

Organylkomplexe von (η^5 -Cyclopentadienyl)(triorganophosphan)eisen

Herbert Lehmkuhl*, Gerlinde Mehler, Reinhard Benn*), Anna Ruffńska*), Gerhard Schroth*), Carl Krüger*) und Eleonore Raabe*)

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

Eingegangen am 22. Mai 1987

Es wurde eine Reihe von Organyl-Eisen-Komplexen des Typs $\text{Cp}(\text{L})_2\text{Fe}-\text{R}$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}, \text{C}_5\text{Me}_5$; $\text{L} = \text{Ph}_n\text{Me}_{3-n}\text{P}$, $n = 0-3$) ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}=\text{CH}_2$) teilweise über die entsprechenden Eisenchloride (1–7) und Organomagnesium-Verbindungen, zum anderen Teil aus $\text{Cp}(\text{COD})\text{FeLi}$ (8, 9), Organohalogenid und Phosphan dargestellt. Die thermische Stabilität der Ethyleisen-Komplexe 17–24 gegenüber β -H-Eliminierung zu den (η^2 -Ethylen)eisenhydriden 37–39 bzw. den Verbindungen $\text{Cp}(\text{L})_2\text{FeH}$ (40–48) nimmt mit der Basizität des Phosphanliganden zu, jedoch mit zunehmender Methylsubstitution am Cp-Liganden ab. Die Vinyl-Eisen-Verbindungen 29–32, 54, 55 reagieren mit Ethylen unter Insertion in die Vinyl-Fe-Bindung. Nach Isomerisierung entstehen die (η^3 -Crotyl)eisen-Komplexe 56–61. Als bei 20°C stabile (η^1, η^2 -Alkenyl)eisen-Verbindungen wurden $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}-[\text{CH}_2]_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ (62), C_5Me_5 (63)) und $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (67) isoliert.

Wir haben kürzlich¹⁾ über Darstellung und Verhalten einiger Organyl-Eisen-Komplexe des Typs $\text{Cp}(\text{LL})\text{Fe}-\text{R}$ mit den chelatbildenden Liganden $\text{LL} = \text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{PPh}_2$ ($n = 2, 4$) berichtet. Komplexe mit β -H-Atome enthaltender Alkylgruppe zerfallen zwischen 50 und 100°C unter β -H-Eliminierung in die Eisenhydrid-Komplexe $\text{Cp}(\text{LL})\text{FeH}$ und Alken. Dabei ist die thermische Stabilität von der Größe des Chelatrings abhängig und bei $n = 2$ größer als für $n = 4$. Koordinativ ungesättigte Organyl- bzw. (η^2 -Alken)hydrido-Eisen-Komplexe, bei denen eine Fe–P-Bindung gelöst ist, müssen als Zwischenstufen der β -H-Eliminierung zwar angenommen werden, ließen sich jedoch nicht nachweisen.

(Cyclopentadienyl)bis(phosphan)alkyleisen-Komplexe und deren Stabilität

Zum Nachweis der oben erwähnten Zwischenstufen versuchten wir zunächst eine Reihe analoger Verbindungen vom Typ $\text{Cp}(\text{L})_2\text{Fe}-\text{R}$ darzustellen, in denen der bidentate LL -Ligand durch zwei Monophosphane L ersetzt ist. Wir haben deren Reaktivität und Stabilität in Abhängigkeit vom Liganden $\text{Ph}_n[\text{CH}_2]_{3-n}\text{P}$ für $n = 3-0$ und vom Cyclopentadienylrest für $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)$ und $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ untersucht. Von einer Funktionalisierung des Cp-Liganden werden Erhöhung der kinetischen Stabilität und je nach Oxidationszustand des Metalls im Komplex auch thermo-

Organyl Complexes of (η^5 -Cyclopentadienyl)(triorganophosphane)iron

A series of organyliron complexes of the type $\text{Cp}(\text{L})_2\text{Fe}-\text{R}$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}, \text{C}_5\text{Me}_5$; $\text{L} = \text{Ph}_n\text{Me}_{3-n}\text{P}$, $n = 0-3$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}=\text{CH}_2$) have been prepared either from the corresponding iron chlorides (1–7) and organomagnesium compounds or from $\text{Cp}(\text{COD})\text{FeLi}$ (8, 9), organic halide, and phosphane. The thermal stability of the ethyliron complexes 17–24 towards β -H elimination (to give the (η^2 -ethylene)iron hydrides 37–39 or the $\text{Cp}(\text{L})_2\text{FeH}$ compounds 40–48) increases with the basicity of the phosphane ligand and decreases with increasing methyl-substitution of the Cp ligand. The vinyliron compounds 29–32, 54, and 55 react with ethylene with insertion into the vinyl-Fe bond to give the (η^3 -crotyl)iron complexes 56–61 as the result of isomerization. The (η^1, η^2 -alkenyl)iron compounds $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}-[\text{CH}_2]_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ (62), C_5Me_5 (63)) and $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (67) were isolated and are stable at 20°C.

dynamische Stabilisierung erwartet²⁾. So gibt es eine Reihe von Beispielen dafür, daß ein permethylierter Cp-Rest die Stabilität von Komplexen höherer Oxidationszustände des Metalls vergrößert. Dagegen stabilisiert ein perphenylierter Cp-Ligand solche Komplexe, in denen das Metall in niedrigen Oxidationszuständen vorliegt²⁾.

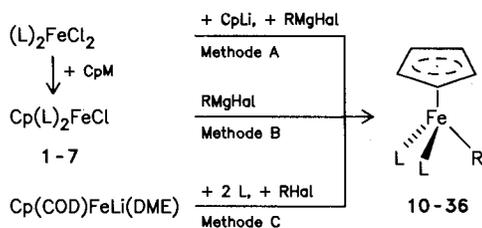
Bei ersten orientierenden Versuchen zur Bildung der $\text{Cp}(\text{L})_2\text{Fe}$ -Alkyle konnte mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie beobachtet werden, daß die (Cyclopentadienyl)ethyleisen-Verbindung 17 mit Triphenylphosphan als monodentatem Liganden ($\delta^{31}\text{P} = 68.2$) bereits oberhalb -80°C eines der beiden Phosphanmoleküle abspaltet und sich über eine zunächst unbekannte, jedoch später als (η^2 -Alken)eisenhydrid-Komplex 37 identifizierte Zwischenstufe ($\delta^{31}\text{P} = 98.7$) ab 40°C langsam in den Eisenhydridkomplex 40 ($\delta^{31}\text{P} = 87.7$) umlagert.

Bei der Ethylverbindung führt der Ersatz von Triphenylphosphan durch die basischeren Phosphane MePh_2P , Me_2PhP bzw. Me_3P in dieser Reihenfolge zu beträchtlicher Stabilisierung, s. Tab. 1. Im Vergleich zum Triphenylphosphan-Komplex 17, der bereits zwischen -80 und -40°C in die (η^2 -Ethylen)hydrido-Eisen-Verbindung 37 übergeht (³¹P-, ¹H-NMR), sind die Ethyleisenverbindungen 18–20 mit methylsubstituierten Phosphanen bei 20°C isolierbar. Erst beim Erhitzen auf 80°C (für 18) bis 120°C (19, 20) spalten sie Ethylen ab und gehen in die entsprechenden Bis(phosphan)eisenhydrid-Komplexe 41, 44 bzw. 46 über. Die Zwischenstufe der β -H-Eliminierung, die (Ethylen)eisenhydride analog 37, werden bei den höheren Temperaturen offenbar so rasch durchlaufen, daß sie NMR-spektroskopisch nicht beobachtbar sind, s. Schemata 1 und 2.

*¹⁾ NMR-spektroskopische Untersuchungen.

*²⁾ Röntgenstrukturanalyse.

Schema 1

8: Cp = C₅H₅9: Cp = C₅H₄Me

COD = 1,5-Cyclooctadien; DME = 1,2-Dimethoxyethan;

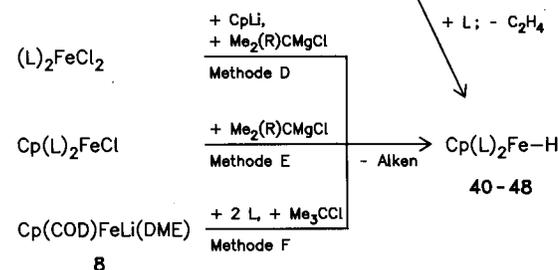
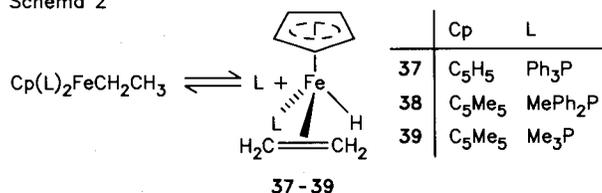
TMED = 1,2-Bis(dimethylamino)ethan.

R	Cp: C ₅ H ₅		C ₅ H ₄ Me		C ₅ Me ₅			
	L: Ph ₃ P	MePh ₂ P	Me ₂ PhP	Me ₃ P	Me _n Ph _{3-n}	Me ₃ P	MePh ₂ P	Me ₃ P
Cl		1	2	3	4 ^{a)}	5	6	7
Me	10 ^{e)}	11 ^{b)}	12 ^{b)}	13 ^{b)}	14 ^{b,c)}	15 ^{b)}		16 ^{d)}
Et	17 ^{b,e)}	18 ^{b)}	19 ^{b)}	20 ^{b)}	21 ^{a,b)} 25 ^{b,c)}	22 ^{b)}	23 ^{d)}	24 ^{e)}
Bu		26 ^{b)}		27 ^{f)}		28 ^{b,d)}		
CH=CH ₂		29 ^{b)}		30 ^{b)}		31 ^{b)}		32 ^{d)}
Ph				33 ^{e,f)}				34 ^{d)}
CH ₂ CH ₂ Ph				35 ^{b)}				36 ^{e)}

a) n = 1. b) Methode C. c) n = 2. d) Methode B. e) Methode A.

f) Analog Methode C, jedoch ausgehend von Cp(CH₂=CH₂)₂FeLi(TMED).

