Synthese und Struktur von η^1-Phosphaallyl-, η^1-Arsaallyl- und η^1-Stibaallyleisen-Komplexen $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2Fe\text{–}E(SiMe_3)C(OSiMe_3)=CPh_2]$ (E = P, As, Sb)

L. Weber*, S. Uthmann, S. Kleinebekel, H.-G. Stammler, A. Stammler und B. Neumann

Bielefeld, Fakultät für Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 6. April 2000.

Inhaltsübersicht. Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen an $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2FeE(SiMe_3)_2]$ (**1 a**: E = P; **1 b**: As; **1 c**: Sb) mit Diphenylketen werden die η^1-Phosphaallyl-, η^1-Arsaallyl- und η^1-Stibaallylkomplexe $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2Fe\text{–}E(SiMe_3)\text{-}C(OSiMe_3)=CPh_2]$ (**2 a**: E = P; **2 b**: As; **2 c**: Sb) erhalten. Die Molekülstukturen von **2 b** und **2 c** wurden durch Röntgenstrukturanalysen ermittelt.

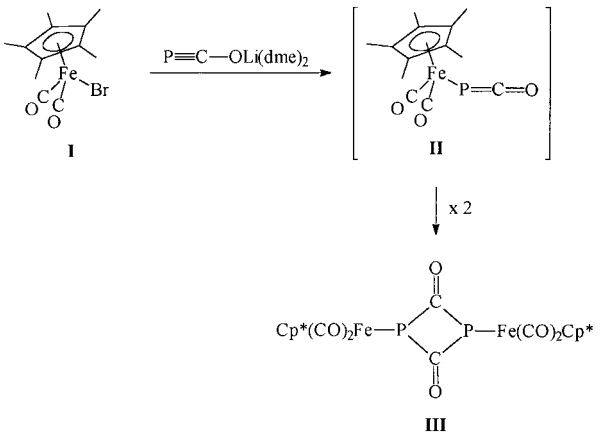
Syntheses and Structures of η^1-Phosphaallyl, η^1-Arsaallyl, and η^1-Stibaallyl Iron Complexes $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2Fe\text{–}E(SiMe_3)C(OSiMe_3)=CPh_2]$ (E = P, As, Sb)

Abstract. The reaction of equimolar amounts of $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2Fe\text{–}E(SiMe_3)_2]$ (**1 a**: E = P; **1 b**: As; **1 c**: Sb) and diphenylketene afforded the η^1-phosphaallyl-, η^1-arsaallyl-, and η^1-stibaallyl complexes $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2Fe\text{–}E(SiMe_3)\text{-}C(OSiMe_3)=CPh_2]$ (**2 a**: E = P; **2 b**: As; **2 c**: Sb). The molecular structures of **2 b** and **2 c** were elucidated by single crystal X-ray analyses.

Keywords: Antimony; Arsenic; Phosphorus; Iron

1 Einleitung

Während der letzten drei Jahrzehnte wurde in zahlreichen Arbeiten über Phosphor–Element-Mehrfachbindungssysteme berichtet [1]. Phosphaalkene ($R^1\text{–}P=CR^2_2$) [2] und Phosphaalkine (P≡C–R) [3] sind nunmehr gut untersuchte Verbindungsklassen. Stabile Phosphacumulene vom Typ $R^1\text{–}P=C=X$ ($X = CR^2_2$ [4 a–d], NR^2 [4 e, f], PR^2 [4 a, j–l], O [4 a, g, h, i]) wurden ebenfalls synthetisiert. In auffälligem Gensatz hierzu existieren bislang nur relativ wenige acyclische Arsaalkene ($R^1As = CR^2_2$) [5] und nur ein Heterocumulen des Arsens, das Arsaphosphaallen Mes*–P=C=As–Mes* (Mes* = 2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl) [6]. Noch weniger Informationen liegen über stabile acyclische Stibaalkene $R^1\text{–}Sb=CR^2_2$ vor, die sich im wesentlichen auf Moleküle wie $Me_3SiOC(R)=Sb\text{–}Sb=C(R)OSiMe_3$ (R = Mes, Mes*) und Mes*C(O)Sb=C(Mes*)OH beschränken [7, 8]. Im Rahmen unserer Arbeiten zur Chemie von Übergangsmetall-funktionalisierten Phospha-, Arsa- und Stibacumulenen haben wir kürzlich den Eisenkomplex **I** mit $P{\equiv}C\text{–}OLi(dme)_2$ zur Umsetzung gebracht, aber statt des erwarteten Metallophosphaketens **II** lediglich dessen Dimerisierungsprodukt **III** erhalten (Gl. (1)) [9].



