



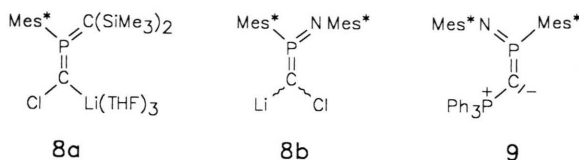


aus. Diese Daten lassen den Schluß zu, daß die neuartigen  $\mu$ -Methylendiyl-chalcogeno- $\lambda^5, \sigma^3$ -phosphoran-Liganden schwächere Donatoren und bessere Akzeptoren sind als der  $\mu$ -Isophosphaalkin-Ligand in **2a**.

Ein vergleichbares Bild wird aus den IR-Spektren von **2a**, **5a** und **5b** im Bereich der Carbonylvalenzschwingungen gewonnen. Die intensiven  $\nu(\text{CO})$ -Banden für die terminalen Carbonylliganden in **2a** ( $\nu = 1978, 1949 \text{ cm}^{-1}$ ) sind in **5a** und **5b** um  $20 \pm 1$  bzw.  $13 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  zu kürzeren Wellen verschoben. Die Valenzschwingung der verbrückenden Carbonylgruppe erfährt bei der Oxidation von **2a** ( $\nu(\text{CO}) = 1792 \text{ cm}^{-1}$ ) ebenfalls eine hypochrome Verschiebung von  $\Delta\nu = 22 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ .

In den Massenspektren von **5a** und **5b** wird jeweils das Molekülion als Peak mit dem höchsten  $m/z$ -Wert (520 bzw. 568) beobachtet.

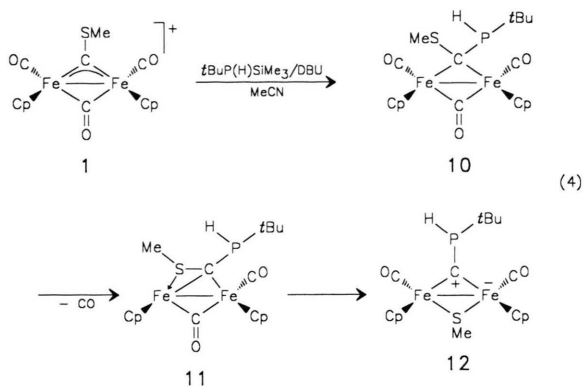
Die durch Schwefelung oder Selenierung gewonnenen Methylendiylchalcogeno- $\lambda^5, \sigma^3$ -Liganden sind ebenso wie das Isophosphaalkin  $\text{MesP}=\text{C}$  im freien Zustand unbekannt und den Ylen(phosphoranyliden)- und Imido(phosphoranyliden)carbenoiden **8a** [12] und **8b** [13] an die Seite zu stellen.



Das **8b** zugrunde liegende Carben konnte als stabiles Triphenylphosphanaddukt **9** abgefangen werden [13].

Im folgenden sollte geprüft werden, ob auch am Phosphoratom alkylierte Isophosphaalkin-Komplexe in Anlehnung an Gl. (2) zugänglich sind. Dazu haben wir zunächst Komplex **1** mit äquimolaren Mengen an  $t\text{BuP}(\text{H})\text{SiMe}_3$  in Acetonitril in Gegenwart von DBU umgesetzt und die Reaktion mittels  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektroskopie verfolgt. Es zeigte sich, daß **1** und das Phosphan vor der Zugabe der Stickstoffbase unverändert nebeneinander vorliegen. Nach Zugabe von DBU ist das Signal von  $t\text{BuP}(\text{H})\text{SiMe}_3$  bei  $\delta = -85,5$  nahezu verschwunden und wird durch ein Singulett bei  $\delta = 20,6$  ersetzt. Im  $^1\text{H}$ -gekoppelten Spektrum spaltet dies zu einem Dublett von Multipletts mit  $^1J_{\text{PH}} = 383,1 \text{ Hz}$  auf. Wir ordnen dieses Signal Komplex **10** zu. Nach 14 h Rühren bei  $20^\circ\text{C}$  zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

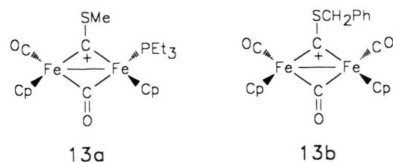
NMR-Spektrum neben dem Signal bei  $\delta = 20,6$  zusätzlich Singulets bei  $\delta = -7,9$  und  $-17,4$ . Nach zweitägigem Rühren erkennt man nur noch das Signal des Endproduktes **12** bei  $\delta = -7,9$ . Bei  $40^\circ\text{C}$  ist die Reaktion schon nach 4 h beendet (Gl. (4)).