Schema 2



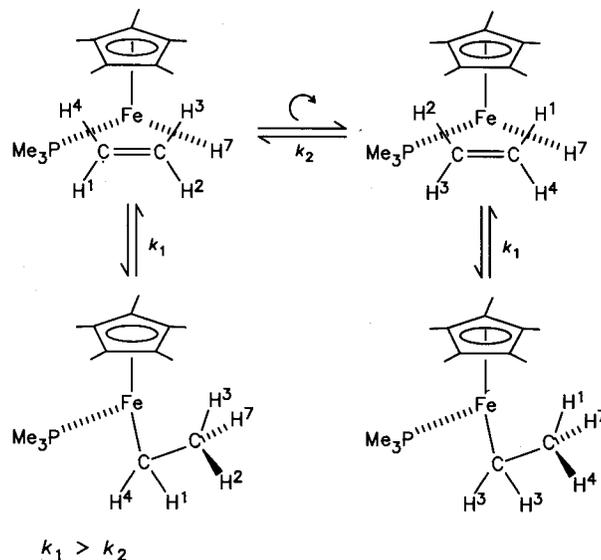
L	Cp		
	C ₅ H ₅	C ₅ H ₄ Me	C ₅ Me ₅
Ph ₃ P	40 ^{a)}		
MePh ₂ P	41 ^{c)}	42 ^{b)}	43 ^{b)}
Me ₂ PhP	44 ^{c)}	45 ^{a)}	
Me ₃ P	46 ^{d)}	47 ^{b)}	48 ^{a)}

a) Methode D; R = H, Me. b) Methode E. c) Methode F.

d) Analog Methode F, jedoch ausgehend von

Cp(H₂C=CH₂)₂FeLi(TMED)

Schema 3

Tab. 1. Thermische Stabilität^{a)} der Ethyleisen-Komplexe Cp(L)₂FeCH₂CH₃

L	Zersetzungstemp. [°C]		
	Cp = C ₅ H ₅	C ₅ H ₄ Me	C ₅ Me ₅
Ph ₃ P	17: -80 bis -40(a)	—	—
MePh ₂ P	18: 80 - 100(b)	21: 20(b)	23: -40(a, b)
Me ₂ PhP	19: 120 - 140(b)	25: 100 - 120(b)	—
Me ₃ P	20: 100 - 160(b)	22: 100 - 120(b)	24: 20(a)

a) Angegeben sind die Temperaturen bei denen β-H-Eliminierung zu Cp(L)(C₂H₄)FeH (a) bzw. Cp(L)₂FeH und Alken (b) innerhalb 1 h beobachtbar ist. Kursiv gedruckte Temperaturen bedeuten: quantitativer Umsatz innerhalb 1 h.

Überraschend hat die Substitution von H-Atomen im Cp-Liganden durch Methylgruppen einen destabilisierenden Einfluß. Die Ethyleisenkomplexe **18**, **21** und **23** beispielsweise sind bei gleichem Phosphanliganden MePh₂P um so weniger stabil, je höher der Substitutionsgrad des Cp-Restes ist, s. Tab. 1. Während **18** erst oberhalb 80°C unter Ethylenabspaltung zerfällt, ist **23** nur unterhalb -40°C nachweisbar; oberhalb dieser Temp. wird ein MePh₂P-Ligand abgespalten und der (η²-Ethylen)hydrido-eisen-Komplex **38** gebildet. Ähnlich ist die Situation bei den Ethyleisen-Verbindungen **20**, **22** und **24** mit PMe₃-Liganden. **20** und **22** spalten ab 100°C Ethylen ab und bilden die entsprechenden Cp-bis(trimethylphosphan)eisenhydride **46** und **47**. **24** wird dagegen bei 20°C im Gemisch mit dem (η²-Ethylen)eisen-

hydrid-Komplex **39** isoliert. **39** kann nach Entfernen des abdissoziierten PMe₃ i. Vak. bei 50°C unzerstört sublimiert werden.

Aus NOE- bzw. Magnetisierungstransfer-Untersuchungen an **39** geht hervor, daß oberhalb etwa 243 K das Ethylenproton H¹ mit H⁴ sowie das hydridische H⁷ mit H² und H³ chemisch austauschen (vgl. Abb. 1). Da H² und H³ in unmittelbarer räumlicher Nachbarschaft zu H⁷ sind, nehmen wir an, daß dieser Prozeß über ein rasches Gleichgewicht zwischen dem (η²-Ethylen)eisenhydrid-Komplex und der koordinativ ungesättigten Ethylverbindung abläuft.

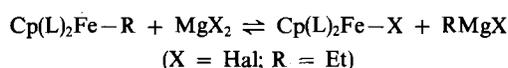
Erst bei höherer Temperatur überlagert sich diesem Prozeß ein zweiter, und zwar die Rotation des komplexierten Ethylens um die Bindungsachse, s. Schema 3. Daher beobachtet man bei 273 K Austausch von H⁷ mit allen Ethylenprotonen H¹–H⁴. Die $^3J(\text{P,H})$ -Kopplung bleibt erhalten und schließt Dissoziation des Ethylens aus. Bei $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Ru-H}$ ist die Situation umgekehrt: dort ist durch Magnetisierungstransfer bewiesen, daß bei tiefer Temperatur infolge Ethylenrotation erst die *trans*-ständigen Protonen ihre Plätze tauschen, während *cis*- und geminale Protonen nicht ineinander übergeführt werden³⁾.

24 und **39** sind ebenso wie eine Reihe weiterer $\text{Cp}(\text{L})_2\text{Fe}$ -Komplexe mit Trimethylphosphan-Liganden **3**, **7**, **13**, **16**, **20**, **46** und **48** kürzlich auch von Green et al.^{4,5)} beschrieben worden. Diese Autoren benutzten zur Darstellung einen Reaktionsweg, der von dem durch Cokondensation von Eisen, Trimethylphosphan und Benzol gewonnenen (η^5 -Benzol)bis(trimethylphosphan)eisen(0) ausging, dann über die Eisenhydride **46** bzw. **48** und die Eisenchloride **3** bzw. **7** durch Umsetzung mit Organomagnesiumhalogeniden zu den erwähnten Verbindungen führte.

Zur Darstellung der (η^5 -Cyclopentadienyl)organylbis(phosphan)eisen-Komplexe wurden von uns, je nach Zu-

gänglichkeit der Edukte, die Methoden A, B, oder C benutzt, s. Schema 1. Bei den Methoden A und B wird von Bis(phosphan)eisenchlorid ausgegangen, das entweder in einer Eintopfreaktion mit Alkalimetall-cyclopentadienid und Organomagnesiumhalogenid (Methode A) oder in zwei Schritten mit Isolierung der (Cyclopentadienyl)bis(phosphan)eisenchloride **1**–**7** (Methode B) zu den Organyleisen-Komplexen umgesetzt wurde¹⁾.

Die Organomagnesiumverbindung ist im Überschuß einzusetzen, da sonst die Umsätze unvollständig sind. So reagiert beispielsweise die Ethyleisenverbindung **19** mit Magnesiumdichlorid, -bromid und -iodid in THF wieder zu **2**. Bei einem Molverhältnis von 1:1 sind die Umsätze nach 6 d bei 20°C 27 (Cl), 21 (Br) bzw. 12% (I) (^{31}P -NMR).



Um das Aufarbeiten der Reaktionsmischungen zu erleichtern, haben wir aus etherischer Lösung der überschüssigen Organomagnesiumhalogenide das Magnesiumdihalogenid durch Dioxan-Zu-