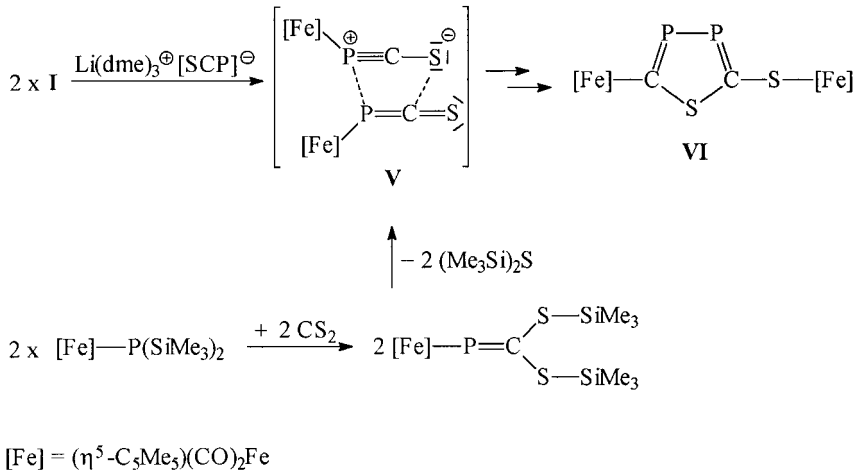
(1)

Bei dem Versuch, ein zu **II** analoges Thioketenid aus **I** und $Li(dme)_3$ (SCP) (**IV**) zu synthetisieren, entstand das C,S-Diferrio-1,3,4-thiadiphosphol **VI**, dessen Bildung durch eine [2 + 3]-Cycloaddition des hypothetischen Metallocumulens **V** plausibel gemacht wurde [10] (s. Gl. (2)).

Heterocyclus **VI** wurde ebenfalls bei der Behandlung von $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2FeP(SiMe_3)_2$ (**1 a**) mit CS_2 gebildet (Gl. (2)) [11].

Von *Yoshifuji* wurde gezeigt, daß sich Diphenylketen mittels $[t\text{Bu}(Me)_2Si](Mes^*)PLi$ im Sinne einer

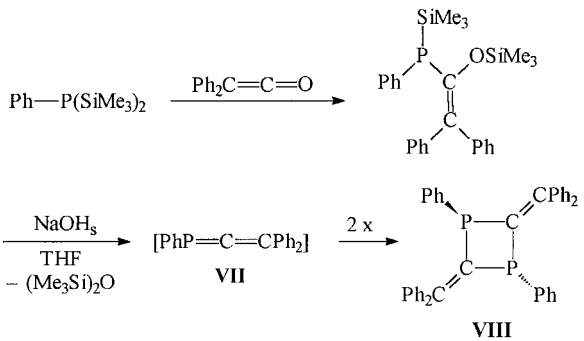
* Prof. Dr. L. Weber
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld
Universitätsstraße 25
D-33615 Bielefeld
Fax: 0 52 01/1 06-61 46
E-mail: lothar.weber@uni-bielefeld.de



(2)

Phospha-Peterson-Olefinierung glatt in das Phosphaallen Mes*P=C=CPh$_2$ umwandeln ließ [4 b].

Andererseits erhielten *Appel* et al. das Phosphaallen Mes*P=C=CPh$_2$ als Nebenprodukt bei der Reaktion von Mes*P(SiMe$_3$)$_2$ mit Diphenylketen in Gegenwart geringer Mengen an Hexamethylphosphorsäuretriamid. Hauptprodukt war Mes*P[C(OSiMe$_3$)=CPh$_2$]$_2$. Die Behandlung von PhP(SiMe$_3$)$_2$ mit dem Keten führte dagegen zu dem isolierbaren (1 : 1)-Addukt Ph(Me$_3$Si)P–C(OSiMe$_3$)=CPh$_2$, das in Gegenwart von festem NaOH in das Diphosphetan **VIII** als Dimerisierungsprodukt des hypothetischen 1-Phosphaallen **VII** übergeführt wurde [4 c].

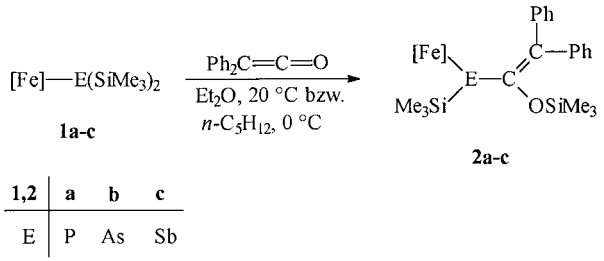


(3)

Wir wollten nun prüfen, ob in einer ähnlichen Kombination aus Ph$_2$C=C=O und den Komplexen [(η^5-C$_5$Me$_5$)(CO)$_2$Fe–E(SiMe$_3$)$_2$] (**1 a**: E=P; **1 b**: As; **1 c**: Sb) metallfunktionalisierte Phospha-, Arsa- und Stibaallene oder deren Folgeprodukte zugänglich sind.

2 Ergebnisse und Diskussionen

Bei der Umsetzung von **1 a** [12], **1 b** [13] und **1 c** [14] mit der äquivalenten Menge an Diphenylketen in Diethylether bei 0 °C (bei **1 a**) bzw. *n*-Pentan bei Raumtemperatur (bei **2 a** und **3 a**) und nachfolgender Kristallisation der Rohprodukte aus *n*-Pentan bei 0 °C werden die (1 : 1)-Addukte **2 a**, **2 b** und **2 c** in Form roter Feststoffe in hohen Ausbeuten (70–89 %) erhalten.