Komplex **12** wird als rotbraunes Pulver in 26% Ausbeute isoliert. Die analog durchgeführten Reaktionen von **1** mit  $i\text{PrPH}_2$  oder  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CP}(\text{H})\text{SiMe}_3$  führten zu keinen definierten Produkten. Konstitution und Konfiguration von **12** wurden aus Elementaranalyse und Spektren abgeleitet.

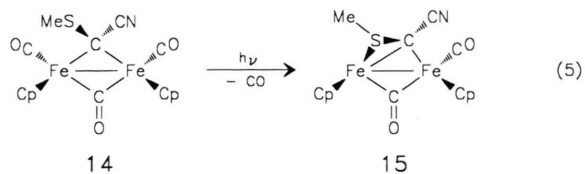
Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich nur eine starke breite Bande bei  $\nu = 1935 \text{ cm}^{-1}$  für die terminalen Carbonylliganden und eine scharfe schwache Absorption bei  $\nu = 2279 \text{ cm}^{-1}$  für die PH-Valenzschwingung. Auffällig ist das Fehlen von Banden, die von CO-Brücken herrühren. Ein Singulett im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von **12** bei  $\delta = 4,12$  für die Protonen beider Cp-Ringe deutet auf eine symmetrische Struktur des Moleküls hin. Die Protonen der S-Methylgruppe werden bei  $\delta = 2,51$  als Singulett beobachtet, während die PH-Funktion zu einem Dublett bei  $\delta = 3,61$  ( $^1J_{\text{PH}} = 265,5 \text{ Hz}$ ) Anlaß gibt. Interessant ist im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum ein Dublett bei  $\delta = 420,0$  ( $^1J_{\text{PH}} = 83 \text{ Hz}$ ), das wir dem verbrückenden Kohlenstoffatom eines  $\mu$ -Phosphinocarbin-Liganden zuordnen. Die entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -Kerne werden in den kationischen Alkylthiocarbin-Komplexen **13a** und **13b** bei  $\delta = 407,9$  bzw.  $403,1$  beobachtet [14].

Im Einklang mit einer symmetrischen Molekülstruktur wird ein Singulett bei  $\delta = 82,9$  und ein Dublett bei  $220,6$  ( $^3J_{\text{PC}} = 20 \text{ Hz}$ ) den Cyclopentadienyl- bzw. den CO-Liganden zugeordnet. Im protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )



von **12** wird ein Dublett eines Dezetts bei  $\delta = -6,0$  ( $^1J_{\text{PH}} = 265$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 14$  Hz) registriert. Aufgrund dieser Befunde schlagen wir für **12** die Struktur eines zweikernigen Eisenkomplexes mit jeweils zwei *cis*-ständigen terminalen CO- und Cp-Liganden vor. Die Metallatome werden von einem *t*-Butylphosphinocarbin- und einem Methylthiolato-Liganden verbrückt. Bricht man das Experiment bei Raumtemperatur nach 2 h ab, so läßt sich Verbindung **11** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in Form schwarzer Kristalle isolieren (Gl. (4)).

Das zu **12** isomere Primärprodukt **11** zeigt im IR-Spektrum (KBr) intensive CO-Banden bei  $\nu = 1941$  und  $1754$   $\text{cm}^{-1}$ , die einer terminalen und einer verbrückenden Carbonylgruppe zuzuordnen sind. Die PH-Valenzschwingung wird bei  $\nu = 2261$   $\text{cm}^{-1}$  als schwache scharfe Bande registriert. Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigt zwei diskrete Singulets bei  $\delta = 4,19$  und  $4,51$  für die jeweils 5 Protonen zweier chemisch und magnetisch verschiedener Cp-Liganden. Das Singulett für die S-CH<sub>3</sub>-Gruppe tritt bei erstaunlich hohem Feld ( $\delta = 0,75$ ) auf. Busetto *et al.* beobachteten bei der photochemischen Decarbonylierung von **14** zu **15** (Gl. (5)) ebenfalls eine Hochfeldverschiebung der S-Methylprotonen von  $\delta = 2,78$  nach  $1,80$  [16].