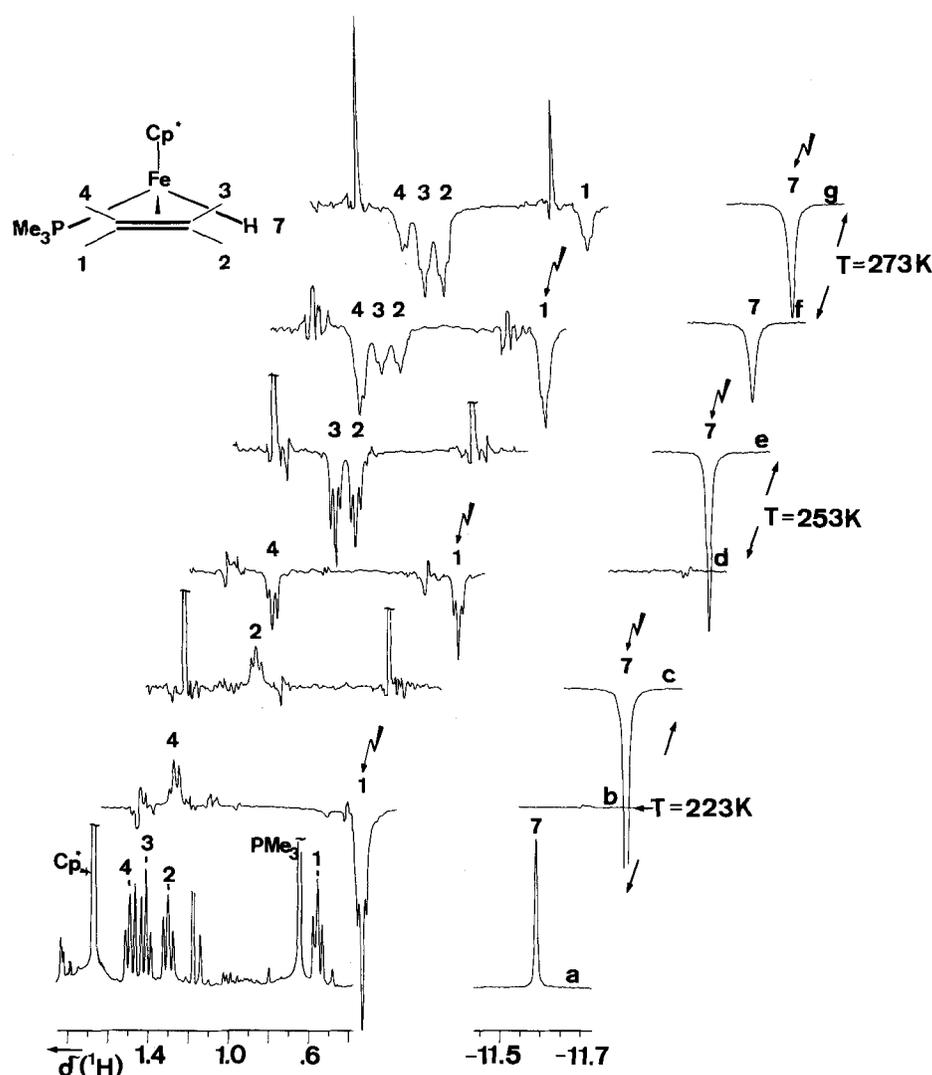


Abb. 1. 400-MHz- ^1H -NMR-Kern-Overhauser- bzw. Magnetisierungstransfer-Spektren von **39**. Die in (b) – (g) gesättigten Signale sind durch einen Pfeil markiert. In den Differenzspektren erscheinen diejenigen Signale der Protonen, die sich mit denen der gesättigten in räumlicher Nachbarschaft befinden, in Absorption, diejenigen der im chemischen Austausch befindlichen in Emission. (a): Normales Spektrum bei 223 K. – (b – g) NOE- bzw. Magnetisierungstransfer-Spektrum bei 223 K (b, c), 253 K (d, e) und 273 K (f, g).

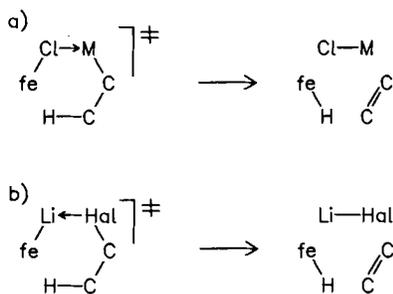
gabe gefällt und durch Filtrieren abgetrennt. Bei Zugabe von Wasser wurde anschließend die Diorganomagnesium-Verbindung im Filtrat hydrolysiert.

Zur Darstellung der Komplexe mit C_3H_5 - bzw. $C_3H_4(Me)$ -Liganden mußten wir eine Methode C ausarbeiten, da die Cp-Bis(triorganophosphan)eisenhalogenide in manchen Fällen nur neben viel Ferrocen¹⁾ in schlechten Ausbeuten zu erhalten waren, und auch die Eintopfreaktion nach Methode A als Hauptprodukt nur das entsprechende Ferrocen gab. Nach Methode C¹⁾ wurden die von Jonas und Schieferstein⁶⁾ beschriebenen Komplexe **8**, **9** bzw. der entsprechende Ethyleisen-Komplex $Cp(C_2H_4)_2FeLi(TMED)$ mit Organohalogenid und Phosphan im Molverhältnis 1:1:2 umgesetzt, s. Schemata 1 und 2.

Die Methylverbindungen **10–16**⁷⁾ (Schema 1) sind mit Ausnahme von **10** bis mindestens 100°C stabil. Die Bildung von **10** läßt sich zwar bei –80 und –40°C ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgen, bei 20°C zersetzt es sich jedoch rasch. Die Zerfallsprodukte der Methyleisenverbindungen wurden nicht näher untersucht. *ortho*-Metallierung bei phenylhaltigen Phosphanen, wie sie z. B. bei analogen Rutheniumverbindungen häufig auftritt⁸⁾, wurde nicht beobachtet.

Bei der Umsetzung β -H-Atome enthaltender Alkylverbindungen entweder als Mg-Derivate mit Eisenhalogenidverbindungen (Methoden A oder B) oder als Halogenderivat mit **8** oder **9** (Methode C) entstehen – je nach den Reaktionsbedingungen – neben den Alkyleisenkomplexen **17–25** (Ethyl) und **26–28** (*n*-Butyl) wechselnde Mengen der entsprechenden (Cyclopentadienyl)bis(phosphan)eisenhydride **40–48**. Da die zuletzt genannten Komplexe auch dann gebildet werden, wenn unter den Reaktionsbedingungen zwischen –80 und 20°C die Alkyleisenderivate beständig sind, nehmen wir an, daß außer dem angestrebten Alkyl-Halogen-Austausch auch andere Reaktionswege offen sind, bei denen β -H-Atome vom Alkyl-Lithium bzw. -magnesiumhalogenid oder bei Methode C vom Alkylhalogenid direkt auf das Eisenatom übertragen werden, s. Schema 4a und b.

Schema 4



fe = $Cp(L)_2Fe$; L = PR_3 (a); C_2H_4 (b), COD (b).

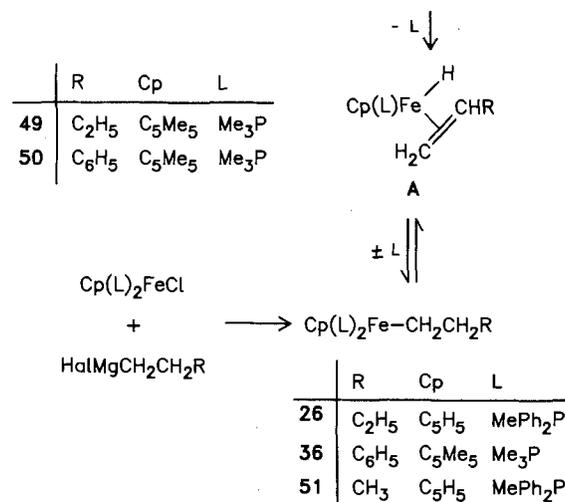
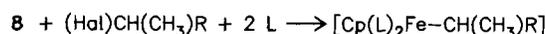
Für die Bildung von Metallhydrid bei der Umsetzung von $Cp(L)_2RuCl$ (L = PPh_3 ³⁾, $Ph_2PCH_2CH(CH_3)PPh_2$ ⁹⁾) mit Alkylmagnesiumhalogenid ist ein zu Schema 4a analoger Reaktionsweg ausführlich diskutiert worden.

Bei der Umsetzung von **8** mit *n*-Butylchlorid und $MePh_2P$ entstehen der *n*-Butyleisenkomplex **26** und das Eisenhydrid **41** nebeneinander. Führt man die Reaktion in THF durch, so verändert sich das Verhältnis **26/41** mit zunehmender

Temperatur von 43:56 (bei –35°C) zu 56:44 (20°); in Toluol entsteht bei 20°C überwiegend **26** (90%). Die analoge Reaktion mit Vinylchlorid, **8** und $MePh_2P$ zeigt ähnliches Verhalten. Das Verhältnis **29/41** ist bei 20°C 47:53 (in THF), 58:42 (in Toluol) und steigt in Toluol bei 50°C auf 88:12.

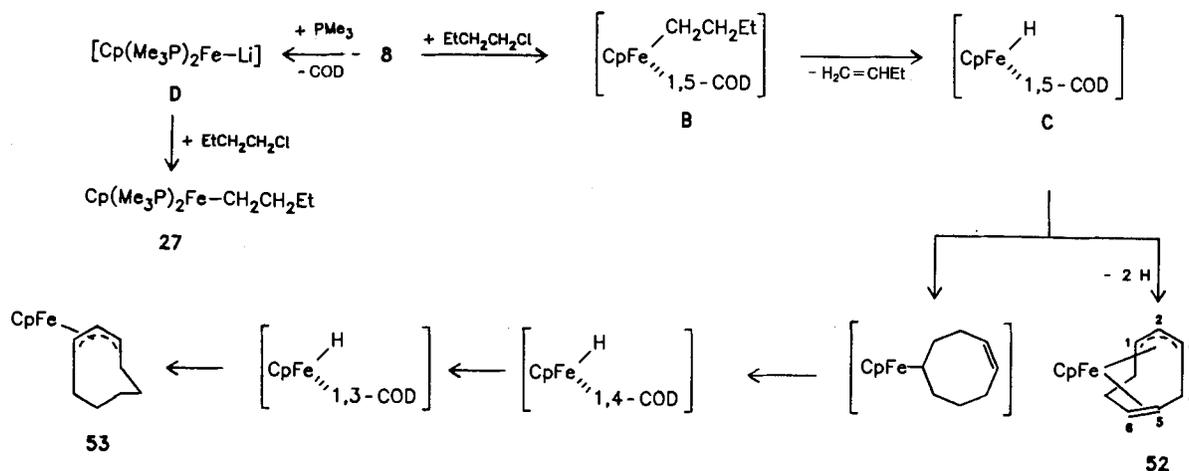
Aus den Umsetzungen von sek. oder tert. Alkylmagnesiumhalogenid mit **1–7** isoliert man als eisenorganisches Reaktionsprodukt nach Aufarbeitung bei maximal 20°C die Cp-Bis(phosphan)eisenhydride **40–48**. Nur die Eisenhydrid-Komplexe entstehen bei den Reaktionen von **8** oder **9** mit *tert*-Butylchlorid und Phosphan. Bei den Umsetzungen von **8** mit sek. Alkylhalogenid (Alkyl = *i*-Pr, *s*-Bu) und $MePh_2P$ entstehen außer dem Eisenhydrid-Komplex **41** auch die *n*-Alkyleisen-Verbindungen **51** bzw. **26**, die mittels ³¹P- und ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurden. Dies spricht dafür, daß die Bildung des Eisenhydrids **41** hier außer durch direkte β -H-Übertragung gemäß Schema 4b auch über instabile sek. Alkyleisen-Zwischenstufen und deren β -H-Eliminierung zu **A** und Isomerisierung zu den *n*-Alkyleisenverbindungen ablaufen kann, s. Schema 5. Ein zu **A** analoger (η^2 -1-Buten)hydrido-eisen-Komplex **49** konnte ¹H-NMR-spektroskopisch in der Reaktionsmischung von **7** mit *n*-Butylmagnesiumchlorid nachgewiesen werden (FeH: $\delta^1H = -14.57$ (d), $^2J_{P,H} = 100$ Hz).