(4)

1,2	a	b	c
E	P	As	Sb

[Fe] = (η^5-C$_5$Me$_5$)(CO)$_2$Fe

Die Produkte **2 a–c** können zum einen als Phosphan, Arsan bzw. Stiban beschrieben werden, bei denen das Pentelatom neben einer Alkenylgruppe durch einen Trimethylsilylrest und das Übergangsmetallkomplexfragment asymmetrisch substituiert ist. Alternativ handelt es sich bei **2 a–c** um die Klasse der η^1-Pentelaallyleisenkomplexe von der bisher Vertreter mit η^1-Phosphaallylliganden bekannt waren.

Im Einklang hiermit zeigen die IR-Spektren von **2 a–c** im Bereich von Carbonylvalenzschwingungen lediglich zwei intensive Banden für die Gleich- und Gegentaktschwingung des Fe(CO)$_2$-Bausteins bei ν = 1985, 1934 cm^{-1} (**2 a**); 1980, 1930 cm^{-1} (**2 b**) und 1969, 1917 cm^{-1} (**2 c**). Die bathochrome Verschiebung der ν(CO)-Banden beim Übergang von **2 a** → **2 b** → **2 c** deutet auf ein anwachsendes σ-Donor-π-Akzeptorverhältnis des η^1-Pentelaallylliganden gegenüber dem η^5-Cp*(CO)$_2$Fe-Fragment mit steigender Ordnungszahl hin. Starke Banden für die Deformationsschwingung bzw. Schaukelschwingung der SiMe$_3$-Gruppen werden bei ν = 1260, 1249, 860 und 841 cm^{-1} (**2 a**); 1263, 1251, 861 und 843 cm^{-1} (**2 b**) und 1248, 1240, 849 und 843 cm^{-1} (**2 c**) beobachtet.

Das ^{31}P{^{1}H}-NMR Spektrum von **2 a** zeigt ein Singulett bei δ = –54.5, das gut mit der Resonanz in Ph(Me$_3$Si)P–C(OSiMe$_3$)=CPh$_2$ (δ = –51.0 s) übereinstimmt und relativ zur Phosphorresonanz des Eduktes **1 a** (δ = –216.8) [12] kräftig zu tiefem Feld verschoben ist.

Die $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren von **2a**, **2b** und **2c** weisen die ^{13}C-Kerne der Carbonylliganden als ein Singulett bei $\delta = 219.2$ (**2a**) bzw. als zwei Singuletts bei $\delta = 219.8$ und 219.9 für **2b** und $\delta = 219.2$ sowie 219.4 für **2c** aus. Der Austausch einer Trimethylsilylgruppe am Pentelatom durch den 2,2-Diphenyl-1-trimethylsiloxyvinyl-Substituenten hat sich auf die Lage der ^{13}C-NMR-Signale der Carbonylliganden somit nicht signifikant ausgewirkt [$\delta^{13}C(CO) = 218.5$ s (**1a**); 219.5 s (**1b**); 219.9 s (**1c**)]. Das mit dem Pentelatom verbundene ^{13}C-Atom der Vinyleinheit von **2a** wird als Dublett bei $\delta = 158.0$ ($^1J_{P,C} = 60.6$ Hz) beobachtet, während hierfür in **2b** und **2c** Singulettresonanzen bei $\delta = 156.4$ bzw. 147.1 auftreten. Das phenylsubstituierte C-Atom der CC-Doppelbindung in **2a** gibt zu einem Dublett bei $\delta = 133.4$ ($^2J_{P,C} = 33.7$ Hz) Anlaß. Singuletts bei $\delta = 133.7$ und 138.9 in den $^{13}C\{^1H\}$ NMR Spektren von **2b** und **2c** werden ebenfalls diesen ^{13}C-Kern zugeordnet.

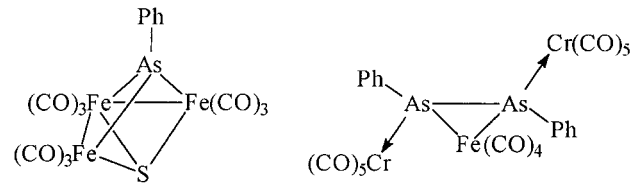
Tabelle 1 Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von **2b** und **2c**

	2b	**2c**
Summenformel	$C_{32}H_{43}AsFeO_3Si_2$	$C_{32}H_{43}FeO_3SbSi_2$
Molmasse/g · mol^{-1}	662.61	709.44
Meßtemperatur/K	173	173
Kristallgröße/mm^3	0.6×0.3×0.2	0.8×0.4×0.15
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Zellparameter		
a/Å	9.514(4)	10.093(5)
b/Å	28.044(11)	12.332(6)
c/Å	12.991(7)	13.991(10)
α/°	90	81.64(5)
β/°	93.58(4)	80.04(5)
γ/°	90	82.09(4)
Zellvolumen/Å^3	3459(3)	1685.6(17)
Z	4	2
$d_{ber.}$/g · cm^{-3}	1.272	1.398
Strahlung	MoKα	MoKα
μ/mm^{-1}	1.483	1.332
Meßgerät	Siemens $P2_1$	Siemens $P2_1$
Meßbereich	$2.14 \le \theta \le 30.00$	$2.06 \le \theta \le 30.00$
gemessene Reflexe	10637	10346
unabhängige Reflexe (R_{int})	10093/0.0458	9826/0.0409
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6423	8345
Absorptionskorrektur	semi-empirisch mittels ψ-scans	semi-empirisch mittels ψ-scans
Zahl der Parameter	363	363
R1 für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	0.0575	0.0353
wR(F^2), alle Reflexe	0.1123	0.0848
Restelektronendichte/e/Å^{-3}	0.723/–0.481	1.036/–0.756
Strukturlösung und Verfeinerungsprogramme	SHELXTL-PLUS SHELXL97	SHELXTL-PLUS SHELXL97
Bemerkungen		maximale Elektronendichte 0.87 Å neben Sb(1)