Ein Dublett bei  $\delta = 5,32$  ( $^1J_{\text{PH}} = 192,3$  Hz) rührt von der PH-Funktion her. Dieser Wert fügt sich gut in die entsprechenden NMR-Parameter der  $\mu$ -Phosphinocarbenkomplexe  $\text{Cp}_2(\text{CO})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})$ - $[\mu\text{-C}(\text{CN})\text{PCyH}]$  ( $\text{CDCl}_3$ :  $\delta = 4,87$ ,  $^1J_{\text{PH}} = 198,0$  Hz) und  $\text{Cp}_2(\text{CO})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})$ - $[\mu\text{-C}(\text{CN})\text{PPhH}]$  ( $\text{CDCl}_3$ :  $\delta = 6,02$ ,  $^1J_{\text{PH}} = 204$  Hz) ein [17]. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von **11** zeigt für die Ringkohlenstoffatome der beiden verschiedenen Cp-

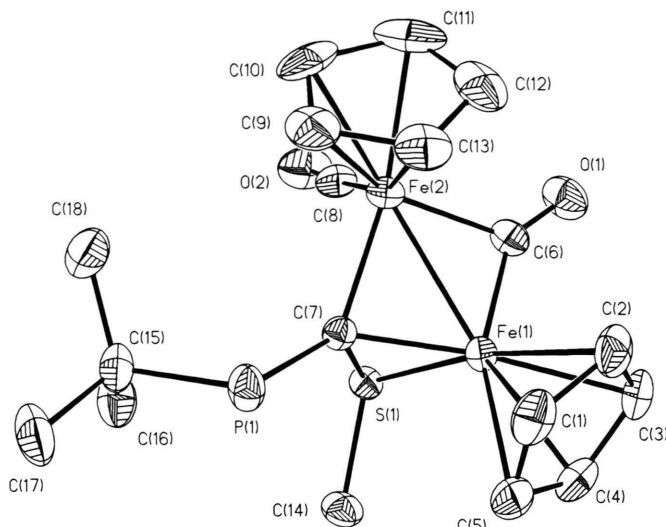
Liganden Singulets bei  $\delta = 83,6$  und  $85,7$ . Ein Singulett bei  $\delta = 218,1$  ist dem terminalen CO-Liganden zuzuordnen, während die Resonanz für die CO-Brücke bei  $\delta = 268,8$  lokalisiert werden konnte. Ein Dublett bei  $\delta = 163,2$  ( $^1J_{\text{PC}} = 108,0$  Hz) für das verbrückende C-Atom des  $\mu, \eta^2$ -Phosphino(thiolato)carben-Liganden ist gut mit der entsprechenden Resonanz in  $[\text{Cp}_2(\text{CO})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-CH}(\text{PPh}_2)\}]$  ( $\delta = 159,3$  d,  $J_{\text{PC}} = 60$  Hz) vergleichbar [18].

### Molekülstruktur von **11**

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **11** (Einkristalle aus Toluol/Pentan bei  $-30$  °C, Abb. 1 Tab. I) läßt einen „butterfly“-Komplex mit  $\text{Cp}_2\text{Fe}_2$ -Rückgrat und *cis*-ständigen Cp-Ringen erkennen. Der Interplanarwinkel zwischen den Ebenen aus den Atomen Fe(1), Fe(2), C(6) und Fe(1), Fe(2), C(7) beträgt dabei  $146,4^\circ$ . Die Fe-Fe-Bindung von  $2,502(1)$  Å ist vergleichbar mit jener im Kation  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{CSEt})]^+$  [ $2,510(2)$  Å] [19] und liegt zwischen den Fe-Fe-Abständen in *cis*- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$  [ $2,531(2)$  Å] [20] und *cis*- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{CS})]_2$  [ $2,482(1)$  Å] [21]. Der interessanteste Teil des Moleküls ist der *t*Butylphosphino(methylthiolato)carben-Ligand, der die beiden Fe-Zentren über das verzerrt tetraedrische Kohlenstoffatom C(7) unsymmetrisch verbrückt. Der Ligand ist mit Fe(1) zusätzlich über eine Fe-S-Bindung von  $2,231(1)$  Å verknüpft. Dieser Wert

Tab. I. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **11**.