Schema 5



Die Reaktion von **8** mit *n*-Butylchlorid und Me_3P ergibt sowohl in THF als auch in Toluol neben der entsprechenden *n*-Butyleisenverbindung **27** und dem Eisenhydridkomplex **46** zwei weitere Produkte **52** und **53**, die anstelle der Phosphanliganden noch das Gerüst des Cyclooctadiens aus **8** enthalten. Beide Verbindungen wurden im Gemisch mit **27** und **46** durch ¹H-NMR identifiziert: **53** ist als (1–3- η -Cyclooctenyl)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen ein 16-Elektronensystem, **52** enthält zusätzlich zur Allyl-Fe-Bindung in 5,6-Stellung noch eine C=C-Bindung, durch deren Koordination an das Eisenatom ein 18-Elektronensystem entsteht, s. Schema 6.

Schema 6



Der Reaktionsverlauf zwischen **8**, Organohalogenid und Phosphan hängt entscheidend davon ab, ob im ersten Schritt das Phosphan komplexiertes COD zu **D** verdrängt oder zunächst das Organohalogenid die Fe–Li-Bindung unter Bildung von **B** angreift. **D** wäre dann die Vorstufe für **51**, während ein Reaktionsverlauf über **B**, **C** nach wiederholter β -H-Eliminierung und Fe–H-Addition an komplexiertes Cyclooctadien zu **53** führen würde. Tritt in **C** statt der Fe–H-Addition Metallierung des komplexierten 1,5-COD in einer der Allylpositionen ein, so entsteht **52**.

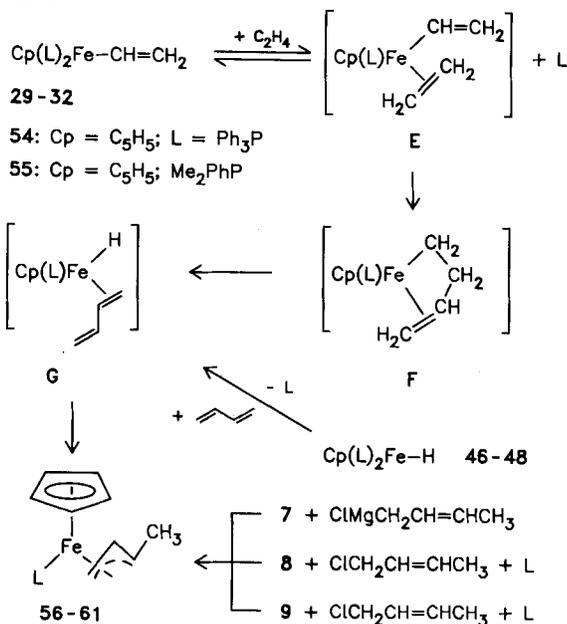
Alkenyleisen-Komplexe

Die Vinylruthenium-Verbindung $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RuCH}=\text{CH}_2$ reagiert bei $80\text{--}100^\circ\text{C}$ mit Ethylen¹⁰ unter Insertion des Alkens in die Vinyl–Ru-Bindung zum (η^3 -1-Methylallyl)-ruthenium-Komplex.

Bei der im vorangestellten Abschnitt beschriebenen Darstellung der Vinyleisen-Verbindung **32** aus dem Eisenchlorid **7** und Vinylmagnesiumchlorid bei 20°C entstand als Nebenprodukt zu etwa 20–30% der (η^3 -1-Methylallyl)eisen-Komplex **61**. Wir nehmen an, daß durch eine noch nicht bekannte Nebenreaktion Ethylen freigesetzt wird, das dann bereits unter den Reaktionsbedingungen aus **32** Verbindung **61** bildet. Tatsächlich reagiert **32** mit Ethylen bei 20°C zu **61**, andere Vinyleisenkomplexe **29–31** und **55** verhalten sich ähnlich, jedoch werden dann höhere Reaktionstemperaturen von $40\text{--}80^\circ\text{C}$ benötigt. Die wegen ihrer thermischen Instabilität nicht isolierte Vinylverbindung von $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Fe}$ **54** läßt sich bei Anwesenheit von genügend Ethylen als Methylallyleisen-Komplex **56** zwischen -40 und 20°C abfangen und in 20proz. Ausbeute isolieren, s. Schema 7.

Diese Ethylen-Insertionen in Organyl–Fe-Bindungen sind unseres Wissens die ersten Beispiele derartiger Reaktionen bei eisenorganischen Verbindungen und entsprechen unseren in letzter Zeit bei Titan¹¹, Ruthenium¹⁰ und Nickel-vinyl-Verbindungen¹² gemachten Beobachtungen. Eine

Schema 7



	Cp	L	Reaktions-temp. ^{a)} [$^\circ\text{C}$]
56	C_5H_5	Ph_3P	-40 bis 20
57	C_5H_5	MePh_2P	80
58	C_5H_5	Me_2PhP	80
59	C_5H_5	Me_3P	$40\text{--}80$
60	$\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$	Me_3P	$40\text{--}80$
61	C_5Me_5	Me_3P	20

^{a)} Für die Umsetzung der Vinyleisen-Verbindungen mit Ethylen.

Ethylen-Insertion in eine Me_3Si –Fe-Bindung haben Randolph und Wrighton¹³ kürzlich für das System $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{CO})_2\text{Fe}$ – SiMe_3 /Ethylen beschrieben¹⁴.

Zum Ablauf der Ethylen-Insertion nehmen wir an, daß im vorgelagerten Gleichgewicht zunächst ein koordiniertes Phosphanmolekül abdissoziiert, Ethylen die freie Koordinationsstelle in **E** besetzt und dann in die Vinyl-Fe-Bindung zu **F** inseriert. **F** isomerisiert anschließend über **G** zu **56–61**. Eine analoge Isomerisierung ist bei $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-(3\text{-Butenyl})$ bekannt, das beim Erhitzen ein CO-Molekül abspaltet und sich spontan in die (η^3 -1-Methylallyl)eisen-Verbindung umlagert¹⁵. Die Zwischenstufen **E–G** konnten bisher nicht direkt beobachtet werden. Jedoch wurden in jüngster Zeit ein **F** entsprechender Komplex von $\text{CpNi}^{12)}$ sowie eine zu **E** analoge Verbindung von $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}^{16)}$ $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen*). Weiter konnten Green und Smith¹⁵ einen **F** entsprechenden Komplex mit $\text{L} = \text{CO}$ dann isolieren, wenn dessen Isomerisierung durch zwei geminale Methylsubstituenten an C-2 verhindert wurde. Auf die zur Ethylen-Insertion über **E** notwendige Abdissoziation eines Phosphanliganden deutet der Befund, daß der Vinyl-eisen-Komplex $\text{Cp}(\text{L})\text{Fe}-\text{CH}=\text{CH}_2^{1)}$ mit bidentatem Liganden $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ bis 160°C nicht mit Ethylen reagiert und oberhalb dieser Temperatur zerfällt.

Die (η^3 -1-Methylallyl)eisen-Komplexe bilden sich auch durch Reaktion der entsprechenden Eisenhydride mit Butadien. So entstehen aus **46–48** und Butadien bei $40\text{–}60^\circ\text{C}$ innerhalb 24–96 h die Verbindungen **59–61** annähernd quantitativ. Zu ihrer Bildung muß die gleiche Zwischenstufe **G** (Schema 7) angenommen werden. Die Verbindungen **57–60** wurden auch entsprechend Methode C aus **8** bzw. **9**, Crotylchlorid und Triorganophosphan oder **61** nach Methode B aus **7** und Crotylmagnesiumchlorid in guten Ausbeuten dargestellt. Es wurden stets nur die Isomeren mit *syn*-Stellung der Methylgruppe im Allylrest und *exo*-stän-

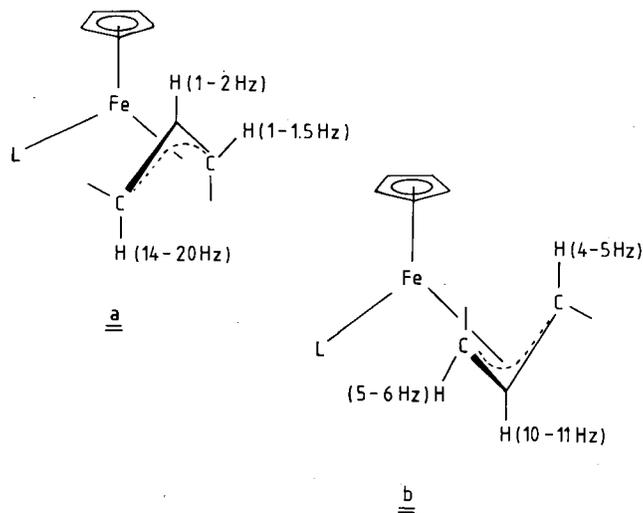


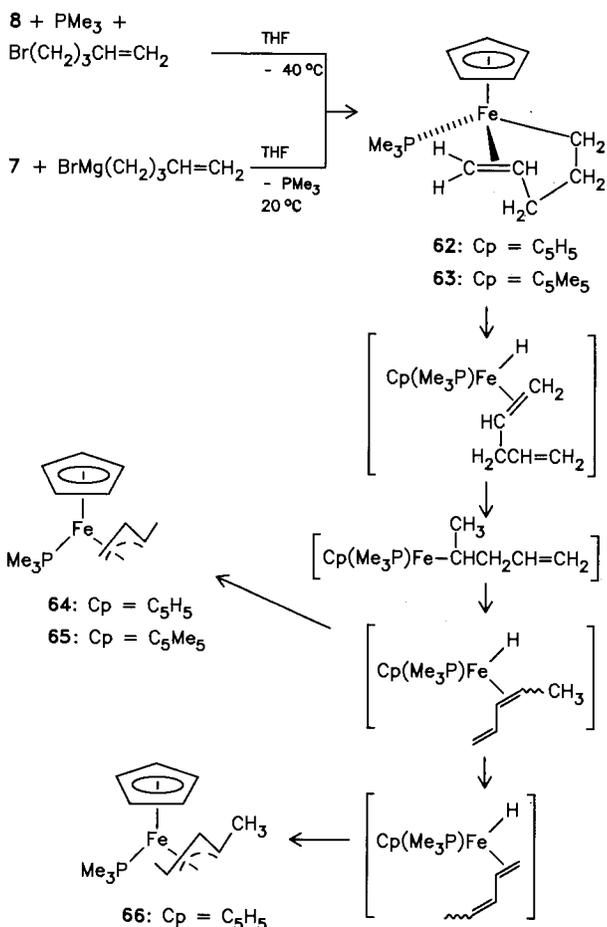
Abb. 2. *exo*-Form **a** und *endo*-Form **b** von $\text{Cp}(\text{L})\text{Fe}-\eta^3\text{-allyl}$. $\text{L} = \text{PF}_3^{14)}$, PR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), $\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{CH}=\text{CH}_2^{14)}$, $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{menthyl})^{14)}$, $\text{P}(\text{OMe})_3^{14)}$. In Klammern: $^3J_{\text{P,H(allyl)}}$ -Kopplungskonstanten in Hz