Die kristallographischen Daten zu den Strukturen sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenfrei unter der Nr. CCDC-142676 (**2b**) und 142677 (**2c**) beim The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code + (12 23)3 36-0 33; e-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk) angefordert werden.

*Röntgenstrukturanalysen von **2b** und **2c***

2b: Zur vollständigen Charakterisierung der η^1-1-Pentelaallyl-Komplexe wurden Röntgenstrukturanalysen von **2b** und **2c** durchgeführt. Einkristalle von **2b** wurden aus einer *n*-Pentanlösung bei 0 °C gezüchtet. Es wurden dabei lange rote Nadeln erhalten. Zell-, Kristall- und Meßdaten werden in Tabelle 1, sowie ausgewählte Molekülparameter in der Legende von Abbildung 1 wiedergegeben. **2b** zeigt das Bild eines Komplexes mit einer „Klavierstuhl"-Konfiguration, wobei zwei Beine des Klavierstuhls von terminalen, nahezu linearen CO-Liganden [Fe–C(11)–O(1) = 175.0(5)°; Fe(1)–C(12)–O(2) = 175.4(3)°] gebildet wird. Der interessanteste Teil des Moleküls ist der η^1-1-Arsaallyl-Ligand, in dem das Arsenatom trigonal-pyramidal konfiguriert ist (Winkelsumme 317.4°). Das freie Elektronenpaar am Arsenatom weist dabei in Richtung auf den Ringliganden. Der Eisen–Arsen-Abstand [2.448(1) Å] ist ähnlich jenem in [(η^5-Cp)-(CO)$_2$Fe–As(Ph)–As(Ph)Fe(CO)$_2$(η^5-Cp)] [2.450(2) Å] [15]. Die As–Fe-Bindungslänge liegt zwischen jenen in **3** [2.257(2), 2.276(2), 2.359(2) Å] [16] und **4** [2.469(6) bzw. 2.472(5) Å] [17] und ist einer Einfachbindung zuzuordnen.



3 **4**

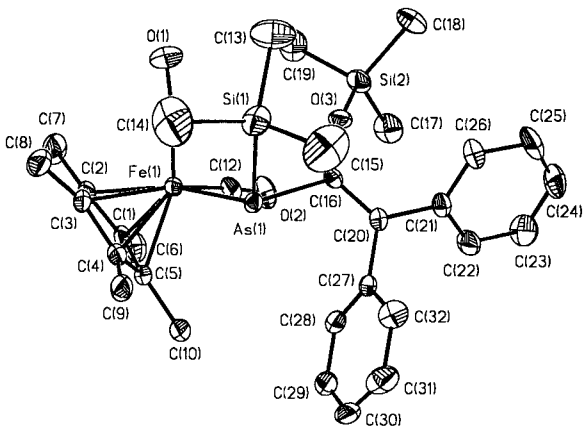


Abb. 1 Molekülstruktur von [(η^5-C$_5$Me$_5$)(CO)$_2$FeAs-(SiMe$_3$)$_2$C(OSiMe$_3$)=CPh$_2$] (**2b**) mit ausgewählten Bindungslängen/Å und Winkeln/°.

Fe–As 2.448(1), As–Si(1) 2.371(2), As–C(16) 1.985(3), O(3)–C(16) 1.375(4), C(16)–C(20) 1.343(4), C(20)–C(21) 1.500(4), C(20)–C(27) 1.490(4), Fe(1)–C(11) 1.742(4), Fe(1)–C(12) 1.751(4), O(1)–C(11) 1.151(4), O(2)–C(12) 1.149(4), Fe–As–Si(1) 113.22(4), Fe–As–C(16) 110.38(9), Si(1)–As–C(16) 93.82(10), As–Fe–C(11) 92.62(13), As–Fe–C(12) 85.93(11), C(11)–Fe–C(12) 97.92(17), As–C(16)–O(3) 117.3(2), Si(2)–O(3)–C(16) 139.5(2), O(3)–C(16)–C(20) 123.1(3), C(16)–C(20)–C(21) 124.9(3), C(16)–C(20)–C(27) 120.5(3), C(21)–C(20)–C(27) 114.6(3), Fe–C(11)–O(1) 175.0(3), Fe–C(12)–O(2) 175.4(3).