Fe(1)-C(6)	1,849(3)	Fe(1)-C(7)	1,910(3)
Fe(1)-S(1)	2,2309(8)	Fe(1)-Fe(2)	2,5015(7)
Fe(2)-C(8)	1,761(3)	Fe(2)-C(7)	1,975(3)
Fe(2)-C(6)	2,008(3)	S(1)-C(7)	1,800(3)
S(1)-C(14)	1,809(3)	P(1)-C(7)	1,807(3)
P(1)-C(15)	1,885(3)	P(1)-H(19)	1,19(3)
O(1)-C(6)	1,183(4)	O(2)-C(8)	1,139(4)
C(6)-Fe(1)-C(7)	97,46(13)	C(6)-Fe(1)-S(1)	91,24(9)
C(7)-Fe(1)-S(1)	50,81(8)	C(6)-Fe(1)-Fe(2)	52,39(9)
C(7)-Fe(1)-Fe(2)	51,06(8)	S(1)-Fe(1)-Fe(2)	79,97(2)
C(8)-Fe(2)-C(7)	92,62(12)	C(8)-Fe(2)-C(6)	89,19(13)
C(7)-Fe(2)-C(6)	90,41(12)	C(7)-Fe(2)-Fe(1)	48,80(8)
C(8)-Fe(2)-Fe(1)	108,89(10)	C(6)-Fe(2)-Fe(1)	46,86(9)
C(7)-S(1)-C(14)	110,65(13)	C(7)-S(1)-Fe(1)	55,34(9)
C(14)-S(1)-Fe(1)	108,78(11)	C(7)-P(1)-C(15)	108,37(14)
C(7)-P(1)-H(19)	99(2)	C(15)-P(1)-H(19)	92(2)
O(1)-C(6)-Fe(1)	146,0(3)	O(1)-C(6)-Fe(2)	132,9(2)
Fe(1)-C(6)-Fe(2)	80,75(11)	S(1)-C(7)-P(1)	125,4(2)
S(1)-C(7)-Fe(1)	73,85(10)	P(1)-C(7)-Fe(1)	126,8(2)
S(1)-C(7)-Fe(2)	107,61(13)	P(1)-C(7)-Fe(2)	124,34(14)
Fe(1)-C(7)-Fe(2)	80,14(10)	O(2)-C(8)-Fe(2)	174,6(3)

Abb. 1. Molekülstruktur von **11** im Kristall.

ist gut mit den Fe-S-Abständen, die im Cluster  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-Cl})(\mu_3\text{-S-}t\text{Bu})$  zu 2,127(4) und 2,226(4) Å bestimmt wurden, vergleichbar [22]. Durch diesen zusätzlichen Kontakt bedingt ist die Bindung  $\text{Fe}(1)\text{-C}(7)$  [1,910(3) Å] deutlich kürzer als der Abstand  $\text{Fe}(2)\text{-C}(7)$  [1,975(3) Å]. Im Komplex **14**, der den  $\mu[\text{C}(\text{CN})(\text{SMe})]$ -Ligand ohne zusätzliche Fe-S-Wechselwirkung besitzt, sind dagegen die Bindungen zwischen dem verbrückenden Carbenkohlenstoffatom und den beiden Fe-Zentren ausgeglichen [1,989(2) und 1,999(2) Å] [16].

Gut vergleichbar sind demgegenüber die C-S-Einfachbindungen, die in **11** 1,800(3) [C(7)-S(1)] bzw. 1,809(3) [C(14)-S(1)] Å und in **14** 1,807(2) bzw. 1,805(2) Å [16] betragen. Das Schwefelatom ist pyramidal konfiguriert, wie aus der Winkelsumme von 274,77° hervorgeht. Die Ebenen durch die Atome C(7), S(1), Fe(1) und Fe(2), C(7) schließen dabei einer Interplanarwinkel von 111,7° ein, während die erste der beiden Ebenen nahezu orthogonal auf der Ebene durch die Atome Fe(1), Fe(2) und C(6) steht. Das chirale Kohlenstoffatom C(7) ist zusätzlich über eine C-P-Einfachbindung von 1,807(3) Å mit der *t*Butylphosphino-Gruppe verbunden. Der Standardwert für eine P-C-Einfachbindung wird mit 1,85 Å angegeben [23]. Das pyramidal konfigurierte Phosphoratom (Winkelsumme 299°) trägt neben der *t*Butylgruppe [P(1)-C(15) = 1,885(3) Å] noch ein Wasserstoffatom [P(1)-H(19) = 1,19(3) Å].

