

Organyleisen-Komplexe des Typs $\text{Cp}(\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{PPh}_2)\text{Fe}-\text{R}$

Herbert Lehmkuhl* und Gerlinde Mehler

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 1. Juni 1984

Die Darstellung der $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{bis}(\text{trioorganophosphan})\text{eisenhalogenide } 6-10$ für Me_3P , Me_2PhP , MePh_2P , $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2$ und $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2$ wird beschrieben. Anschließende Umsetzung mit Organomagnesiumhalogeniden RMgHal führt bei **9** (Ligand $\widehat{\text{L}}\text{L} = (\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2$) zu den Komplexen **13–19** des Typs $\text{Cp}(\widehat{\text{L}}\text{L})\text{Fe}-\text{R}$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et, Bu, *i*-Bu, Cyclopropyl, Vinyl, 2-Butenyl) und bei **10** ($\widehat{\text{L}}\text{L} = (\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2$) zu **21** ($\text{R} = \text{Bu}$). Bei $\beta\text{-H}$ -Atome enthaltendem R entstehen als Nebenprodukte die Hydrido-eisen-Komplexe **12** bzw. **20**, die sich mit $\text{R} = i\text{-Pr}$ oder *t*-Bu ausschließlich bilden. Thermolyse der Organoeisen-Komplexe **14–16** und **19** bzw. **21** zwischen 50 und 100°C führt ebenfalls zu **12** bzw. **20**. Beim (2-Butenyl)eisen-Komplex **19** ist die Fe- $\beta\text{-H}$ -Eliminierung reversibel.

Organyliron Complexes of the Type $\text{Cp}(\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{PPh}_2)\text{Fe}-\text{R}$

The preparation of the $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{bis}(\text{trioorganophosphane})\text{iron halide complexes } 6-10$ involving Me_3P , Me_2PhP , MePh_2P , $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2$, and $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2$ is described. Reaction with organomagnesium halides RMgHal leads in the case of **9** (Ligand $\widehat{\text{L}}\text{L} = (\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2$) to complexes **13–19** of the type $\text{Cp}(\widehat{\text{L}}\text{L})\text{Fe}-\text{R}$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et, Bu, *i*-Bu, cyclopropyl, vinyl, 2-butenyl) and in the case of **10** ($\widehat{\text{L}}\text{L} = (\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2$) to **21** ($\text{R} = \text{Bu}$). The hydridoiron complexes **12** and **20** are formed as side products in cases where the group R contains $\beta\text{-H}$ -atoms and are the sole product where $\text{R} = i\text{-Pr}$ or *t*-Bu. Thermolysis of the organoiron complexes **14–16** as well as **19** and **21** between 50 and 100°C also leads to **12** or **20**. The Fe- $\beta\text{-H}$ -elimination is reversible in the case of the (2-butenyl)iron complex **19**.

Prim. Alkylverbindungen des Rutheniums vom Typ I ($\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}-\text{R}$) erwiesen sich als gut zugänglich und verhältnismäßig thermostabil^{1,2}. Erst oberhalb ca. 60–80°C gehen sie nach Abdissoziation eines Phosphanliganden durch Metall- $\beta\text{-H}$ -Eliminierung in isolierbare $(\eta^2\text{-Alken})\text{rutheniumhydrid-Komplexe}$ des Typs II ($\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})(\eta^2\text{-alken})\text{Ru}-\text{H}$ über^{1,2}). Unter geeigneten Bedingungen lassen sich die Komplexe des Typs I auch in Alkyl $(\eta^2\text{-ethylen})\text{ruthenium-Verbindungen}$ des Typs III ($\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Ru}-\text{R}$)³ überführen. Dabei zeichnen sich Komplexe mit $\text{R} = \text{Vinyl}$ oder Phenyl durch besondere Reaktionsfähigkeit bezüglich der Insertion von Ethylen in die Ru-R-Bindung aus^{3,4}. Wir waren an einem Vergleich zwischen dem Verhalten der Rutheniumverbindungen und dem analoger Eisenkomplexe interessiert.

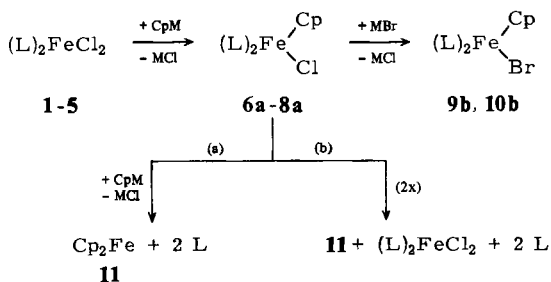
Im Gegensatz zu Verbindungen der Typen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{R}$ (IV)^{5–19} und $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{Fe}-\text{R}$ (V)^{18, 20–24} gibt es über Komplexe $\text{Cp}(\text{R}_3\text{P})_2\text{Fe}-\text{R}$ (Typ VI) mit $\beta\text{-H}$ -Atome enthaltenden Alkylgruppen unseres Wissens nur folgende Befunde: Sie entstehen bei der photoinduzierten Substitution von Verbindungen des Typs IV mit PMe_3 oder P(OMe)_3 und gehen durch Belichtung in die

entsprechenden Eisenhydridkomplexe $\text{Cp}(\text{R}_3\text{P})_2\text{Fe}-\text{H}$ und Ethylen im Falle von $\text{R} = \text{Et}$ über¹⁸⁾. Über die Thermolyse der Komplexe VI wie auch des $\text{Cp}[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{Fe}-\text{Et}$ ²²⁾ ist nichts bekannt. Verbindungen eines VI analogen Typs mit dem chelatisierenden Diphosphan-Liganden $\text{Ph}_2\text{PCH}_2-\text{CH}_2\text{PPh}_2$ sind nur für $\text{R} = \text{Cl}$ ²³⁾, Br ²³⁾, I ²²⁾, H ²⁴⁾ und Me ²⁴⁾ beschrieben.