Das As-Atom ist ebenfalls über eine Einfachbindung von 1.985(3) Å mit dem trigonal-planaren Kohlenstoffatom C(16) der Alkeneinheit (Winkelsumme 359.4°) verknüpft. Die Bindung C(16)–O(3) ist mit 1.375(4) Å gegenüber dem Standardwert für eine C_{sp2}–O-Einfachbindung (ca. 1.41 Å) [18] leicht verkürzt und ähnlich jener in $[Cp(CO)_2Fe–As=C(OSiMe_3)tBu]$ (**5**) [1.356(3) Å] [13]. Demgegenüber ist der Atomabstand C(16)–C(20) [1.343(4) Å] als lokalisierte CC-Doppelbindung zu werten. Der Winkel am Sauerstoffatom O(3) [139.5(2)°] ist ähnlich wie in **5** [144.1(2)°] [13] stark aufgeweitet. Das Fe(1)–As(1)–C(16)–C(20)-Rückgrat des Moleküls **2b** zeigt einen Torsionswinkel von –123.8° und unterstreicht, daß das freie Elektronenpaar am As-Atom und das C=C-π-Bindungssystem einander ausweichen.

2c: Einkristalle der Verbindung wurden aus einer *n*-Pentanlösung bei 0 °C gezüchtet und dabei nach 72 h als orange-rote Nadeln erhalten. Zell-, Kristall- und Meßdaten werden in Tabelle 1, sowie ausgewählte Molekülparameter in der Legende von Abbildung 2 wiedergegeben. Die Molekülstruktur von **2c** im Kristall ähnelt weitgehend jener von **2b**. So sind die Atome Fe(1) und Sb(1) über eine Einfachbindung von 2.617(2) Å miteinander verknüpft. In **1c** wurden für diese Bindungslänge 2.6210(11) Å gemessen [14]. Eisen–Antimon-Einfachbindungen in niedervalenten Eisenverbindungen variieren im Bereich von 2.422(2)–2.719(1) Å [19–25]. Die Pyramidalisierung des Sb-Atoms (Winkelsumme 310.6°) ist stärker ausgeprägt als jene am Arsenatom in **2a** (Winkelsumme 317.4°). Das Pentelatom unterhält eine Einfachbindung zum Siliciumatom Si(1) [2.592(2) Å], die sehr ähnlich dem entsprechenden Wert in $Sb_2(SiMe_3)_4$ [2.594 Å] [26] ist und gegenüber den Sb–Si-Abständen in **1c** leicht aufgeweitet ist [2.5606(18) und 2.5684(17)] [14]. Die Einfachbindungslänge Sb(1)–C(16) von 2.203(2) Å korelliert gut mit den entsprechenden Abständen in $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2Ru–Sb(SiMe_3)\{C(O)tBu\}]$ [2.245(7) Å] und $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2Ru–Sb\{C(O)Ph\}_2]$ [2.236(7) und 2.267(6) Å] [14]. Diese Werte liegen deutlich über der Summe der Kovalenzradien von 2.16 Å für Sb (1.41 Å) und C (0.75 Å). Deutlich geringere Sb–C-Bindungslängen finden sich unter anderem in $[Fe(CO)_4SbPh_3]$ [2.122(3)–2.128(3) Å] [21] und $[Ru(CO)_4SbPh_3]$ [2.130(4)–2.135(4) Å] [27]. Die Bindungsparameter innerhalb des 2,2-Diphenyl-1-trimethylsiloxyvinyl-Bausteins in **2b** und **2c** sind innerhalb der dreifachen Standardabweichung gleich. Eine Ausnahme hiervon ist der Winkel Si(2)–O(3)–C(16) [132.79(16)°], der in **2b** [139.5(2)°] deutlich weniger gestaucht ist. Für den Torsionswinkel Fe(1)–Sb(1)–C(16)–C(17) werden 132.5° gemessen. Auch hier fällt auf, daß das freie Elektronenpaar am Pentelatom und das π-System der benachbarten C=C-Bindung einander ausweichen.

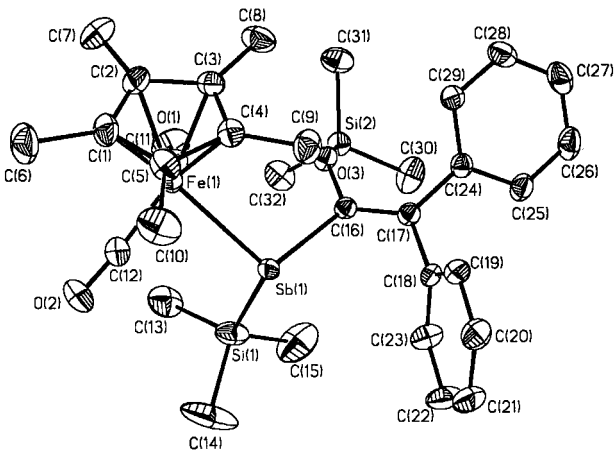


Abb. 2 Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2FeSb(SiMe_3)_2C(OSiMe_3)=CPh_2]$ (**2c**) mit ausgewählten Bindungslängen/Å und Winkeln/°.