Es ist interessant, daß sich die Phosphinogruppe auf der konvexen Seite des „butterfly“-Gerüsts befindet und zu den Cp-Ringen *cis*-orientiert ist. Dies ist mit einem stereochemisch einheitlichen *exo*-Angriff des Phosphid-Ions auf den  $\mu$ -Carbinliganden von **1** vereinbar. Wegen des unterschiedlichen Substitutionsmusters an beiden Fe-Atomen [Fe(2) trägt im Gegensatz zu Fe(1) einen terminalen Carbonylliganden] sind die Abstände  $\text{Fe}(1)\text{-C}(6)$  [1,849(3) Å] und  $\text{Fe}(2)\text{-C}(6)$  [2,008(3) Å] zur verbrückenden Carbonylgruppe deutlich verschieden. In **14** werden für die Fe-C-Abstände zur CO Brücke Werte von 1,934(2) und 1,917(2) Å gemessen. Im Hinblick auf den halbverbrückenden Charakter der Carbonylgruppe C(6)-O(1) ist es leicht vorstellbar, daß nach dem Bruch der Bindung C(7)-S(1) der Schwefel das Eisenatom Fe(2) angreift und dabei den Brückenliganden von Fe(2) völlig zum Eisenatom Fe(1) verdrängt.

### Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen und Spektrenaufnahmen wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei, frisch destilliert und  $\text{N}_2$ -gesättigt. Die Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CSMe})]^+\text{SO}_3\text{CF}_3^-$  [14],  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C=PMes})]$  **2a** [6] und *t*Bu(Me<sub>3</sub>Si)PH [15] wurden nach Literaturangaben hergestellt. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) wurde gekauft. Sämtliche NMR-



Spektren wurden bei 300 K mit Bruker Geräten (AM 300 und AC 100) [Standards: intern Me<sub>4</sub>Si (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR), extern 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (<sup>31</sup>P-NMR)] registriert. IR: modifiziertes Gitterspektrometer PE 580 der Fa. Perkin Elmer. Massenspektrometer: Finnigan MAT 311A (EI, 70 eV).

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C=P(S)Mes})$  (**5a**)

Zu einer Lösung von 0,12 g (0,24 mmol) **2a** in 5 ml Benzol gibt man bei 20 °C eine Lösung von 0,007 g (0,24 mmol berechnet auf S) Schwefel in 1 ml Benzol und rührt 6 h. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml CS<sub>2</sub> aufgenommen und die Lösung über eine 10 cm dicke Schicht von silanisierem Kieselgel filtriert. Es wird zur Trockene eingeeengt, der braune Rückstand in 5 ml eines CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CS<sub>2</sub>-Gemisches gelöst und die Lösung im N<sub>2</sub>-Strom vorsichtig bis zur ersten Trübung konzentriert. Kristallisieren über Nacht bei -30 °C liefert 0,08 g mikrokristallines braunes **5a** · CS<sub>2</sub> (56% Ausbeute). – IR (KBr): 2000 vs [ $\nu(\text{CO})$ ], 1961 s [ $\nu(\text{CO})$ ], 1813 s [ $\nu(\text{CO})$ ] cm<sup>-1</sup>. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO}) = 2007$  vs, 1973 s, 1809 s cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 2,37$  (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2,60 (s, 3H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2,94 (s, 3H, *o*-CH<sub>3</sub>), 4,53 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5,20 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7,07 (s, 1H, *m*-Aryl-H), 7,10 (s, 1H, *m*-Aryl-H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 21,5$  (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 5,0 Hz, *p*-CH<sub>3</sub>), 23,0 (s, br, *o*-CH<sub>3</sub>), 88,3 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 89,8 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 129,1 (s, *m*-Aryl-C), 129,3 (s, *m*-Aryl-C), 131,4 (s, *p*-Aryl-C), 140,4 (s, br, *o*-Aryl-C), 140,6 (s, br, *o*-Aryl-C), 141,3 (s, *i*-Aryl-C), 209,9 (m, CO), 264,1 (s,  $\mu$ -CO), 297,1 (m, C=P). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta = 159,4$  (s). MS/FD:  $m/z = 520$  (M<sup>+</sup>).