Alkyl(η^5 -cyclopentadienyl)[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)]eisen und analoge Komplexe

Durch Umsetzung der Eisen(II)-chlorid-Komplexe **1–5** mit den Cyclopentadienylverbindungen des Li, Na, Ti ²⁴⁾ oder Chloromagnesiums werden die (η^5 -Cyclopentadienyl)eisen(II)-chloride **6a–10a** erhalten. Bei Einsatz der Bromomagnesium-Verbindung isoliert man als Folge nachträglichen Halogenaustausches die Bromide **9b** und **10b**, s. Schema 1. Als Nebenprodukt entsteht stets Ferrocen (**11**)²⁴⁾, und zwar in Mengen, die offenbar mit abnehmender Komplexierungstendenz des Phosphanliganden in **6–10** zunehmen. Ausgehend von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{FeCl}_2$ erhält man mit Cyclopentadienyllithium, -natrium oder -magnesiumbromid 65–70% **11**; eine **6–10** entsprechende Verbindung konnte nicht isoliert werden²⁵⁾. Die Bildung von **11** kann als Ursachen haben: 1. Ungenügende Selektivität beim Austausch von Halogen gegen den Cp-Rest für das erste und das zweite Halogenatom, s. Schema 1a, und bzw. oder 2. Disproportionierung der Komplexe **6–10** zu **1–5**, **11** und unkomplexiertem Phosphan, s. Schema 1b.

Schema 1

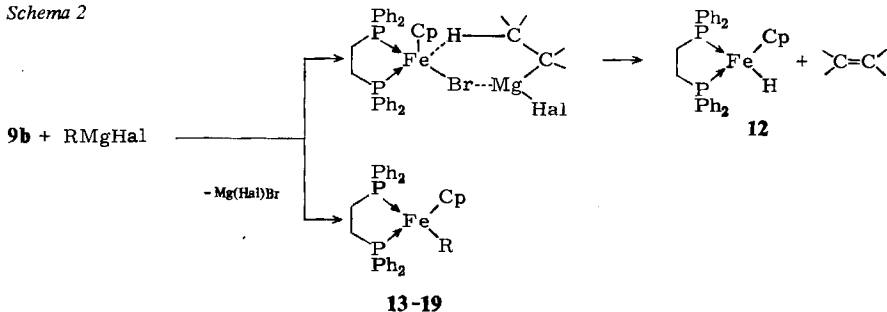


	L bzw. $\overset{\curvearrowright}{\text{L}} \text{L}$	M	Cp-Verb.	Ausb. [%]	11 Ausb. [%]
1	Me_3P	Li	6a	37	28
2	Me_2PhP	Li	7a	25	26
3	MePh_2P	Li	8a	31	51
4	$\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}_3$	MgBr	9b	43	24
5	$\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_4\text{PPh}_2$	MgBr	10b	37	64

Aus einer Probe von **10b** in CD_2Cl_2 fiel innerhalb 7 d ein dunkler Niederschlag aus. In der Lösung ließen sich **11** ($^1\text{H-NMR}$) und unkomplexiertes Phosphan ($^{31}\text{P-NMR}$) neben **10b** ($^1\text{H-}$ und $^{31}\text{P-NMR}$) nachweisen. Lösungen von **7a** waren dagegen auch nach mehrmonatigem Stehenlassen bei 20°C unverändert ($^1\text{H-}$ und $^{31}\text{P-NMR}$). Man muß daher annehmen, daß je nach Art des Phosphanliganden einer der beiden Reaktionswege zur Bildung von **11** oder beide nebeneinander beschritten werden.

Bei Alky ruthenium-Komplexen des Typs I steigt die thermische Stabilität der Alkyl-Ru-Bindung bei Ersatz von Ph_3P durch den chelatisierenden Liganden $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ beträchtlich an²⁾. Entsprechende Eisenverbindungen **14**–**19** konnten aus **9b** und den Organomagnesiumhalogeniden erhalten werden. Die in guten Ausbeuten entstehenden Rohprodukte sind allerdings durch den Hydridoisen-Komplex **12** verunreinigt, s. Schema 2, von dem **15**–**19** durch fraktionierende Kristallisation getrennt werden konnten. Lediglich bei **14** gelang diese Trennung nicht. Da die isolierten

Schema 2

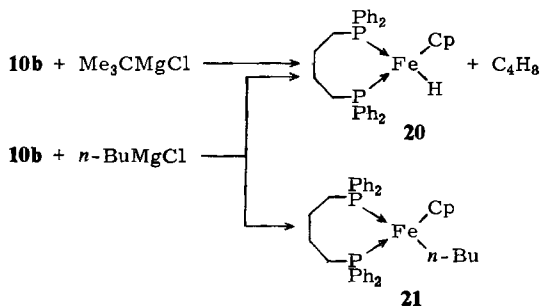


	R	R-Verb.: 12 ^{a)}		R	R-Verb.: 12 ^{a)}
13	CH_3	nur 13	17	Cyclopropyl	89 : 11 ^{b)}
14	CH_2CH_3	42 : 58	18	$\text{CH}=\text{CH}_2$	79 : 21 ^{c)}
15	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	93 : 7	19 ^{a)}	$\text{CH}_2\text{CH}=\overset{\text{(Z)}}{\text{CHCH}_3}$	80 : 20
16	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	65 : 35	19 ^{b)}	$\text{CH}_2\text{CH}=\overset{\text{(E)}}{\text{CHCH}_3}$	

^{a)} Reaktionstemp. -10 °C. -^{b)} 50 °C. -^{c)} 20 °C.