*) Anmerkung bei der Korrektur (8.9.1987): In der Zwischenzeit wurde auch ein **E** analoger Rutheniumkomplex $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Me}_3\text{P})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Ru}$ -vinyl isoliert, der bei 80°C das komplexierte Ethylen in die Vinyl-Ru-Bindung inseriert und zum (η^3 -1-Methylallyl)-ruthenium-Komplex isomerisiert.

diger η^3 -Crotylgruppe isoliert. Charakteristisch für diese Isomeren sind die $^3J_{\text{P,H(anti)}}$ -Kopplungskonstanten von $14\text{–}20\text{ Hz}$ für die *anti*-Protonen im Allylsystem, die $^3J_{\text{P,H(syn)}}$ -Werte der entsprechenden *syn*-Protonen betragen dagegen nur $1.0\text{–}1.5\text{ Hz}^{17)}$. Bei η^3 -Allylverbindungen von $\text{Cp}(\text{PF}_3)\text{Fe}$ konnte ein Gemisch der *exo*- und *endo*-Isomeren isoliert werden¹⁴⁾. Bei den *endo*-Verbindungen **b** haben die $^3J_{\text{P,H(anti)}}$ -Konstanten Werte von $4\text{–}5\text{ Hz}$, charakteristisch sind hier die P,H-Kopplungen des *meso*-Protons im Allylrest: $^3J_{\text{P,H(meso)}}$ beträgt $10\text{–}11\text{ Hz}^{17)}$, siehe Abb. 2.

Die 3-Butenyleisen-Verbindung **F** (Schema 7), die als Zwischenprodukt der Ethylen-Insertion in Vinyleisen postuliert worden war, konnte nicht nachgewiesen werden, da sie sich offenbar sehr rasch in den η^3 -Crotyleisen-Komplex umlagerte. Verlängert man jedoch die chelatbildende Alkenylkette um eine CH_2 -Gruppe, so gelangt man zu isolierbaren (η^1, η^2 -Pentenyl)eisen-Komplexen **62** bzw. **63**, siehe Schema 8.

Schema 8

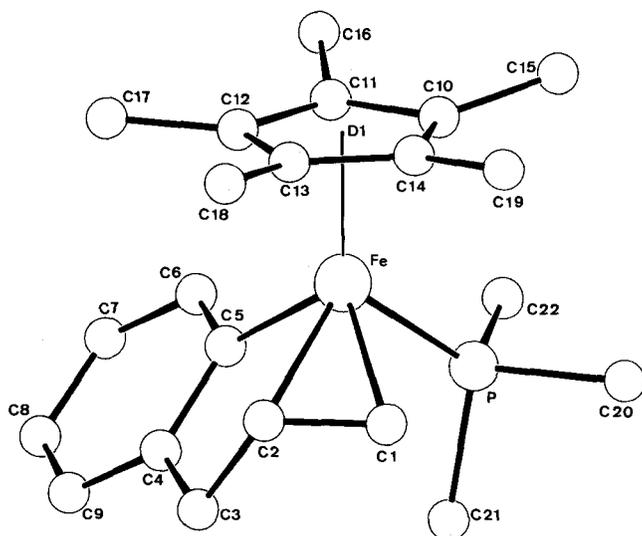
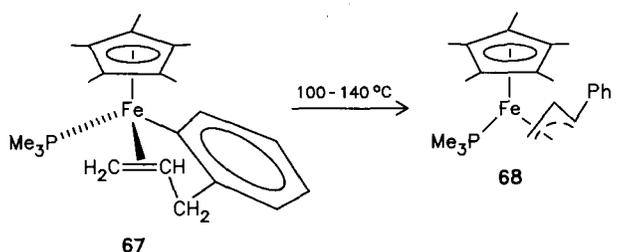
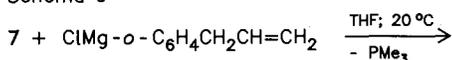


Starke Hochfeldverschiebungen $\Delta\delta$ ($^1\text{H-NMR}$) der olefinischen Protonen 4-H, 5-H (*Z*) und 5-H (*E*) von $-1.12, -4.30$ und -2.40 für **62** und von $-2.24, -3.84$ und -3.28 für **63** weisen auf Koordinierung der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung an das Metallatom hin. Proton 5-H (*Z*) der Alkenylkette zeigte eine P,H-Kopplung mit dem Phosphoratom des Liganden von 18.0 bzw. 18.4 Hz . $J_{\text{P,H}}$ -Werte dieser Größenordnung sind für das dem Phosphoratom räumlich benachbarte olefinische Proton charakteristisch und werden auch bei

η^1, η^2 -Alkenyl- (13.5–14.5 Hz)¹⁰, (η^2 -Alken)hydrido- (10–13.5 Hz)³ und (η^2 -Alken)alkyl-Komplexen¹⁸ (10–12 Hz) von Cp-(Ph₃P)Ru beobachtet.

Der (η^1, η^2 -4-Pentenyl)eisen-Komplex mit C₅H₅-Ligand **62** isomerisiert bereits bei 20°C, Verbindung **63** mit C₅Me₅-Ligand beim Erwärmen auf 40–60°C zu den entsprechenden (η^3 -1-Ethylallyl)eisen-Komplexen **64** bzw. **65**, siehe Schema 8. Diese Verbindungen sind so stabil, daß sie bei 80°C/0.0001 Torr destilliert werden können. Die Isomerisierung dürfte über wiederholte β -H-Eliminierungen und Fe–H-Additionen an diolefinische Zwischenstufen verlaufen (Schema 8). Aus **62** entsteht zu einem Anteil von 15% auch die (η^3 -1,3-Dimethylallyl)eisen-Verbindung **66**. Verhindert man die β -Eliminierung, beispielsweise in **67** durch Einbindung der Atome in der Alkenylkette C-1 und C-2 in ein Phenylsystem, so ist die Alkenyleisen-Verbindung wesentlich stabiler. **67** lagert sich erst zwischen 100 und 140°C zum (η^3 -1-Phenylallyl)eisen-Komplex **68** um. Der Reaktionsweg ist noch unbekannt, β -H-Eliminierungen sollten hier nicht ablaufen können (Schema 9).

Schema 9


 Abb. 3. Molekülstruktur von **67**

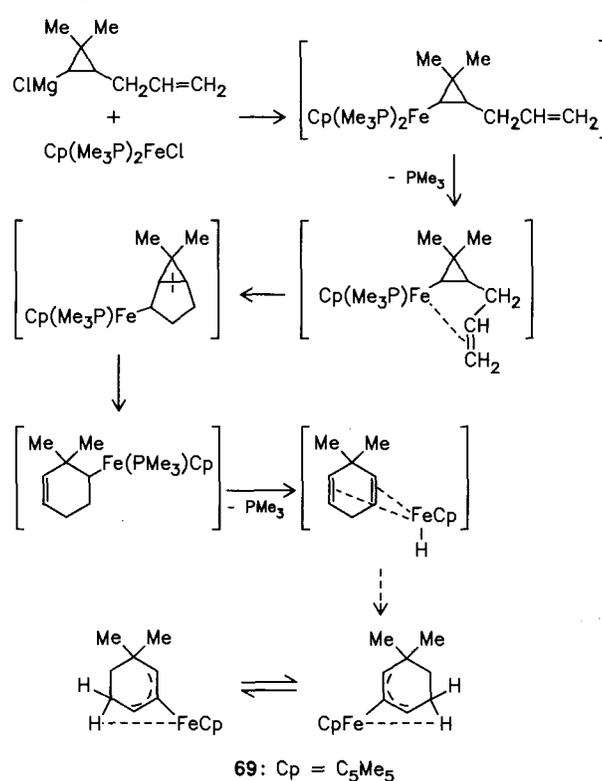
Die Struktur von **67** wurde durch Röntgenbeugung am Einkristall ermittelt (Abb. 3). Experimentelle Daten zur Strukturanalyse sind in Tab. 6–8 (siehe Experimenteller

Teil) zusammengefaßt. Am verzerrt tetraedrisch koordinierten Eisenatom wird jeweils eine Koordinationsstelle über eine relativ lange σ -Bindung Fe–C-5 (2.011(2) Å) und eine charakteristisch auf 1.398(3) Å (C-1–C-2) aufgeweitete π -Bindung des Liganden belegt, während Trimethylphosphan (Fe–P 2.190(1) Å) sowie der planare (± 0.004 Å) Penta-methylcyclopentadienyl-Ligand zwei weitere Stellen besetzen. In letzterem weisen sämtliche Methylgruppen vom Metall weg. Sie weichen durchschnittlich um 0.20(8) Å von der Ebene des Fünfringes ab.

