 43,4 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 44,1 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 92,4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 1,5 Hz, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 127,6 (m, *o, m, p*-C), 139,6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7,5 Hz, *i*-C), 157,9 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 30,0 Hz, C<sub>Olefin</sub>), 163,0 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 27,3 Hz, C<sub>Olefin</sub>), 208,6 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 71,3 Hz, P=C), 217,8 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 9,2 Hz, CO<sub>Keton</sub>), 222,5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 9,6 Hz, CO<sub>term</sub>), 269,7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2,9 Hz, CO<sub>acyl</sub>). - <sup>31</sup>P[<sup>1</sup>H]-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 87,6 (s); (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 82,9 (s). - MS (EI): *m/z* = 564 (M<sup>+</sup>), 508 (M<sup>+</sup>-2CO), 317 (M<sup>+</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Fe).

Analyse:  $C_{30}H_{41}FeN_2O_3P$  (564,47)

Ber. C 63,83 H 7,32 N 4,96%.

Gef. C 63,85 H 7,62 N 4,90%.

#### Röntgenstrukturanalyse von **4a**

Einkristalle von **4a** wurden aus einer Toluollösung bei 5 °C gezüchtet.  $C_{23}H_{33}FeN_2O_6P$ , Kristalldimensionen 0,80×0,35×0,10 mm, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ , *a* = 8,676(4), *b* = 17,372(6), *c* = 17,646(6) Å,  $\alpha$  = 107,94(3),  $\beta$  = 95,23(3),  $\gamma$  = 94,02(3)°, *V* = 2506(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *d*<sub>ber</sub> = 1,379 g cm<sup>-3</sup>, Siemens-P<sub>21</sub>-Vierkreisdiffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\lambda$  = 0,71073 Å,  $\mu$  = 0,705 mm<sup>-1</sup>, *T* = 173 K. Datensammlung:  $\omega$ -Scan,  $2\theta_{max}$  = 55,12°, 11602 unabhängige Re-

flexe ( $R_{\text{int}} = 0,0356$ ). Strukturlösung nach Direkten Methoden und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Siemens SHELXTL-PLUS/SHELXL-93, 617 Parameter, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an berechneten Positionen,  $R1 = 0,058$ ,  $wR2 = 0,108$  für 7164 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ ,  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^2)^{1/2}$ ,  $w^{-1} = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0456P)^2]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ; maximale Restelektronendichte  $0,5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich in der Orientierung der Cp\*-Ringe unterscheiden [20].

#### Röntgenstrukturanalyse von 5a

Einkristalle von **5a** wurden aus Toluol/*n*-Pentan bei  $5^\circ\text{C}$  gezüchtet.  $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{FeN}_2\text{O}_6\text{P}$ , Kristalldimensionen  $0,32 \times 0,17 \times 0,11 \text{ mm}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 12,686(5)$ ,  $b = 12,646(6)$ ,  $c = 16,596(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97,85(3)^\circ$ ,  $V = 2637,5(19) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber}} = 1,310 \text{ g cm}^{-3}$ . Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 0,67 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ . Datensammlung:  $\omega$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ , 3267 unabhängige Reflexe, davon 2095 ( $F_o \geq 4\sigma(F)$ ) beobachtet. Strukturlösung nach Direkten Methoden und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELXTL-PLUS, 292 Parameter, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an berechneten Positionen ( $\text{C}-\text{H} = 0,96 \text{ \AA}$ ,  $\text{H}-\text{C}-\text{H} = 109,5^\circ$ , gruppenweise gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren,  $R =$

$0,063$ ,  $R_w = 0,059$ ,  $w^{-1} = (\sigma^2(F_o) + 0,0005 \cdot F_o^2)$ , maximale Restelektronendichte  $0,48 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  [20].