Organoeisen-Komplexe unter den Bedingungen ihrer Bildung stabil sind, muß angenommen werden, daß **12** unter Alkeneliminierung nicht aus **14**–**19**, sondern bei der Umsetzung von **9b** mit Organomagnesiumhalogenid durch direkte Übertragung eines H-Atoms vom an Mg gebundenen Organorest auf Fe entsteht, s. Schema 2. Das H-Atom stammt offenbar aus der β -Position der organischen Gruppe, da bei **13** die Bildung von **12** unterbleibt. Die Reaktion von **9b** mit *sec*- oder *tert*-Butylmagnesiumhalogenid führt ausschließlich zu **12**. **10b**, dessen Phosphan einen Chelat-Siebenring zu

Schema 3



Bei *n*-Bu: **21** : **20** = 87 : 13 (³¹P-NMR)

bilden vermag, verhält sich gegenüber *n*-Butyl- und *tert*-Butylmagnesiumhalogenid ähnlich. Mit der *n*-Alkylverbindung entstehen **21** und der Hydrido-eisen-Komplex **20** im Verhältnis 87:13. Die *tert*-Alkylverbindung bildet nur **20**, s. Schema 3.

Im thermischen Verhalten der Butyleisen-Komplexe **21** und **15** macht sich jedoch die Größe des Chelatringes bemerkbar. **21** spaltet bereits ab 50 °C ein Gemisch von 1- und 2-Buten²⁶⁾ ab und bildet **20** neben mehreren phosphorhaltigen, nicht identifizierten Produkten. **15** ist bis 98 °C stabil. Oberhalb dieser Temperatur entsteht unter Butenabspaltung nur **12**, s. Tab. 1.

Tab. 1. Thermolyse der Komplexe **12**, **15**–**21**

Verb.	Beginn der Thermolyse ^{a)} [°C]	Produkte	Reaktionsenthalpie ΔH [kcal mol ⁻¹]
19	54	12 , Butadien ^{b)}	11.0 ^{c)}
16	92	12 , Isobuten ^{b)}	-7.1 ^{c)}
15	98	12 , 1- und 2-Buten ^{b)}	-8.3
21	50	20 , 1- und 2-Buten ^{b)} , weitere Produkte ^{d)}	-4.9
17	ca. 160	Phosphan (nicht kompl.) ^{e)}	n. best.
18	ca. 160	Phosphan (nicht kompl.) ^{e)}	n. best.
12	>200		
20	ca. 200	Phosphan (nicht kompl.) ^{e)}	n. best.

a) Durch nicht-isotherme Calorimetrie bestimmt (DSC-Methode). Aufheizgeschwindigkeit: 0.3 °C min⁻¹²⁷⁾. – b) Durch ¹H-NMR bestimmt. – c) DSC-Methode. – d) Nicht identifiziert. – e) Durch ³¹P-NMR bestimmt.

Mit dem Liganden Ph₂PCH₂PPh₂, der einen Chelat-Vierring bilden könnte, gelang uns weder die Isolierung des entsprechenden CpFeCl- noch des CpFe-R-Komplexes.

Reversibilität der β -H-Eliminierung beim Crotyl-eisen-Komplex **19**

19 entsteht als Gemisch der *Z,E*-Isomeren **a** und **b**. Das im Rohprodukt durch ³¹P-NMR bestimmte Verhältnis von 62:38 für **a**:**b** spiegelt das Isomeren-Verhältnis im eingesetzten Crotylmagnesiumhalogenid (*Z:E* = 60:40)²⁸⁾ wider. Bei längerem Stehenlassen bei 20 °C beobachtet man die Isomerisierung von **19a** in **b** und die Bildung von **12** und Butadien (¹H- und ³¹P-NMR). Verfolgt man die Thermolyse von **19** mittels nicht-isothermer Calorimetrie (DSC-Methode)²⁷⁾, so erhält man zwischen 54 und 66 °C einen schwach exothermen, zwischen 66 und 101 °C dagegen endothermen Reaktionsverlauf. Die Enthalpie der Gesamtreaktion beträgt 11 kcal mol⁻¹, s. Tab. 1, während die Enthalpien für den Zerfall von **15**, **16** und **21** negativ waren.

Demnach sollte bei **19**, anders als bei **15**, **16** oder **21**, die Synthese des Organyleisen-Komplexes aus **12** und Alken thermodynamisch möglich sein, s. Schema 4. Tatsächlich konnte bei 60 °C aus **12** und Butadien²⁹⁾ in einer allerdings sehr langsamen Reaktion innerhalb von 19 d eine Mischung von **12**, **19a** und **b** im Verhältnis 55:14:31 erhalten werden, s. Tab. 2, 2. Versuch. Das Isomerenverhältnis **19a**:**b** ist von dem bei der Darstellung aus **9b** und Crotylmagnesiumhalogenid erhaltenen deutlich verschieden und entspricht in etwa der Gleichgewichtseinstellung, die wir ausgehend von **19** und in Gegenwart überschüssigen Butadiens bei 60 °C exakter zu 1:1.7 bestimmen konnten, s. Tab. 2, 3. Versuch.