Aufgrund der Thermolabilität der Verbindung konnte kein solvatfreies Produkt erhalten werden. Die Analyse wurde für **5a** · CS<sub>2</sub> berechnet.

Analyse: C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PS<sub>3</sub> (596,29)

Ber. C 48,34 H 3,55%,

Gef. C 48,79 H 4,02%.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C=P(Se)Mes})$  (**5b**)

Die Lösung von 0,12 g (0,24 mmol) **2a** in 4 ml Benzol wird bei 20 °C mit 0,05 g (0,63 mmol) grauem Selenpulver versetzt und 12 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen. Es wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> filtriert und das Filtrat auf 4 ml konzentriert. Kristallisation über Nacht bei -30 °C führt zu 0,07 g (51%) mikrokristallinem, orangebraunem **5b**. – IR (KBr):  $\nu = 2002$  vs [ $\nu(\text{CO})$ ], 1963 s [ $\nu(\text{CO})$ ], 1815 s [ $\nu(\text{CO})$ ]

cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 2,37$  (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2,58 (d, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 2,1 Hz, 3H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2,94 (d, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 1,3 Hz, 3H, *o*-CH<sub>3</sub>), 4,55 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5,22 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7,05 (d, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 5,0 Hz, 1H, *m*-Aryl-H), 7,09 (s, 1H, *m*-Aryl-H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 21,5$  (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 7 Hz, *p*-CH<sub>3</sub>), 22,8 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 9 Hz, *o*-CH<sub>3</sub>), 23,5 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7 Hz, *o*-CH<sub>3</sub>), 88,3 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 90,1 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 129,1 (s, *m*-Aryl-C), 129,2 (s, *m*-Aryl-C), 138,3 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 7 Hz, *p*-Aryl-C), 140,4 (s, *o*-Aryl-C), 140,5 (s, *o*-Aryl-C), 141,3 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 3 Hz, *i*-Aryl-C), 209,1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 11 Hz, CO), 209,4 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 9 Hz, CO), 263,6 (s,  $\mu$ -CO), 305,2 (m, C=P). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta = 128,0$  s. – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 124,0$  (s, <sup>1</sup>J<sub>PSe</sub> = 778 Hz), – MS/EI (70 eV):  $m/z = 568$  (M<sup>+</sup>), 553 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 488 (M<sup>+</sup>-Se), 460 (M<sup>+</sup>-Se-CO), 432 (M<sup>+</sup>-Se,-2CO), 404 (M<sup>+</sup>-Se,-3CO), 338 (M<sup>+</sup>-Se,-CO,-C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>), 282 (M<sup>+</sup>-Se,-3CO,-C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>,-Fe), 186 (Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 121 (Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>).

Analyse: C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PSe (567,04)

Ber. C 48,72 H 3,73%,

Gef. C 48,59 H 3,88%.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{Fe}[\mu\text{-C-P(H)tBu}](\mu\text{-SCH}_3)$  (**12**)