Fe–Sb 2.617(2), Sb–Si(1) 2.592(2), O(3)–C(16) 1.376(3), C(16)–C(17) 1.353(3), C(17)–C(24) 1.492(3), C(17)–C(18) 1.494(3), Fe–C(11) 1.745(3), Fe–C(12) 1.744(3), O(1)–C(11) 1.149(3), O(2)–C(12) 1.162(3), Fe–Sb–Si(1) 106.55(5), Fe–Sb–C(16) 103.08(8), Si–Sb–C(16) 100.97(8), Sb–Fe–C(11) 91.25(10), Sb–Fe–C(12) 84.84(10), C(11)–Fe–C(12) 96.89(14), Sb–C(16)–O(3) 118.22(16), Si(2)–O(3)–C(16) 132.79(16), O(3)–C(16)–C(17) 121.9(2), C(16)–C(17)–C(18) 118.8(2), C(16)–C(17)–C(24) 125.0(2), C(18)–C(17)–C(24) 116.2(2), Fe–C(11)–O(1) 173.2(3), Fe–C(12)–O(2) 176.3(3)

Reaktivitätsuntersuchungen

Metallophosphane, -arsane und -stibane, die am Pentelatom durch Trimethylsilylgruppen und Alkenylsubstituenten funktionalisiert sind, stellen a priori interessante Ausgangsverbindungen für eine Reihe von chemischen Transformationen dar. Wie eingangs ausgeführt, sollte die Eliminierung von Hexamethyldisiloxan zu metallierten 1-Pentelaallenen oder deren Folgeprodukten führen. Darüber hinaus berichteten *Mathey* et al. über die erfolgreiche Umwandlung von η^1-Phosphaallyl-Komplexen der Metalle Fe, Mo und W in die entsprechenden η^3-Phosphaallyl-Komplexe [28]. Darüber hinaus bieten sich die reaktiven Pentel–Silicium-Bindungen für weitere Umsetzungen an.

Erste orientierende Untersuchungen zum thermischen wie photochemischen Verhalten von **2** wurden exemplarisch an **2a** durchgeführt und mittels $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektroskopie verfolgt. Sowohl die Thermolyse wie auch die Photolyse von toluolischen Lösungen von **2a** verlief dabei uneinheitlich und führte zu einem Gemisch mehrerer P-haltiger Spezies, die bislang weder aufgetrennt noch aufgeklärt werden konnten. Einziges identifizierbares Produkt war in allen Fällen der Zweikernkomplex $[(\eta^5\text{-}Cp^*)(CO)_2Fe]_2$. Im Massenspektrum von **2a** finden sich dagegen Hinweise auf ein Ion der Zusammensetzung $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)FeP=C=CPh_2]^+$ (m/e = 400, 7%).

3 Experimenteller Teil

Alle präparativen Arbeiten sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter N_2-Schutzgas in N_2-gesättigten, absolut wasserfreien Lösungsmitteln. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift erhalten: $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2FeP(SiMe_3)_2]$ (**1a**) [12], $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2FeAs(SiMe)_2]$ (**1b**) [13], $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2FeSb(SiMe_3)_2]$ (**1c**) [14], $Ph_2C{=}C{=}O$ [29].

IR-Spektren: Bruker FT-IR IFS 66 und Bruker FT-IR Vektor 22, Eichung jeweils über internen Laser. – ^{1}H-, ^{13}C-, ^{29}Si-, ^{31}P-NMR-Spektren: Bruker AM Avance DRX 500 und Bruker AC 100 F; intern. TMS-Standard (^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si); extern. 85% H_3PO_4-Standard (^{31}P). Massenspektren: V G Autospec Sektorfeldmassenspektrometer (Micromass) (EI-Mode: Beschleunigungsspannung 8 kV, Elektronenenergie 70 eV, Quelle 180–200 °C.

$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2FeP(SiMe_3)C(OSiMe_3){=}CPh_2]$ (2a): Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 5.32 g (12.5 mmol) $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2FeP(SiMe_3)_2]$ (**1a**) in 100 ml *n*-Pentan wird die Lösung von 2.43 g (12.5 mmol) Diphenylketen in 30 ml *n*-Pentan hinzugetropft. Hierbei hellt sich die anfangs rote Lösung langsam auf. Man erwärmt auf Raumtemperatur und rührt weitere 4 h. Lösungsmittel und flüchtige Komponenten werden im Vakuum entfernt. Man nimmt den roten öligen Rückstand in 30 ml *n*-Pentan auf, filtriert und engt auf ca 15 ml ein. Nach 3 d Kristallisation bei 0 °C wird rotes feinkristallines **2a** (6.87 g, 89%) erhalten.

$C_{32}H_{43}FeO_3PSi_2$ (618.7); C 62,07 (ber. 62.12); H 6.91 (7.01)%.