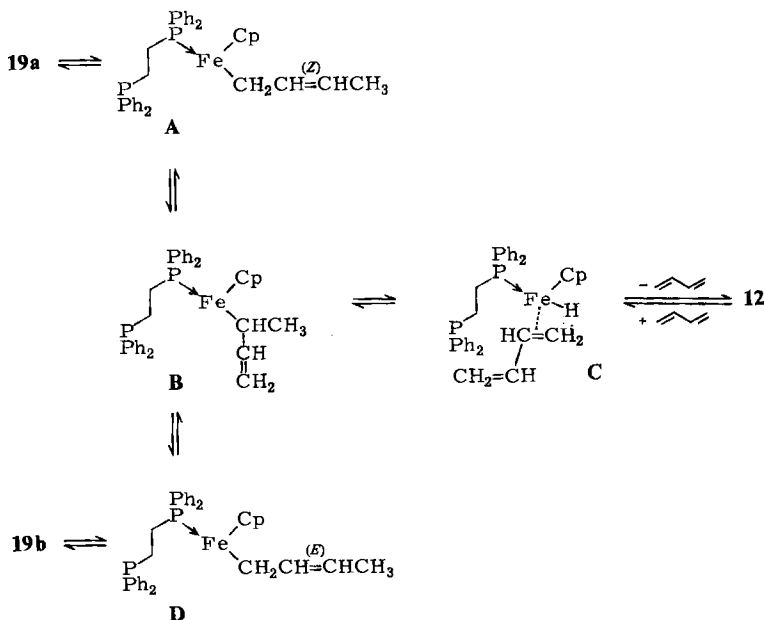
Tab. 2. Nachweis der Reversibilität der Reaktion nach Schema 4 und der Umlagerung $\mathbf{19a} \rightleftharpoons \mathbf{19b}$

Zeit	Produktverhältnis (^{31}P -NMR) $\mathbf{12} : \mathbf{19a} : \mathbf{19b}$	Zeit	Produktverhältnis (^{31}P -NMR) $\mathbf{12} : \mathbf{19a} : \mathbf{19b}$
1. Versuch		2. Versuch ^{c)}	
0 h	7:57 : 36 ^{a)}	0 d	100: 0 : 0
1 h ^{b)}	45:28 : 27	1 d	88: 4 : 8
2 h ^{b)}	59:28 : 27	4 d	79: 7 : 14
3 h ^{b)}	93: 3 : 4	11 d	71: 9 : 20
		19 d	55:14 : 31
3. Versuch ^{d)}			
0 h	0:71 : 29		
1 h	0:62 : 38		
2 h	0:47 : 53		
24 h	0:38 : 62		

^{a)} Probe in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ nach 15 Monaten bei 20°C : 95:1:4. – ^{b)} Probe in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei 55°C gehalten. – ^{c)} 0.84 mmol $\mathbf{12}$ und 33 mmol Butadien in 80 ml Toluol bei 60°C gehalten. – ^{d)} 0.13 mmol $\mathbf{19}$ und 33 mmol Butadien bei 60°C gehalten.

Für die Isomerisierung $\mathbf{19a} \rightleftharpoons \mathbf{b}$ nehmen wir eine primäre Dissoziation in die koordinativ ungesättigten Spezies **A** und **D** an, die miteinander über das durch 1,3-Metallwanderung gebildete, jedoch thermodynamisch instabilere **B** im Gleichgewicht stehen, s. Schema 4 und vgl. auch Lit.^{30,31}. Fe- β -H-Eliminierung in **B** würde **C** ergeben, aus dem durch Verdrängung des Butadiens durch das zweite P-Atom des Phosphanliganden $\mathbf{12}$ entstehen würde. In umgekehrter Reaktionsfolge kann entsprechend Schema 4 $\mathbf{19}$ aus $\mathbf{12}$ und Butadien gebildet werden.

Schema 4



Den Verlauf der nicht-isothermen Calorimetrie deuten wir so, daß die exotherme Isomerisierung **19a** \rightleftharpoons **b** von der endothermen Butadienabspaltung überlagert wird.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Argon als Schutzgas in ausgeheizten Apparaturen ausgeführt. Ether, Pentan, Tetrahydrofuran (THF) und Toluol wurden nach Vortrocknen über CaCl_2 und anschließend Natrium in Destillationsapparaturen mit Kreislauf des Lösungsmittels über einer Kalium-Natrium-Legierung getrocknet. Die für NMR-Untersuchungen benötigten Lösungsmittel [D_6]Benzol, [D_8]THF und [D_8]Toluol wurden über Natriumtetraäthylaluminat getrocknet. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim. – NMR-Untersuchungen: Bruker WP-80-FT (^1H - und ^{31}P -NMR), Bruker WH-400-FT (^1H -NMR).

Die Eisen(II)-chlorid-Komplexe **1**–**5** mit verschiedenen Phosphanen wurden analog Lit.³²⁾ aus elektrochemisch gewonnenen Addukten von FeCl_2 an Ethanol bzw. THF hergestellt. Elementaranalysen und Ausbeuten enthält Tab. 3.

Tab. 3. Ausbeuten und Elementaranalysen der Komplexe **1**–**10a**)

Nr.	Ausb. [%]	Summenformel (Molmasse)	Analysen					
			C	H	Cl bzw. Br	Fe	P	
1	70	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{FeP}_2$ (278.9)	Ber.	25.84	6.51	25.42	20.02	22.21
			Gef.	25.78	6.54	25.67	19.89	22.39
2	86	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{FeP}_2$ (403.1)	Ber.			17.59	13.86	15.37
			Gef.			17.74	13.86	15.48
3	88	$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{FeP}_2$ (527.2)	Ber.			13.45	10.59	11.75
			Gef.			13.42	10.51	11.60
5	96	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{FeP}_2$ (553.3)	Ber.	60.79	5.10	12.82	10.10	11.20
			Gef.	60.75	5.18	12.69	10.16	11.08
6a	37	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{ClFeP}_2$ (308.6)	Ber.	42.82	7.51	11.49	18.10	20.08
			Gef.	42.50	7.70	11.63	18.26	20.10
7a	25	$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{ClFeP}_2$ (432.7)	Ber.	58.29	6.29	8.19	12.91	14.32
			Gef.	58.05	6.35	8.05	12.72	13.97
8a	31	$\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{ClFeP}_2$ (556.9)	Ber.	66.87	5.61	6.37	10.03	11.13
			Gef.	66.89	5.37	6.56	9.92	11.05
9b	43	$\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{BrFeP}_2$ (599.3)	Ber.	62.13	4.88	13.34	9.32	10.29
			Gef.	62.43	4.76	13.24	9.46	10.38
10b	37	$\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{BrFeP}_2$ (627.3)	Ber.	63.18	5.30	12.74	8.90	9.87
			Gef.	63.17	5.26	12.70	8.90	9.90

a) **4**: s. Lit.³²⁾.