Zur Lösung von 0,22 g (0,41 mmol) **2a** in 20 ml Acetonitril wird bei 0 °C eine Lösung von 0,06 g (0,41 mmol) *t*BuP(H)SiMe<sub>3</sub> in 5 ml Acetonitril getropft. Nach beendeter Zugabe läßt man 10 min rühren und versetzt dann mit 0,09 g (0,59 mmol) DBU, wobei sich die Lösung augenblicklich von tiefrot nach braun verfärbt. Es wird auf 40 °C erwärmt und 4 h gerührt. Lösungsmittel und alle flüchtigen Komponenten werden im Vakuum entfernt. Sodann wird der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und auf silanisierem Kieselgel aufgezogen. Bei der nachfolgenden Säulenchromatographie an silanisierem Kieselgel wird eine rote Zone mit einem Hexan/Ether-Gemisch (1:4) eluiert. Das Eluat wird vom Lösungsmittel befreit und der feste Rückstand in Cyclopentan aufgenommen. Bei -30 °C fällt über Nacht Verbindung **12** als rotbraunes Pulver aus (Ausb. 0,05 g, 26%). – IR (KBr): 2279 w [ $\nu(\text{PH})$ ], 2013 sh, 1935 s br [ $\nu(\text{CO})$ ] cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1,22$  (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 14,5 Hz, 9H, *t*Bu), 2,51 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 3,61 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 265,5 Hz, 1H, PH), 4,12 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 30,8$  (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32,3 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 9 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36,2 (s, SCH<sub>3</sub>), 82,9 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 220,6 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 20 Hz, CO), 420,0 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 83 Hz, Fe<sub>2</sub>CP). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -6,0$  (d dec, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 265 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 14 Hz). – MS/EI (70 eV):  $m/z = 446$  (M<sup>+</sup>), 418 (M<sup>+</sup>-CO), 390 (M<sup>+</sup>-2CO), 333 (M<sup>+</sup>-2CO,-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 186 (FeCp<sub>2</sub>), 121 (FeCp<sup>+</sup>).

Analyse: C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PS (446,11)

Ber. C 48,46 H 5,20%,

Gef. C 48,31 H 5,07%.

$$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}(\mu\text{-CO})[(\mu\text{-C}(\text{P}(\text{H})\text{tBu})(\text{SMe}))\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$$
 (**11**)

Die Lösung von 0,56 g (1,05 mmol) **2a** in 25 ml Acetonitril wird bei 0 °C mit 0,31 g (1,05 mmol) *t*BuP(H)SiMe<sub>3</sub> versetzt. Nach 15 min Rühren bei 0 °C tropft man eine Lösung von 0,22 g (1,50 mmol) DBU in 5 ml Acetonitril hinzu. Die Lösung färbt sich schwarzbraun. Man entfernt die Kühlung und rührt 2h bei Raumtemperatur. Dann werden Lösungsmittel und flüchtige Verbindungen im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in wenig Benzol aufgenommen und auf silanisierter Kieselgel aufgezogen. Die nachfolgende Säulenchromatographie an silanisierendem Kieselgel mit Hexan/Ether-Gemischen liefert eine schwarze Zone, deren Eluat zur Trockene eingengt wird. Der Rückstand wird in 5 ml Toluol aufgenommen, mit 2 ml *n*Pentan überschichtet und bei -30 °C kristallisiert. Ausb. 0,170 g (36%) **11** in Form schwarzer Kristalle. – IR (KBr):  $\nu = 2261$  w [ $\nu(\text{PH})$ ], 1941 s [ $\nu(\text{CO})$ ], 1754 s [ $\nu(\mu\text{-CO})$ ] cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0,75$  (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 1,39 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 11,4 Hz, 9H, *t*Bu), 4,19 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4,51 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5,32 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 192,3 Hz, 1H, PH). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 24,7$  (s, SCH<sub>3</sub>), 30,8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 11,8 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33,0 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 15,8 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 83,6 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 85,2 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 163,2 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 108,0 Hz,  $\mu\text{-C}(\text{PH}t\text{Bu})(\text{SMe})$ ), 218,1 (s, CO), 268,8 (s,  $\mu\text{-CO}$ ). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 17,5$  s.

Analyse: C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PS (446,11)

Ber. C 48,46 H 5,20%,

Gef. C 48,82 H 5,15%.

Röntgenstrukturanalyse von **11**

Einkristalle von **11** wurden aus Toluol/*n*Pentan bei -30 °C gezüchtet. C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PS, Kristalldimensionen 0,80 x 0,40 x 0,30 mm<sup>3</sup>, orthorhombisch, Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>,  $a = 11,023(2)$ ,  $b = 12,145(2)$ ,  $c = 13,795(3)$  Å,  $V = 1846,8(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber}} = 1,604$  g cm<sup>-3</sup>, Siemens-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\lambda = 0,71073$  Å,  $\mu = 1,778$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 173$  K. Datensammlung:  $\omega$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ , 4206 unabhängige Reflexe, ( $R_{\text{int}} = 0,0223$ ). Strukturlösung nach Direkten Methoden und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Siemens SHELXTL-PLUS/SHELXL-93, 225 Parameter, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H(19) isotrop verfeinert, alle weiteren Wasserstoffatome an berechneten Positionen,  $R1 = 0,037$ ,  $wR2 = 0,076$  für 4196 unabhängige Reflexe,  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ ,  $w^{-1} = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0315P)^2]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ , maximale Restelektronendichte 0,3 eÅ<sup>-3</sup> [24].