IR (KBr): ν(CO) 1985 vs, 1934 vs, $\delta(SiMe_3)$ 1260 s, 1249 s, $\rho(SiMe_3)$ 860 s, 841 vs cm^{-1}. – ^{1}H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.15$ [s, 9 H, $OSi(CH_3)_3$], 0.61 [d, $^3J(P,H) = 4.0$ Hz, $PSi(CH_3)_3$], 1.38 [s, 15 H, $C_5(CH_3)_5$], 6.95–7.44 (m, 10 H, Ph). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR (C_6D_6): $\delta = 2.3$ [s, $OSi(CH_3)_3$], 3.5 [d, $^2J(P,C) = 12.6$ Hz, $PSi(CH_3)_3$], 9.4 [s, $C_5(CH_3)_5$], 96.0 [s, $C_5(CH_3)_5$], 125.8 (s, Ph), 126.3 (s, Ph), 131.5 (s, Ph), 132.0 (s, Ph), 133.4 (d, $^2J(P,C) = 33.7$ Hz, C=CPh_2), 143.2 (d, $^3J_{PC} = 6.3$ Hz, *i*-Ph), 146.3 (d, $^3J(P,C) = 9.4$ Hz, *i*-Ph), 158.0 (d, $^1J(P,C) = 60.6$ Hz, P*C*=C) 219.2 (s, FeCO). – $^{29}Si\{^1H\}$-NMR (C_6D_6): $\delta = -9.8$ (d, $^1J(P,Si) = 53.2$ Hz, PSi), 14.0 (s, OSi). – $^{31}P\{^1H\}$-NMR (C_6D_6): $\delta = -54.5$ s.

MS (m/z): 618 (M^+, 12%), 519 (M^+–CO, 8%), 562 (M^+–2 CO, 5%), 489 (M^+–2 CO, –$SiMe_3$, 25%), 473 (M^+–2 CO, –$OSiMe_3$, 6%), 400 (M^+–2 CO, –$(Me_3Si)_2O$, 7%).

$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2FeAs(SiMe_3)C(OSiMe_3){=}CPh_2]$ (2b): Eine Lösung von 0.28 g (1.5 mmol) Diphenylketen in 20 ml *n*-Pentan wird bei 20 °C langsam zu einer Lösung vom 0.68 g (1.5 mmol) $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2FeAs(SiMe_3)_2]$ (**1b**) in 25 ml *n*-Pentan hinzugetropft. Es wird 4 h weitergerührt, wobei sich die rote Lösung langsam aufhellt. Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in 30 ml *n*-Pentan aufgenommen. Nach dem Filtrieren engt man bis zur beginnenden Kristallisation ein und lagert die Probe bei 0 °C. Nach 3 d werden 0.73 g (73%) **2b** in Form langer roter Nadeln erhalten.

$C_{32}H_{43}AsO_3PSi_2$ (662.6); C 57.86 (ber. 58.00); H 6.48 (6.54)%.

IR (KBr): ν(CO) 1980 vs, 1930 vs, $\delta(SiMe_3)$ 1260 s, 1250 s, $\rho(SiMe_3)$ 861 s, 843 vs cm^{-1}. – ^{1}H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.15$ [s, 9 H, $OSi(CH_3)_3$], 0.66 [s, 9 H, $AsSi(CH_3)_3$], 1.42 [s, 15 H, $C_5(CH_3)_5$], 6.96–7.44 (m, 10 H, Ph). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR (C_6D_6): $\delta = 2.1$ [s, $OSi(CH_3)_3$], 3.5 [s, $AsSi(CH_3)_3$], 9.5 [s, $C_5(CH_3)_5$], 95.1 [s, $C_5(CH_3)_5$], 126.1 (s, Ph), 126.3 (s, Ph), 131.5 (s, Ph), 132.1 (s, Ph), 133.7 (s, C=CPh_2), 142.8 (s, *i*-Ph), 146.3 (s, *i*-Ph), 156.4 (s, As*C*=C) 219.8 (s, FeCO), 219.9 (s, FeCO). – $^{29}Si\{^1H\}$-NMR (C_6D_6): $\delta = 7.3$ (s, AsSi), 15.4 (s, OSi).

MS (m/z): 662 (M^+, 12%), 634 (M^+–CO, 6%), 606 (M^+–2 CO, 11%).

$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2FeSb(SiMe_3)C(OSiMe_3){=}CPh_2]$ (2c): Zu einer auf –30 °C gekühlten Lösung von 0.40 g (0.71 mmol) $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2FeSb(SiMe_3)_2]$ (**1c**) in 30 ml *n*-Pentan tropft man eine Lösung von 0.14 g (0.7 mmol) Diphenylketen in 10 ml *n*-Pentan. Die Reaktionslösung wird allmählich auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend noch 1 h gerührt. Die tiefrote Lösung wird auf ca 15 ml eingeengt und 3 d bei –30 °C zur Kristallisation gelagert. Hierbei werden 0.35 g (70%) **2c** in Form orangeroter Nadeln gewonnen.

$C_{32}H_{43}SbO_3PSi_2$ (709.5); C 54.26 (ber. 54.18); H 6.18 (6.11)%.