Chloro(η^5 -cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)eisen (6a): Zu 5.00 g (18.3 mmol) **1** in 80 ml THF wurden bei 20°C innerhalb 1 h 1.34 g (18.3 mmol) CpLi in 30 ml THF getropft. Nach Abziehen des THF i. Vak. nahm man den Rückstand in 200 ml Pentan auf und filtrierte. Aus Filtrat und THF-Destillat wurden bei der Sublimation 0.48 g (2.5 mmol; 28%) **11** erhalten. Der abfiltrierte Feststoff wurde in 200 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach Filtration (LiCl) fällte man **6a** durch Zugabe von 150 ml Pentan als ockergelben Feststoff aus. Diese Operation wurde nochmals wiederholt. Ausb. 2.10 g (6.80 mmol; 37%) **6a**.

Chloro(η^5 -cyclopentadienyl)bis(dimethylphenylphosphan)eisen (**7a**): Analog wie bei **6a** wurden aus 4.00 g (10.0 mmol) **2** und 0.72 g (10.0 mmol) CpLi 0.24 g (1.29 mmol; 26%) **11** und 1.10 g (2.53 mmol; 25%) **7a** erhalten.

Chloro(η^5 -cyclopentadienyl)bis(methyldiphenylphosphan)eisen (**8a**): Zu 8.06 g (15.3 mmol) **3** in 100 ml THF wurden bei -10°C 1.10 g (15.3 mmol) CpLi in 50 ml THF innerhalb 2.5 h getropft. Nach 36 h zog man i. Vak. bei -10°C THF ab, nahm den Rückstand in 150 ml Toluol auf, filtrierte, versetzte das Filtrat mit 150 ml Pentan und filtrierte erneut. Vom Filtrat wurden die Lösungsmittel i. Vak. bei 20°C abgezogen. Den Rückstand versetzte man mit 300 ml Toluol/Pentan (1 : 1), filtrierte und hielt das Filtrat 9 d bei -20°C . Die violetten Kristalle von **8a** trennte man bei dieser Temperatur von der Mutterlauge und erhielt 0.40 g (0.72 mmol; 4.7%). Aus der Mutterlauge konnten nach Abziehen des Lösungsmittels und Waschen des Rückstandes mit 100 ml Pentan durch Filtration und Trocknen weitere 2.20 g (3.95 mmol; 25.8%) **8a** erhalten werden.

Bromo(η^5 -cyclopentadienyl)[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)]eisen (**9b**): Zu 5.00 g (9.5 mmol) **4** in 20 ml THF wurden bei 20°C innerhalb 2 h 9.5 mmol CpMgBr in 20 ml THF getropft. Nach 24 h zog man THF i. Vak. ab, extrahierte den Rückstand in mehreren Portionen bei 50°C mit insgesamt 400 ml Toluol, versetzte die dunkelrote Lösung mit 100 ml Pentan, filtrierte und hielt das Filtrat 10 d bei -20°C . Nach Abtrennen der Mutterlauge wurden 2.43 g (4.06 mmol; 43%) dunkelrotes, kristallines **9b** erhalten.

Bromo[1,4-butandiylbis(diphenylphosphan)](η^5 -cyclopentadienyl)eisen (**10b**): Zu 5.90 g (10.7 mmol) **5** in 50 ml THF wurden bei -40°C 10.7 mmol CpMgBr in 50 ml THF getropft. Von der violetten Suspension wurde bei 20°C i. Vak. THF abgezogen, der Rückstand portionsweise bei 40°C mit insgesamt 500 ml Toluol extrahiert und filtrierte. Das Filtrat wurde weitgehend eingengt. Den Rückstand löste man in 200 ml Toluol, versetzte mit 100 ml Pentan und filtrierte. Das Filtrat wurde mehrere Tage bei -20°C gehalten. Nach Abtrennen der Mutterlauge blieben 2.51 g (4.00 mmol; 37%) **10b** als violette Kristalle. – Die Elementaranalysen der Komplexe **1** – **10** enthält Tab. 3.

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)]hydrido-eisen (**12**): Zu 2.00 g (3.34 mmol) **9b** in 150 ml Toluol wurden bei -10°C 12.8 ml Etherlösung von 20 mmol *sec*-Butylmagnesiumchlorid getropft. Nach 24 h wurden bei -10°C i. Vak. die Lösungsmittel abgezogen. Den Rückstand nahm man in 150 ml Toluol auf, trennte Magnesiumhalogenid durch Filtration ab, engte das Filtrat auf 20 ml ein und versetzte es mit 200 ml Pentan. Nach erneuter Filtration hielt man das Filtrat mehrere Tage bei -20°C . Die orangefelben Kristalle von **12** wurden von der Mutterlauge getrennt. Ausb. 0.85 g (1.63 mmol; 49%).

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)]methyleisen (**13**): Den Ansatz aus 4.67 g (7.8 mmol) **9b** in 180 ml Toluol und 39.0 mmol Methylmagnesiumbromid in 16.3 ml THF arbeitete man, ähnlich wie bei **12** beschrieben, auf, engte jedoch das rote Filtrat bis zur Trockne ein, extrahierte den Feststoff mit 70 ml Pentan und erhielt aus dem Extrakt nach längerem Stehenlassen bei -20°C 1.41 g (2.64 mmol; 34%) **13** als rote Kristalle.

n-Butyl(η^5 -cyclopentadienyl)[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)]eisen (**15**): Zu 14.2 ml Etherlösung von 25.97 mmol Butylmagnesiumchlorid wurden bei -80°C 2.59 g (4.33 mmol) **9b** in 150 ml Toluol gegeben. Man hielt anschließend 24 h bei -10°C , dabei erfolgte Farbumschlag von Violett nach Rot. Nach Abziehen der Lösungsmittel bei -10°C i. Vak. wurde der Rückstand in 300 ml Toluol aufgenommen, filtrierte, zur Trockne eingengt und nach Lösen in 30 ml Pentan bei -20°C gehalten. Die ausgefallenen Kristalle wurden nochmals auf gleiche Weise aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 0.95 g (1.64 mmol; 38%) **15** als rote Kristalle.