## 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] XXXIII. Mitteilung: L. Weber, S. Uthmann, B. Torwiehe, R. Kirchhoff, R. Boese, D. Bläser, Organometallics, im Druck.  
 [2] a) K. K. Lehman, S. C. Ross, L. L. Lohr, J. Chem. Phys. **82**, 4460 (1985);  
 b) M. T. Nguyen, T.-K. Ha, J. Mol. Struct. (Theochem.) **139**, 145 (1986).  
 [3] a) S. J. Goede, F. Bickelhaupt, Chem. Ber. **124**, 2677 (1991);  
 b) M. Yoshifuji, T. Niitsu, N. Inamoto, Chem. Lett. 1722 (1988);  
 c) L. N. Markovskii, G. N. Koidan, A. P. Marchenko, V. D. Romanenko, M. I. Povolotskii, A. M. Pinchuk, Zh. Obshch. Khim. **59**, 2133 (1988).  
 [4] a) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, Z. Naturforsch. **36b**, 16 (1981);

- b) M. Regitz, Chem. Rev. **90**, 191 (1990);  
 c) M. Regitz, P. Binger, Angew. Chem. **100**, 1541 (1988); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **27**, 1484 (1988);  
 d) M. Regitz, Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry, M. Regitz, O. J. Scherer (Hrsg.), S. 58, Thieme, Stuttgart, (1990).  
 [5] a) H. Jun, V. G. Young, R. J. Angelici, J. Am. Chem. Soc. **113**, 9379 (1991);  
 b) H. Jun, R. J. Angelici, Organometallics **13**, 2454 (1994).  
 [6] L. Weber, I. Schumann, T. Schmidt, H.-G. Stammeler, B. Neumann, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 1759 (1993).

- [7] L. Weber, I. Schumann, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Ber.* **127**, 1349 (1994).
- [8] E. Niecke, W. W. Schoeller, D.-A. Wildbrecht, *Angew. Chem.* **93**, 119 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 131 (1981).
- [9] E. Niecke, D.-A. Wildbrecht, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 72 (1981).
- [10] T. A. van der Knaap, M. Vos, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **244**, 363 (1983).
- [11] L. Weber, G. Meine, R. Boese, N. Niederprüm, *Z. Naturforsch.* **43b**, 715 (1988).
- [12] E. Niecke, P. Becker, M. Nieger, D. Stalke, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **107**, 2012 (1995); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **33**, 1849 (1995).
- [13] W. Schilbach, V. von der Gönna, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.* **106**, 1037 (1994); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **33**, 982 (1994).
- [14] M. H. Quick, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **20**, 1123 (1981).
- [15] G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443**, 42 (1978).
- [16] L. Busetto, S. Bordoni, V. Zanotti, V. G. Albano, D. Braga, *Gazz. Chim. Ital.* **118**, 667 (1988).
- [17] L. Busetto, L. Carlucci, V. Zanotti, V. G. Albano, M. Monari, *Chem. Ber.* **125**, 1125 (1992).
- [18] S. Bordoni, F. Mazza, V. Zanotti, *Inorg. Chim. Acta.* **223**, 31 (1994).
- [19] R. E. Wagner, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, M. H. Quick, *J. Organomet. Chem.* **148**, C35 (1978).
- [20] R. F. Bryan, P. T. Greene, M. J. Newlands, D. S. Field, *J. Chem. Soc. A* 3068 (1970).
- [21] J. W. Dunker, J. S. Finer, J. Clardy, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **114**, C49 (1976).
- [22] A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **232**, 47 (1982).
- [23] D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, S. 393, Elsevier Scient. Publ. Comp., Amsterdam (1974).
- [24] Weitere Kristallstrukturdaten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 406920, angefordert werden.