#### Röntgenstrukturanalyse von 6

Einkristalle von **6** wurden aus einer Toluollösung bei  $-30^\circ\text{C}$  gezüchtet.  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{FeNO}_4\text{P}$ , Kristalldimensionen  $0,50 \times 0,15 \times 0,15 \text{ mm}$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 15,368(6)$ ,  $b = 17,927(3)$ ,  $c = 16,248(5)$ ;  $\beta = 113,91(3)^\circ$ ,  $V = 4092(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{ber}} = 1,400 \text{ g cm}^{-3}$ , Siemens-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 0,840 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 173 \text{ K}$ . Datensammlung:  $\omega$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 50,14^\circ$ , 3619 unabhängige Reflexe, ( $R_{\text{int}} = 0,0859$ ). Strukturlösung nach Direkten Methoden und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Siemens SHELXTL-PLUS/SHELXL-93, 252 Parameter, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an berechneten Positionen,  $R1 = 0,084$ ,  $wR2 = 0,142$  für 2172 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ ,  $R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ ,  $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^2)^{1/2}$ ,  $w^{-1} = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0273P)^2]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ , maximale Restelektronendichte  $0,6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  [20].

#### Dank

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn), dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main) und der BASF-AG (Ludwigshafen) unterstützt.

- [1] XXIII. Mitteilung: L. Weber, I. Schumann, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics*, eingereicht.
- [2] M. Regitz, O. J. Scherer (Hrsg.), *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart (1991).
- [3] L. Weber, *Chem. Rev.* **92**, 1839 (1992).
- [4] E. Niecke, H.-J. Metternich, M. Nieger, D. Gudat, P. Wenderoth, W. Malisch, C. Hahner, W. Reich, *Chem. Ber.* **126**, 1299 (1993).
- [5] L. Weber, A. Rühlicke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **12**, 4653 (1993).
- [6] L. Weber, O. Kaminski, H.-G. Stammler, B. Neumann, V. D. Romanenko, *Z. Naturforsch.* **48b**, 1784 (1993).
- [7] L. Weber, A. Rühlicke, *J. Organomet. Chem.* **470**, C1 (1994).
- [8] a) L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *New J. Chem.* **13**, 303 (1989);  
b) L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *Chem. Ber.* **122**, 2091 (1989).
- [9] M. T. Ashby, J. H. Enemark, *Organometallics* **6**, 1323 (1987).
- [10] H. J. Bestmann, O. Rothe, *Angew. Chem.* **76**, 569 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 512 (1964).
- [11] a) R. Appel in *Lit.* [2], 157 und hier zit. *Lit.*;  
b) R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Chem. Ber.* **117**, 3151 (1984);  
c) R. Appel, U. Kündgen, F. Knoch, *Chem. Ber.* **118**, 1352 (1985);  
d) R. Appel, P. Fölling, W. Schuh, F. Knoch, *Tetrahedron Lett.* **27**, 1661 (1986);  
e) R. Appel, B. Niemann, W. Schuh, F. Knoch, *Angew. Chem.* **98**, 934 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 932 (1986).
- [12] a) R. H. Neilson, B. A. Boyd, D. A. Dubois, R. Hani, G. M. Scheide, J. T. Shore, U. G. Wettermark, *Phosphorus Sulfur* **30**, 463 (1987);  
b) B. A. Boyd, R. J. Thoma, R. H. Neilson, *Tetrahedron Lett.* **28**, 6121 (1987);  
c) B. A. Boyd, R. J. Thoma, W. H. Watson, R. H. Neilson, *Organometallics* **7**, 572 (1988).
- [13] F. Mathey, C. Charrier, N. Maigrot, A. Marinetti, C. Ricard, N. H. Tran Huy, *Comments Inorg. Chem.* **13**, 61 (1992).
- [14] N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **29**, 3077 (1988).
- [15] F. A. Ajulu, S. S. Al-Juaid, D. Carmichael, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, F. Mathey, N. H. Tran Huy, *J. Organomet. Chem.* **406**, C20 (1991).
- [16] D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, S. 393, Elsevier Scient. Publ. Comp., Amsterdam (1974).
- [17] A. Marinetti, J. Fischer, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5001 (1985).
- [18] N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **7**, 1791 (1988).
- [19] A. G. Hortmann, R. L. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 247 (1971).
- [20] Weitere Kristallstrukturdaten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 401000 (5a); CSD 58719 (4a, 6), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.