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2-ethandiybis(diphenylphosphan)]isobutyleisen (**16**): Es wurde wie bei **15** verfahren. Aus 2,04 g (3.40 mmol) **9b** und 9.8 ml Etherlösung von 20.0 mmol Isobutylmagnesiumbromid wurden 0.30 g (0.52 mmol; 15%) **16** als dunkelrote Kristalle erhalten.

(η^5 -Cyclopentadienyl)cyclopropyl[1,2-ethandiybis(diphenylphosphan)]eisen (**17**): Zu einer Lösung von 2.65 g (4.42 mmol) **9b** in 200 ml Toluol wurden 24 ml THF-Lösung von 19.7 mmol Cyclopropylmagnesiumchlorid gegeben und die Mischung **16** h bei 50°C gehalten. Anschließend zog man die Lösungsmittel i. Vak. ab, extrahierte den Rückstand mit siedendem Pentan, destillierte das Pentan ab, löste den Rückstand in 10 ml Toluol, gab 40 ml Pentan zu, filtrierte und hielt das Filtrat mehrere Tage bei -20°C. Die dunkelroten Kristalle wurden von der Mutterlauge getrennt; Ausb. 0.92 g (1.64 mmol; 37%) **17**.

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2-ethandiybis(diphenylphosphan)]vinyleisen (**18**): Zu 1.91 g (3.18 mmol) **9b** in 150 ml Toluol wurden 14.0 ml THF-Lösung von 20.0 mmol Vinylmagnesiumchlorid getropft und 24 h bei 20°C gehalten. Dann zog man i. Vak. die Lösungsmittel ab, nahm den Rückstand in 300 ml Toluol auf, filtrierte, engte das Filtrat auf ca. 10 ml ein, versetzte mit 20 ml Pentan, filtrierte und hielt das Filtrat ca. 14 d bei -20°C. Die orangeroten Kristalle wurden von der Mutterlauge getrennt; Ausb. 0.55 g (1.01 mmol; 32%) **18**.

Tab. 4. NMR-Chemische Verschiebungen der Komplexe **6** – **19**³³⁾

Nr.	δ (³¹ P) ^{a)}	δ (¹ H) Organylrest				
		Cp	1-H	2-H	3-H	4-H
6a	25.3 ^{b)}	3.59 ^{c)}				
7a	31.2 ^{b)}	3.85 ^{c)}				
8a	51.0 ^{b)}	3.68 ^{c)}				
9b	97.5	4.10 (t) ^{d, e)}				
10b	58.0	3.77 (m) ^{d)}				
12	111.2	4.12 (m) ^{f)}	- 16.11 (t) ^{g)}			
13	111.1	4.12 (m) ^{d)}	- 0.78 (t) ^{h)}			
14	109.7	4.20 (t) ^{f)}	0.01 (m)	0.61		
15	110.1	4.18 (m) ^{f)}	- 0.17 (m)	0.7 ⁱ⁾	0.96 (m)	0.67 (t)
16	109.3	4.26 (m) ^{d)}	- 0.17 (m)	1.8	0.71 (d)	
17	109.0	4.00 (t) ^{d, k)}	- 1.98 ^{l)}	- 0.28 (m) 0.27 (m)		
18	110.8	4.18 (m) ^{f)}	6.91 (m) ^{m)}	4.90 (cis zu 1-H) 5.98 (trans zu 1-H)		
19a	109.5	4.13 (m) ^{f)}	0.38 (dd) ⁿ⁾	4.81 (m) ^{o)}	4.94 (m) ^{p)}	1.54 (d)
19b	108.6	4.12 (m) ^{f)}	0.62 (dd) ^{q)}	4.71 (m) ^{r)}	4.78 (m) ^{s)}	1.45 (d)

a) 32.4 MHz ([D₈]Toluol, 85proz. H₃PO₄ (extern) δ = 0); nicht komplexierte Phosphane: δ = -62.4 (Me₃P), -47.2 (PhMe₂P), -27.7 (Ph₂MeP), -13.5 (Ph₂P[CH₂]₂PPh₂), -16.8 (Ph₂P[CH₂]₄PPh₂). - b) CD₂Cl₂. - c) 80 MHz (CD₂Cl₂ (δ = 5.32), 308 K). - d) 80 MHz ([D₈]Toluol (δ = 2.08), 308 K). - e) ²J_{P,H} = 71.6 Hz. - f) ³J_{P,H} = 1.2 Hz. - g) 400 MHz ([D₈]Toluol (δ = 2.08, 300 K). - h) ²J_{P,H} = 71.6 Hz. - i) ³J_{P,H} = 6.7 Hz. - j) Durch 4-H verdeckt. - k) ³J_{P,H} = 1.4 Hz. - l) ³J_{1-H,2-H} = 6.5, ³J_{1-H,2-H'} = 9 Hz. - m) ³J_{1-H,2-H(cis)} = 11.0, ³J_{1-H,2-H(trans)} = 18.1, ³J_{P,1-H} = 5.6, ⁴J_{P,2-H(cis)} = 4.3, ⁴J_{P,2-H(trans)} = 1.9 Hz. - n) ³J_{1-H,2-H} = 8.7, ³J_{P,1-H} = 7.9 Hz. - o) ³J_{2-H,3-H} = 10.5 Hz. - p) ³J_{3-H,4-H} = 6.6 Hz. - q) ³J_{1-H,2-H} = 7.6, ³J_{P,1-H} = 7.3 Hz. - r) ³J_{2-H,3-H} = 14.7 Hz. - s) ³J_{3-H,4-H} = 5.2 Hz.