IR (KBr): ν(CO) 1969 vs, 1917 vs, $\delta(SiMe_3)$ 1248 s, 1240 s, $\rho(SiMe_3)$ 849 s, 834 s cm^{-1}. – ^{1}H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.13$ [s, 9 H, $OSi(CH_3)_3$], 0.71 [s, 9 H, $SbSi(CH_3)_3$], 1.50 [s, 15 H, $C_5(CH_3)_5$], 7.06 (m, 6 H, Ph), 7.36 (m, 2 H, Ph), 7.43 (m, 2 H, Ph). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR (C_6D_6): $\delta = 1.6$ [s, $OSi(CH_3)_3$], 4.0 [s, $SbSi(CH_3)_3$], 9.9 [s, $C_5(CH_3)_5$], 94.6 [s, $C_5(CH_3)_5$], 126.4 (s, Ph), 126.6 (s, Ph), 131.6 (s, Ph), 132.2 (s, Ph), 138.9 (s, C=CPh_2), 141.8 (s, *i*-Ph), 146.6 (s, *i*-Ph), 147.1 (s, Sb*C*=C) 219.2 (s, FeCO), 219.4 (s, FeCO). – $^{29}Si\{^1H\}$-NMR (C_6D_6): $\delta = -4.2$ (s, SbSi), 16.2 (s, OSi).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der BASF-AG-Ludwigshafen und der DEGUSSA-AG-Hanau danken wir für großzügige Chemikalienspenden.

Literatur

[1] a) M. Regitz, O. J. Scherer (Hrsg.): *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**; b) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon: *Phosphorus: The Carbon Copy*, J. Wiley & Sons, Chichester, **1998**; c) L. Weber, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839; d) E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217.

[2] a) Übersichten: R. Appel, in Lit [1 a], S. 157; b) R. Appel, F. Knoll, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *33*, 259; c) L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6019.

[3] a) Übersichten: M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191; b) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484.

[4] a) R. Appel, P. Fölling, B. Josten, F. Knoch, M. Siray, V. Winkhaus, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *25*, 619; b) M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1809; c) R. Appel, V. Winkhaus, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2466; d) G. Märkl, H. Sejpka, S. Dietl, B. Nuber, M. Ziegler, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1003; e) O. I. Kolodiazhnyi, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4933, *Phosphorus Sulfur* **1983**, *18*, 39; *Zh. Obshch. Khim.* **1983**, *55*, 1226; f) C. Wentrup, H. Briehl, G. Becker, G. Uhl, H. J. Wessely, A. Maquestiau, R. Flammang, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7194; g) R. Appel, F. Fölling, W. Schuhn, F. Knoch, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1661; h) R. Appel, C. Porz, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2748; i) R. Appel, W. Paulen, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 785; j) M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 689; k) H. H. Karsch, H. U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 618; l) H. H. Karsch,

F. H. Köhler, H. U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3687.
[5] a) Übersicht: L. Weber, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 367; b) L. Weber, M. H. Scheffer, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 55; c) L. Weber, M. H. Scheffer, H.-G. Stammler, A. Stammler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1607; d) L. Weber, M. H. Scheffer, H.-G. Stammler, B. Neumann, W. W. Schoeller, A. Sundermann, K. K. Laali, *Organometallics* **1999**, *18*, 4216; e) H. Ramdane, H. Ranaivonjatovo, J. Escudie, N. Knouzi, *Organometallics* **1996**, *15*, 2683.
[6] H. Ranaivonjatovo, H. Ramdane, H. Gornitzka, J. Escudié, J. Satje, *Organometallics* **1998**, *17*, 1631.
[7] C. Jones, J. W. Steed, R. C. Thomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1541.
[8] P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 492.
[9] L. Weber, B. Torwiehe, G. Bassmann, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1996**, *15*, 128.
[10] B. Torwiehe, *Dissertation*, Univ. Bielefeld **1997**.
[11] L. Weber, S. Uthmann, B. Torwiehe, R. Kirchhoff, R. Boese, D. Bläser, *Organometallics* **1997**, *16*, 3188.
[12] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1193.
[13] L. Weber, G. Meine, R. Boese, D. Bungardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *549*, 73.
[14] L. Weber, C. A. Mast, M. H. Scheffer, H. Schumann, S. Uthmann, R. Boese, D. Bläser, H. G. Stammler, A. Stammler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 412.
[15] A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *Organometallics* **1982**, *1*, 1429.
[16] A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, 337.
[17] H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, U. Weber, L. Zsolnai, I. Jibril, O. Orama, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41 b*, 191.
[18] U. Schubert, H. Fischer, P. Hofmann, K. Weiss, K. H. Dötz, F. R. Kreissl: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim **1983**, S. 77.
[19] Trinh-Toan, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2654.
[20] F. W. B. Einstein, R. D. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1690.
[21] R. F. Bryan, W. C. Schmidt, jun., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2337.
[22] R. E. Cobbledick, F. W. B. Einstein, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B 34*, 1473.
[23] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, D. L. Bricker, D. H. Russell, *J. Am.Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8211.
[24] A. J. Ashe III, T. R. Diephouse, J. W. Kampf, S. M. Al-Taweel, *Organometallics* **1991**, *10*, 2068.
[25] T. Gröer, M. Scheer, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **2000**, 647.
[26] G. Becker, H. Freudenblum, C. Witthauer, *Z. Anorg. Chem. Allg. Chem.* **1982**, *492*, 37.
[27] E. J. Forbes, D. L. Jones, K. Paxton, T. A. Hamor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 879.
[28] a) F. Mercier, J. Fischer, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 357; b) F. Mercier, C. Hugel-Le Goff, F. Mathey, *Organometallics* **1988**, *7*, 955; c) C. Hugel-Le Goff, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 325.
[29] E. C. Taylor, A. McKillop, G. H. Hawks, *Org. Synth.* **1972**, *52*, 36.