(η^1 -2-Butenyl)(η^5 -cyclopentadienyl)[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)]eisen (**19**): 6.35 g (12.1 mmol) **4** und 0.87 g (12.1 mmol) CpLi wurden in 200 ml THF 24 h bei 20°C gehalten. Nach Abziehen des THF i. Vak. nahm man den Rückstand in 200 ml Toluol auf, versetzte die Suspension bei -40°C mit 50 ml THF-Lösung von 50.5 mmol Crotylmagnesiumchlorid und hielt die Reaktionsmischung 24 h bei 20°C. Anschließend wurden die Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 250 ml Toluol/Pentan (1:1.5) aufgenommen und filtriert. Das Filtrat engte man i. Vak. zur Trockne ein, nahm den Rückstand in 150 ml Toluol/Pentan (1:2) auf, filtrierte und engte das Filtrat erneut zur Trockne ein. Der Rückstand wurde portionsweise mit insgesamt 600 ml Pentan extrahiert und filtriert. Einengen des Filtrats auf 100 ml und Zugabe von 20 ml Toluol ergab 0.25 g (0.44 mmol) **19** als hellroten Feststoff, der abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat konnten nach 10 d bei -20°C weitere 3.15 g (5.49 mmol) **19** erhalten werden; Ausb. 46%.

^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **12**–**19** enthält Tab. 4, Elementaranalysen Tab. 5.

Tab. 5. Elementaranalysen der Komplexe **12**–**19**

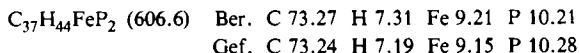
Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analysen				
		C	H	Fe	P	
12	$\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{FeP}_2$ (520.4)	Ber.	71.55	5.81	10.73	11.91
		Gef.	71.64	5.82	10.79	11.89
13	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{FeP}_2$ (534.4)	Ber.	71.92	6.04	10.45	11.59
		Gef.	72.01	6.18	10.37	11.46
14 ³⁴⁾	$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{FeP}_2$ (548.4)	Ber.	72.27	6.25	10.18	11.30
		Gef.	72.18	6.18	10.08	11.41
15	$\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{FeP}_2$ (576.5)	Ber.	72.92	6.64	9.69	10.75
		Gef.	72.94	6.53	9.79	10.95
16	$\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{FeP}_2$	Gef.	73.01	6.54	9.78	10.95
17	$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{FeP}_2$ (560.5)	Ber.	72.87	6.12	9.97	11.05
		Gef.	73.10	6.26	9.71	10.86
18	$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{FeP}_2$ (546.4)	Ber.	72.54	6.27	10.22	11.34
		Gef.	72.33	6.26	10.32	11.54
19	$\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{FeP}_2$ (574.5)	Ber.	73.18	6.32	9.72	10.78
		Gef.	73.26	6.43	9.56	10.75

[1,4-Butandiylbis(diphenylphosphan)](η^5 -cyclopentadienyl)hydridoisen (**20**): 1.96 g (3.12 mmol) **10b** in 250 ml Toluol und 20.0 mmol *tert*-Butylmagnesiumchlorid in 14.9 ml Ether wurden 17 h bei -10°C gehalten. Anschließend zog man bei 20°C i. Vak. die Lösungsmittel ab, nahm den Rückstand in 300 ml Toluol auf und filtrierte. Das Filtrat versetzte man mit 200 ml Pentan, filtrierte und engte das Filtrat i. Vak. zur Trockne ein. Der Rückstand wurde mit siedendem Pentan extrahiert, der nach Abkühlen ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und aus Ether umkristallisiert; Ausb. 0.80 g (1.46 mmol; 47%) **20** als gelbe Kristalle. - ^1H -NMR³³⁾ (80 MHz, $[\text{D}_8]$ Toluol ($\delta = 2.08$), 308 K): $\delta = 3.72$ (Cp, t, $^3J_{\text{P,H}} = 1$ Hz), -14.79 (Fe-H, t, $^2J_{\text{P,H}} = 69.5$ Hz). - ^{31}P -NMR³³⁾ (32.4 MHz, $[\text{D}_8]$ Toluol, 308 K): $\delta = 83.9$.

$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{FeP}_2$ (548.4) Ber. C 72.27 H 6.25 Fe 10.18 P 11.30
Gef. C 72.17 H 6.15 Fe 10.31 P 11.10

[1,4-Butandiylbis(diphenylphosphan)]*n*-butyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen (**21**): 2.07 g (3.30 mmol) **10b** in 300 ml Toluol und 14.1 ml Etherlösung von 20.0 mmol Butylmagnesiumchlorid wurden 20 h bei -10°C gehalten. Nach Abziehen der Lösungsmittel bei 20°C i. Vak. wurde der

Rückstand in 250 ml Toluol gelöst, filtriert und das Filtrat i. Vak. auf 80 ml eingengt. Nach Zugabe von 200 ml Pentan filtrierte man, engte das Filtrat zur Trockne ein und extrahierte den Rückstand mit siedendem Pentan. Den nach Abkühlen ausgefallenen Niederschlag trennte man durch Filtrieren ab, löste in 20 ml Toluol und hielt die Lösung nach Zugabe von 50 ml Pentan 10 d bei -20°C . Die ausgefallenen roten Kristalle wurden von der Mutterlauge getrennt; Ausb. 0.55 g (0.91 mmol; 28%) **21**. – ^{31}P -NMR³³⁾ (32.4 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 308 K): $\delta = 72.3$.



(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)]ethyleisen (**14**)³⁴⁾: Zu 3.22 g (9.87 mmol) Cp(1,5-cyclooctadien)-FeLi(1,2-Dimethoxyethan)³⁵⁾ wurden bei -40°C 100 ml THF-Lösung von 1.07 g (9.87 mmol) Ethylbromid und 3.93 g (9.87 mmol) $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2$ gegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich sofort dunkelrot. Nach 24 h wurde eine Probe i. Vak. trockengezogen. Laut ^{31}P -NMR waren 96% **14** und 4% **9b** enthalten. Von der Gesamtmenge wurde THF i. Vak. abgezogen. Den Rückstand nahm man in 150 ml Toluol auf, filtrierte, zog vom Filtrat das Lösungsmittel ab und löste den Rückstand in 30 ml Toluol. Durch Zugabe von 100 ml Pentan konnten 3.20 g **14** als roter Feststoff ausgefällt werden. Die Mutterlauge hielt man 5 d bei -20°C und filtrierte nochmals 0.63 g **14** ab; Ausb. 3.83 g (7.0 mmol; 71%). – Elementaranalyse s. Tab. 5, ^{31}P -NMR-Werte s. Tab. 4.

- 1) H. Lehmkuhl, J. Grundke, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **217**, C5 (1981).
- 2) H. Lehmkuhl, J. Grundke und R. Mynott, *Chem. Ber.* **116**, 159 (1983).
- 3) H. Lehmkuhl, J. Grundke, G. Schroth und R. Benn, *Z. Naturforsch.*, Teil B **39**, 1050 (1984).
- 4) H. Lehmkuhl, J. Grundke und R. Mynott, *Chem. Ber.* **116**, 176 (1983).
- 5) T. S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 104 (1956).
- 6) M. L. H. Green und P. L. I. Nagy, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1310 (1962); *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 74; *J. Organomet. Chem.* **1**, 58 (1963).
- 7) W. P. Giering und M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **25**, C71 (1970).
- 8) M. L. H. Green und M. J. Smith, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3220.
- 9) M. Green und D. J. Westlake, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 367.
- 10) J. J. Alexander und A. Wojcicki, *Inorg. Chim. Acta* **5**, 655 (1971).
- 11) S. R. Su und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **14**, 89 (1975).
- 12) P. Lennon, M. Madhavarao und M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **108**, 93 (1976).
- 13) S. M. Florio und K. M. Nicholas, *J. Organomet. Chem.* **112**, C17 (1976).
- 14) H. G. Alt, M. Herberhold, M. D. Rausch und B. H. Edwards, *Z. Naturforsch.*, Teil B **34**, 1070 (1979).
- 15) W. Gerhartz, G. Ellerhorst, P. Dahler und P. Eilbracht, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1296.
- 16) A. Bury, M. D. Johnson und M. J. Stewart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 622.
- 17) T. Bodnar, S. J. Lacroce und A. R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3292 (1980).
- 18) H. G. Alt, M. E. Eichner, B. M. Janssen und U. Thewalt, *Z. Naturforsch.*, Teil B **37**, 1109 (1982).
- 19) R. J. Kazlauskas und M. S. Wrighton, *Organometallics* **1**, 602 (1982).
- 20) S. R. Su und A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.* **27**, 231 (1971); *Inorg. Chem.* **14**, 89 (1975).
- 21) D. L. Reger und E. C. Culbertson, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **6(1)**, 1 (1976); *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2789 (1976); *Inorg. Chem.* **16**, 3104 (1977).
- 22) M. L. H. Green und R. N. Whiteley, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1943.
- 23) R. B. King, L. W. Houk und K. H. Pannell, *Inorg. Chem.* **8**, 1042 (1969).
- 24) M. J. Mays und P. L. Sears, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1873. Die Autoren erwähnen die Bildung von **11** bei der Umsetzung von **4** mit CpTi.
- 25) E. Pfeiffer und K. Vrieze, *Transition Met. Chem.* **4**, 385 (1979). Die Autoren haben ähnliche Erfahrungen bei der Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{FeI}_2$ mit CpTi gemacht.
- 26) Zur Deutung der Bildung von 2-Buten bei Ru-Komplexen, s. Lit.²⁾
- 27) W. Scheidt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.
- 28) D. A. Hutchinson, K. R. Beck, R. A. Benkeser und J. B. Grutzner, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7075 (1973).

- 29) *M. L. H. Green* und *P. L. I. Nagy*, *J. Chem. Soc.* **1963**, 189. Die Autoren konnten aus in situ erzeugtem $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeH}$ und Butadien die η^1 -Crotyleisen-Verbindung erhalten.
- 30) *J. Y. Merour* und *P. Cadiot*, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **271**, 83 (1970).
- 31) Zum Mechanismus der sigmatropen 1,3-Metallverschiebung bei $\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{Fe}-\eta^1$ -allyl siehe *M. Rosenblum* und *P. Waterman*, *J. Organomet. Chem.* **206**, 197 (1981).
- 32) *H. Lehmkuhl*, *K. Mehler* und *G. Mehler*, *Chem. Ber.* **116**, 438 (1983).
- 33) NMR-Datensammlung, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.
- 34) Reines **14** wurde von uns nach einer neuen Methode dargestellt, indem wir $\text{Cp}(\text{COD})\text{FeLi} \cdot \text{DME}^{35)}$ mit Ethylbromid und $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2$ umsetzten, s. S. 2416. Über eine allgemeinere Anwendung dieser Reaktion auch für nicht chelatisierende Phosphane werden wir demnächst berichten.
- 35) ^{35a)} *L. Schieferstein*, Dissertation, Univ. Bochum 1978. — ^{35b)} *K. Jonas* und *L. Schieferstein*, *Angew. Chem.* **91**, 590 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 549 (1979). — ^{35c)} *K. Jonas* und *C. Krüger*, *Angew. Chem.* **92**, 513 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 505 (1980).

[184/84]