Bei Cp(Ph₃P)Ru-Komplexen war es möglich, die im Temperaturbereich von 60–100°C verlaufende Bildung von (η^1, η^2 -4-Pentenyl)- und dessen Isomerisierung über (η^2 -Alkadien)hydridometall-Zwischenstufen in (η^3 -1-Ethylallyl)-ruthenium-Komplexe (¹H-NMR)¹⁹ zu verhindern. Dazu wurden C-1 und C-2 des Pentenylrestes in ein geminal dimethylsubstituiertes Cyclopropylsystem eingebunden, und das einzige β -H-Atom befand sich *trans*-ständig zum Metall¹⁰. Versuche zur Darstellung eines analogen (C₅Me₅)(Me₃P)Fe-Komplexes führten dagegen zu einem phosphanfreien Reaktionsprodukt, das als 1–3- η -Cyclohexenyleisen-Derivat **69** identifiziert wurde (Schema 10).

Das Eisenatom hat mit dem 6-H(*endo*)-Atom agostische Wechselwirkung [$\delta\delta\text{-H}(\textit{endo}) = -17.50$ bei 193 K, 200 MHz; ¹J_{C-6,H(*endo*)} = 79 Hz bei 163 K].

Schema 10



Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Argon als Schutzgas in ausgeheizten Apparaturen und mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr. – NMR-Untersuchungen:

Bruker WP-80 FT (^1H - und ^{31}P -NMR), Bruker AM-200 FT und WH-400 FT (^1H -NMR), Bruker WM-300 FT (^{13}C -NMR). Bei ^1H -NMR-Untersuchungen dienten folgende Signale als interner Standard: Von $[\text{D}_8]\text{THF}$ ($\delta = 3.58$), $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ($\delta = 2.09$) und $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ($\delta = 7.15$).

Die Eisen(II)-chlorid-Komplexe mit verschiedenen Phosphanen wurden analog Lit.²⁰ aus elektrochemisch gewonnenen Addukten von FeCl_2 in Ethanol oder THF hergestellt. Die Synthesen sind im allgemeinen nicht optimiert.

(Cyclopentadienyl)bis(triorganophosphan)eisenchloride 1–7. Allgemeine Methode: Jeweils ca. 10–40 mmol $(\text{L})_2\text{FeCl}_2$ und des entsprechenden Lithiumcyclopentadienids werden in ca. 100–150 ml THF umgesetzt. Nach 24–36 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die weitere Aufarbeitung richtet sich nach den Eigenschaften der Komplexe. Sie ist im folgenden beschrieben.

Chloro(η^5 -cyclopentadienyl)bis(methyldiphenylphosphan)eisen (1): Das aus 8.06 g (15.3 mmol) $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{FeCl}_2$ und 15.3 mmol CpLi erhaltene violette Rohprodukt wurde in 150 ml Toluol aufgenommen. Es wurde filtriert, das Filtrat unter Rühren mit 150 ml Pentan versetzt, wiederum filtriert, i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, erneut in 150 ml Toluol gelöst, mit 200 ml Pentan versetzt, filtriert und das Filtrat anschließend mehrere Tage bei -20°C gehalten. 0.40 g violette Kristalle wurden abgetrennt, aus der Mutterlauge wurden nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. weitere 2.2 g **1** als violetter Feststoff erhalten. Ausb. 2.6 g (4.7 mmol; 31%). Analyse s. Tab. 2.

Chloro(η^5 -cyclopentadienyl)bis(dimethyldiphenylphosphan)eisen (2): Zu 4.0 g (10.0 mmol) $(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{FeCl}_2$ in 80 ml THF wurden 10.0 mmol CpLi in 20 ml THF getropft. An der Eintropfstelle färbte sich die Lösung violett. Nach 48 h wurde von der braunen Suspension das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 100 ml Pentan suspendiert und filtriert. Nach Trocknen wurde der Feststoff in 200 ml CH_2Cl_2 gelöst. Es wurde filtriert und das Filtrat mit 150 ml Pentan versetzt. Den ockerfarbenen Niederschlag filtrierte man ab. Ausb. 1.35 g (3.12 mmol; 31%). — Analyse s. Tab. 2.

Chloro(η^5 -cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)eisen (3): Wie für **2** beschrieben wurden aus 5.0 g (18.3 mmol) $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{FeCl}_2$ und 18.3 mmol CpLi in 100 ml THF 2.10 g (6.8 mmol; 37%) **3** als gelber Feststoff erhalten. — Analyse s. Tab. 2.

Chloro(η^5 -methylcyclopentadienyl)bis(methyldiphenylphosphan)eisen (4): Das aus 13.2 g (25.0 mmol) $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{FeCl}_2$ und 25.0 mmol $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Li}$ in 200 ml THF erhaltene Rohprodukt wurde in 300 ml Pentan suspendiert und filtriert. Den getrockneten Feststoff extrahierte man bei ca. 40°C i. Vak. mit 300 ml Toluol, engte die Toluollösung i. Vak. auf ca. 30 ml ein und fällte durch Zugabe von 200 ml Pentan 4.5 g (7.9 mmol; 31.5%) **4** als violetten Feststoff aus. — Analyse s. Tab. 2.

Chloro(η^5 -methylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)eisen (5): Abweichend von der allgemeinen Methode wurden 38.6 mmol FeCl_2 als THF-Addukt in 100 ml Diethylether zunächst mit 5.87 g (77.2 mmol) Me_3P und anschließend mit 38.6 mmol $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Li}$ umgesetzt. Nach 24 h wurde die rotbraune Suspension filtriert. Vom violetten Filtrat entfernte man i. Vak. das Lösungsmittel und erhielt 4.45 g (13.8 mmol; 35.7%) **5** als violetten Feststoff. — Analyse s. Tab. 2.

Chlorobis(methyldiphenylphosphan)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)eisen (6): Das aus 5.23 g (9.9 mmol) $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{FeCl}_2$ und 9.9 mmol $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Li}$ in 150 ml THF nach 24 h erhaltene Rohprodukt wurde zunächst in 300 ml Toluol aufgenommen. Es wurde filtriert, vom Filtrat das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 200 ml Pentan gelöst. Es wurde erneut filtriert und das Filtrat

i. Vak. zur Trockne eingeengt. Man erhielt 3.55 g (5.7 mmol; 57%) **6** als violetten Feststoff. — Analyse s. Tab. 2.

Chloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)eisen (7): Das aus 4.18 g (15.0 mmol) $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{FeCl}_2$ und 15.0 mmol $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Li}$ erhaltene Rohprodukt wurde mit 200 ml Pentan extrahiert, filtriert und der Niederschlag mit zweimal 30 ml Pentan gewaschen. Von den vereinigten Filtraten entfernte man das Lösungsmittel, trocknete den Rückstand i. Vak. und erhielt 4.15 g (11.0 mmol; 73%) **7** als violetten Feststoff. — Analyse s. Tab. 2.

Tab. 2. Elementaranalysen der Komplexe 1–7

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analysen					
		C	H	Cl	Fe	P	
<u>1</u>	$\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{ClFeP}_2$ (556.8)	Ber.	66.87	5.61	6.37	10.03	11.13
		Gef.	66.89	5.37	6.56	9.92	11.05
<u>2</u>	$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{ClFeP}_2$ (432.7)	Ber.	58.29	6.29	8.19	12.91	14.32
		Gef.	58.05	6.35	8.05	12.72	13.97
<u>3</u>	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{ClFeP}_2$ (308.6)	Ber.	42.81	7.51	11.49	18.10	20.07
		Gef.	42.50	7.70	11.63	18.26	20.19
<u>4</u>	$\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{ClFeP}_2$ (570.9)	Ber.	67.32	5.83	6.21	9.78	10.85
		Gef.	67.19	5.68	6.36	9.65	10.98
<u>5</u>	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{ClFeP}_2$ (322.6)	Ber.	44.68	7.81	10.99	17.31	19.20
		Gef.	— ^{a)}	7.12	10.88	17.09	18.19
<u>6</u>	$\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{ClFeP}_2$ (627.0)	Ber.	68.96	6.59	5.66	8.91	9.88
		Gef.	69.80	6.06	5.13	8.73	9.71
<u>7</u>	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{ClFeP}_2$ (378.7)	Ber.	50.75	8.78	9.36	14.75	16.36
		Gef.	50.65	8.88	9.24	14.85	16.26

a) Nicht bestimmt.

(Cyclopentadienyl)bis(triorganophosphan)organyleisen-Komplexe 10–36, 54, 55

Methode A wurde überwiegend zum NMR-spektroskopischen Nachweis der Bildung instabiler Komplexe **10**, **17**, **21**, **23** und **54** mit C_3H_5 - und Ph_3P -Liganden sowie zur Herstellung von **24** und **36** benutzt. Dazu wurden jeweils etwa 10–20 mmol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{FeCl}_2$, CpLi und Organylmagnesiumhalogenid in 150–200 ml THF bei -80°C 24–48 h umgesetzt. Bei verschiedenen Temperaturen zwischen -80 und 20°C wurden Proben entnommen, und i. Vak. wurde vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ gelöst und ^{31}P - und u.U. auch ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht.

(η^5 -Cyclopentadienyl)ethylbis(triphenylphosphan)eisen (17) und (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^2 -ethylen)hydrido(triphenylphosphan)eisen (37): Das aus 6.5 g (10.0 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{FeCl}_2$, 10.0 mmol CpLi und 10.0 mmol EtMgBr in 200 ml THF nach 20 h bei -80°C erhaltene Reaktionsprodukt enthielt **17**, **37** und **40** im Molverhältnis 56:35:9. Dieses Verhältnis veränderte sich beim Erwärmen auf -20°C zu 9:82:9.

37: ^1H -NMR (80 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$; 193 K): $\delta = 3.99$ (s, Cp), 4.14 (s, C_2H_4), -10.06 (d, FeH , $J_{\text{Fe,H}} = 83$ Hz).

Ethyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)eisen (24): Vom Reaktionsgemisch aus 5.76 g (20.6 mmol) $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{FeCl}_2$, 20.6 mmol $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Li}$ und 61.8 mmol EtMgBr in 200 ml THF wurde nach 96 h bei 20°C das Lösungsmittel i. Vak.

entfernt. Den Rückstand extrahierte man mit 300 ml Toluol, filtrierte, engte das Filtrat i. Vak. auf ca. 30 ml ein, fügte 200 ml Pentan zu und filtrierte erneut. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 15 ml Pentan gelöst. Man filtrierte und versetzte das Filtrat mit ca. 1 ml Me_3P , wobei Farbänderung von Hellbraun nach Dunkelrot eintrat. Nach 24 h bei -20°C fielen dunkelrote Kristalle aus, die abgetrennt wurden. Nach ^{31}P -NMR enthielten 1.34 g Kristalle 94 mol-% **24** neben 6 mol-% **39**. Ausb. an **24**: 1.26 g (3.4 mmol; 16.4%).

24: ^1H -NMR²¹⁾ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 243 K): $\delta = 1.62$ [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 1.46 [t, 2-H(Et), $^3J_{1,2} = 7.8$ Hz], 1.04 [t, $\text{CH}_3(\text{P})$], 0.28 [q, 1-H(Et), $^3J_{\text{P},1-\text{H}} = 6.9$ Hz]. — Analyse s. Tab. 3.

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(2-phenylethyl)bis(trimethylphosphan)eisen (**36**): Jeweils 10.4 mmol $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{FeCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{Li}$ in 200 ml THF wurden 24 h bei 20°C gehalten. Nach Abkühlen auf -20°C wurden 50 mmol $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{MgCl}$ in 50 ml THF zugetropft, 48 h wurde bei dieser Temp. gehalten und anschließend bei -30°C i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand extrahierte man mit Toluol/Pentan (1:3) und filtrierte. Aus dem Filtrat fielen beim Stehenlassen bei -30°C 50 mg (0.11 mmol; 1%) **36** als rote Kristalle aus. — ^1H -NMR (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 243 K): $\delta = 7.44$ (m, o-H), 7.29 (m, m-H), 7.12 (durch Lösungsmittel überlagert; p-H), 2.63 (m, 2-H), 1.61 [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 0.99 (m, CH_3P), 0.32 (m, 1-H).

Methode B: Jeweils 3–10 mmol der Eisenchloridkomplexe **5–7** in 100 ml Toluol oder THF wurden mit einem 3–6fachen Überschuß etherischer Organomagnesiumhalogenid-Lösung bei den durch die Stabilität der jeweiligen Verbindungen bedingten Temp. 24–48 h gehalten. Anschließend wurde i. Vak. das Lösungsmittel entfernt. Den Rückstand extrahierte man mit Toluol und/oder Pentan, filtrierte, entfernte vom Filtrat i. Vak. das Lösungsmittel, nahm den Rückstand zur Abtrennung restlicher Anteile an MgCl_2 und Grignardverbindung erneut in 100 ml Pentan auf und filtrierte. Vom Filtrat wurde das Pentan i. Vak. entfernt und der Rückstand bei 0.001 Torr getrocknet.

Methyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)eisen (**16**): Aus 1.09 g (2.88 mmol) **7** in 100 ml Toluol und 3.7 ml 2.35 M etherische Lösung von 8.7 mmol MeMgBr bei 20°C wurden 0.55 g (1.54 mmol; 53%) **16** als dunkelroter Feststoff erhalten. — ^1H -NMR²¹⁾ (400 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 1.55$ [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 1.05 (t, CH_3P), -0.81 (t, FeCH_3 , $^3J_{\text{P},\text{H}} = 7.9$ Hz). — Analyse s. Tab. 3.

Butyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)eisen (**28**): 0.75 g (2.3 mmol) **5** in 100 ml Toluol und 3.4 ml 2.0 M etherische Lösung von 6.8 mmol BuMgCl wurden 20 h bei -20°C gehalten. Bei 20°C wurde aufgearbeitet. Ausb. 0.50 g (1.45 mmol; 63%), rotes, viskoses Öl. — ^1H -NMR (400 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 3.57$ [m, 3-H(Cp)], 3.46 [m, 2-H(Cp)], 1.80 [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 1.61 [m, 3-H(Bu)], 1.48 [m, 2-H(Bu)], 1.14 [t, 4-H(Bu)], 1.01 (t, CH_3P), 0.23 [m, 1-H(Bu), $^3J_{\text{P},1-\text{H}} \approx 7.5$ Hz]. — Analyse s. Tab. 3.

Ethenyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)eisen (**32**): Aus 1.33 g (3.51 mmol) **7** und 10.5 mmol Ethenylmagnesiumchlorid in 100 ml THF wurde bei 20°C ein Gemisch von **32** und **61** im Molverhältnis 56:44 (^{31}P -, ^1H -NMR) erhalten.

32: ^1H -NMR (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 8.08$ [m, 1-H(Ethenyl)], 6.49 [dq, 2-H(E) (Ethenyl)], 5.32 [dm, 2-H(Z) (Ethenyl)], 1.55 [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 1.12 (m, CH_3P).

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)phenyl-eisen (**34**): Aus 1.31 g (4.69 mmol) **7** und 14.07 mmol PhMgBr in 200 ml THF wurden bei Raumtemp. 0.40 g (0.95 mmol; 20%) **34**

als roter Feststoff erhalten. — ^1H -NMR (200 MHz; $[\text{D}_8]$ THF; 300 K): $\delta = 7.44$ [d, o-H(Ph)], 6.61 [m, m-H(Ph)], 6.49 [m, p-H(Ph)], 1.43 [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 1.31 (t, CH_3P).

Methode C: Zu 5–20 mmol **8** bzw. **9** in 100 ml THF oder Toluol wurden die doppelt äquivalente Menge des entsprechenden Phosphans und eine äquivalente Menge Organohalogenid gegeben. Die Mischung wurde 20–30 h bei den im einzelnen angegebenen Temperaturen gehalten; nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wurde der Rückstand in ca. 100 ml Toluol aufgenommen, dann wurde filtrierte. Die weitere Aufarbeitung richtete sich nach den Eigenschaften der Komplexe.

(η^5 -Cyclopentadienyl)methylbis(methyldiphenylphosphan)eisen (**11**): Die aus 3.83 g (10.3 mmol) **8**, 4.12 g (20.6 mmol) MePh_2P und 1.46 g (10.3 mmol) CH_3I in 100 ml THF bei -40°C (60 h) erhaltene Toluollösung (30 ml) wurde mit 200 ml Pentan versetzt. Das ausgefällte **11** wurde nach Filtrieren mit Pentan extrahiert. Aus der Pentanlösung fielen bei -20°C innerhalb mehrerer Tage 2.60 g (4.85 mmol; 47%) **11** als dunkelrote Kristalle. — ^1H -NMR (80 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol): $\delta = 3.89$ (t, Cp, $J_{\text{P},\text{H}} = 1.5$ Hz), 1.20 (m, CH_3P), 0.30 (t, FeCH_3 , $^3J_{\text{P},\text{H}} = 3.5$ Hz). — Analyse s. Tab. 3.

(η^5 -Cyclopentadienyl)bis(dimethylphenylphosphan)methyleisen (**12**): Der aus 1.52 g (4.66 mmol) **8**, 1.28 g (9.32 mmol) Me_2PhP und 0.66 g (4.66 mmol) CH_3I in 150 ml Toluol bei Raumtemp. nach Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. erhaltene Rückstand wurde in 200 ml Pentan aufgenommen und die Lösung filtrierte. Das Filtrat gab nach Abdampfen des Pentans 1.12 g (2.71 mmol; 58%) **12** als roten Feststoff. — ^1H -NMR (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 7-7.4$ (mehrere m, arom. H), 3.71 (t, Cp, $J_{\text{P},\text{H}} = 1.5$ Hz), 1.29 und 1.07 (je ein m, CH_3P) -0.16 (t, FeCH_3 , $^3J_{\text{P},\text{H}} = 7.7$ Hz). — Analyse s. Tab. 3.

(η^5 -Cyclopentadienyl)methylbis(trimethylphosphan)eisen (**13**): Die aus 4.25 g (11.4 mmol) **8**, 22.8 mmol Me_3P und 1.62 g (11.4 mmol) CH_3I erhaltene Toluollösung wurde i. Vak. zur Trockne eingengt. Sublimation des Rückstands bei $60-80^\circ\text{C}$ (Bad)/0.001 Torr gab 1.35 g (4.69 mmol; 41%) **13** als dunkelrote Kristalle. — ^1H -NMR²¹⁾ (80 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol): $\delta = 3.76$ (t, Cp), 1.03 (m, CH_3P), -0.46 (t, FeCH_3 , $^3J_{\text{P},\text{H}} = 8$ Hz). — Analyse s. Tab. 3.

Bis(dimethylphenylphosphan)methyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)eisen (**14**): Der aus 0.90 g (2.62 mmol) **9**, 0.73 g (5.24 mmol) Me_2PhP und 0.37 g (2.62 mmol) CH_3I in 150 ml Toluol bei Raumtemp. (24 h) nach Entfernen des Toluols i. Vak. erhaltene Rückstand wurde zweimal mit 100 ml Pentan extrahiert. Es wurde filtrierte und zur Trockne eingengt. Man erhielt 0.20 g (0.47 mmol; 18%) **14** als dunkelroten Feststoff. — ^1H -NMR (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 3.59$ [t, 3-H(Cp)], 3.25 [t, 2-H(Cp)], 1.64 [s, 1- $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 1.27 und 1.10 (2m, CH_3P), -0.24 (t, FeCH_3 , $^3J_{\text{P},\text{H}} = 7.5$ Hz). Das Produkt war durch **12** verunreinigt.

Methyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)eisen (**15**): Die aus 2.03 g (5.84 mmol) **9**, 0.89 g (11.68 mmol) Me_3P und 0.83 g (5.84 mmol) CH_3I in 150 ml Toluol bei Raumtemp. erhaltene Suspension wurde filtrierte. Vom Filtrat wurden bei 20°C i. Vak. die flüchtigen Bestandteile entfernt. Den Rückstand nahm man in 150 ml Pentan auf, filtrierte und entfernte vom Filtrat das Lösungsmittel. Destillation bei 80°C (Bad)/0.001 Torr gab 1.14 g (3.77 mmol, 65%) **15** als rotes, viskoses Öl. — ^1H -NMR (400 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 213 K): $\delta = 3.59$ und 3.38 [2m, 3- und 2-H(Cp)], 1.73 [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 1.01 (m, CH_3P), -0.55 (t, FeCH_3 , $^3J_{\text{P},\text{H}} = 7.8$ Hz). Das Produkt war durch **13** verunreinigt.

(η^5 -Cyclopentadienyl)ethylbis(methyldiphenylphosphan)eisen (**18**): Die aus 7.4 g (22.7 mmol) **8**, 9.1 g (45.4 mmol) MePh_2P und 2.47 g (22.7 mmol) EtBr in 150 ml Toluol bei Raumtemp. (16 h)

erhaltene Suspension wurde filtriert. Das Filtrat wurde auf 30 ml eingeeengt und mit 100 ml Pentan versetzt. Es fiel ein roter kristalliner Feststoff aus; Ausb. 6.95 g (12.7 mmol; 56%). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 297 K): $\delta = 7.09, 7.21, 7.36$ (mehrere m, arom. H), 4.03 (m, Cp), 1.78 [t, $\text{CH}_3(\text{Et})$], 1.20 (m, CH_3P), 1.06 (q, FeCH_2). Das Produkt ist zu ca. 4 mol-% durch **41** (^1H -, ^{31}P -NMR) verunreinigt. — Analyse s. Tab. 3.

(η^5 -Cyclopentadienyl)bis(dimethylphenylphosphan)ethyleisen (**19**): Der aus 1.21 g (3.7 mmol) **8**, 1.02 g (7.4 mmol) Me_2PhP und 0.40 g (3.7 mmol) EtBr in 150 ml THF bei Raumtemp. (20 h) nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene Rückstand wurde in 150 ml Pentan aufgenommen. Man filtrierte und erhielt nach Entfernen des Pentans vom Filtrat 1.25 g (2.93 mmol; 97%) **19** als roten Feststoff. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 7.2$ –7.0 (mehrere m, arom. H), 3.86 (t, Cp, $J_{\text{P,H}} = 1.5$ Hz), 1.54 [t, $\text{CH}_3(\text{Et})$], $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$, $^4J_{\text{P,H}} = 1.5$ Hz], 1.33 und 0.99 (2m, CH_3P), 0.76 (m, FeCH_2 , $^3J_{\text{P,H}} = 7.4$ Hz).

(η^5 -Cyclopentadienyl)ethylbis(trimethylphosphan)eisen (**20**): Die aus 4.06 g (12.45 mmol) **8**, 1.89 g (24.9 mmol) Me_3P und 1.36 g (12.45 mmol) EtBr in 100 ml Toluol bei -20°C (96 h) erhaltene Suspension wurde filtriert, das Filtrat zur Trockene i. Vak. bei Raumtemp. eingeeengt und der Rückstand in 100 ml Pentan aufgenommen. Nach Filtrieren wurde das Pentan i. Vak. entfernt. Man erhielt als Rückstand 2.25 g (7.14 mmol; 57%) **20**, das mit 4 mol-% **46** verunreinigt war. — **20**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 3.78$ (t, Cp, $J_{\text{P,H}} = 1.7$ Hz), 1.46 [tt, $\text{CH}_3(\text{Et})$], $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$, $^4J_{\text{P,H}} = 1.5$ Hz], 1.00 (m, CH_3P), 0.51 (m, FeCH_2 , $^3J_{\text{P,H}} = 7.5$ Hz).

Bis(dimethylphenylphosphan)ethyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)eisen (**25**): Von der aus 1.23 g (3.61 mmol) **9**, 1.0 g (7.22 mmol) Me_2PhP und 0.39 g (3.61 mmol) EtBr in 150 ml THF bei -10°C (20 h) erhaltenen Suspension wurde nach Erwärmen auf Raumtemp. i. Vak. das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in 100 ml Pentan aufgenommen, die Lösung filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockene eingeeengt. Diese Operation wurde wiederholt. Man erhielt 0.52 g (1.18 mmol; 33%) **25** als roten Feststoff. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 7.3$ –7.0 (mehrere m, arom. H), 3.69 [m, 3-H(Cp)], 3.52 [m, 2-H(Cp)], 1.79 [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 1.52 [tt, $\text{CH}_3(\text{Et})$], $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$, $^4J_{\text{P,H}} = 1.5$ Hz], 1.35 und 0.99 (2m, CH_3P), 0.60 (m, FeCH_2 , $^3J_{\text{P,H}} = 6.8$ Hz). — Analyse s. Tab. 3.

Ethyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)eisen (**22**): Wie bei **25** beschrieben, wurden aus 1.62 g (4.66 mmol) **9**, 0.71 g (9.32 mmol) Me_3P und 0.51 g (4.66 mmol) EtBr in 150 ml Toluol bei -20°C (24 h) 0.55 g (1.74 mmol; 37%) **22** als rotes viskoses Öl erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 3.57$ und 3.45 [2m, 3-, 2-H(Cp)], 1.84 [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 1.42 [t, $\text{CH}_3(\text{Et})$], 1.02 (m, CH_3P), 0.35 (q, FeCH_2). — Analyse s. Tab. 3.

Butyl(η^5 -cyclopentadienyl)bis(methyldiphenylphosphan)eisen (**26**): Das aus 1.83 g (5.6 mmol) **8**, 2.24 g (11.2 mmol) MePh_2P und 0.52 g (5.6 mmol) BuBr in 100 ml Toluol/5 ml THF bei Raumtemp. (65 h) nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. erhaltene Reaktionsgemisch wurde in 250 ml Toluol/Pentan (2:3) aufgenommen. Der nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels vom Filtrat erhaltene Rückstand wurde aus Pentan zwischen 20 und -30°C umkristallisiert. Man erhielt 1.5 g dunkelrote Kristalle der Zusammensetzung 1.25 g (2.16 mmol; 39%) **26** und 0.25 g (0.48 mmol; 8.5%) **41** ($^1\text{H-NMR}$).

26: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 297 K): $\delta = 7.3$ –6.95 (mehrere m, arom. H), 4.02 (t, Cp, $J_{\text{P,H}} = 1.5$ Hz), 1.93 [m, 2-H(Bu)], 1.71 [m, 3-H(Bu)], 1.22 (m, CH_3P), 1.19 [teilweise verdeckt, $\text{CH}_3(\text{Bu})$], 0.93 (m, FeCH_2 , $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$, $^3J_{\text{P,H}} \approx 8.2$ Hz).

Butyl(η^5 -cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)eisen (**27**): Der aus 2.12 g (7.06 mmol) $\text{Cp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{FeLi}(\text{TMED})$, 1.07 g (14.12 mmol) Me_3P und 0.65 g (7.06 mmol) BuCl in 100 ml THF bei Raumtemp. (21 h) nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene Rückstand wurde mit Pentan extrahiert. Nach Filtrieren und Entfernen des Pentans wurde der Rückstand in Pentan gelöst, die Lösung filtriert und anschließend bei -30°C gehalten. Man erhielt 0.80 g (2.42 mmol; 34%) **27** als dunkelrote Kristalle. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 3.77$ (t, Cp), 1.5 [mehrere m, 2-, 3-H(Bu)], 1.13 [t, $\text{CH}_3(\text{Bu})$], 1.01 (m, CH_3P), 0.40 [m, 1-H(Bu)].

(η^5 -Cyclopentadienyl)ethenylbis(methyldiphenylphosphan)eisen (**29**): Die aus 2.0 g (6.13 mmol) **8**, 2.45 g (12.26 mmol) MePh_2P und 0.38 g (6.13 mmol) Vinylchlorid in 150 ml Toluol/5 ml THF bei Raumtemp. (20 h) erhaltene Suspension wurde filtriert. Nach Einengen des Filtrats zur Trockene wurde der Rückstand in 100 ml Pentan gelöst. Nach Filtrieren wurde das Filtrat bei -25°C gehalten. Innerhalb von 2 d fielen 0.30 g (0.55 mmol) und nach Einengen der Mutterlauge auf ca. 20 ml weitere 0.45 g (0.82 mmol) **29** als rote Kristalle; Ausb. 22%. **29** war durch 10 mol-% **41** verunreinigt. — **29**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 7.62$ [m, 1-H(Ethenyl)], 7.6–7.0 (mehrere m, arom. H), 6.61 [m, 2-H(E)(Ethenyl)], 6.22 [2-H(Z)(Ethenyl)], $^3J_{1,2(E)} = 10.9$, $^3J_{1,2(Z)} = 18.1$, $^2J_{2(E),2(Z)} = 3.8$, $^3J_{\text{P,1-H}} = 9.4$, $^4J_{\text{P,2-H(E)}} = 5.1$, $^4J_{\text{P,2-H(Z)}} = 1.8$ Hz], 3.98 (t, Cp), 1.23 (m, CH_3P).

(η^5 -Cyclopentadienyl)ethenylbis(trimethylphosphan)eisen (**30**): Aus dem mit 3.53 g (10.82 mmol) **8**, 1.65 g (21.64 mmol) Me_3P und 0.67 g (10.82 mmol) Vinylchlorid in 100 ml Toluol bei Raumtemp. (40 h) nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels vom Filtrat erhaltenen Rückstand sublimierten bei 60– 80°C (Bad)/0.0001 Torr 2.2 g (7.3 mmol; 68%) **30** als rotes kristallines Sublimat. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 7.43$ [m, 1-H(Ethenyl)], 6.38 [m, 2-H(E)(Ethenyl)], 5.73 [m, 2-H(Z)(Ethenyl)], $^3J_{1,2(E)} = 11.1$, $^3J_{1,2(Z)} = 18.1$, $^2J_{2(E),2(Z)} = 4.0$, $^3J_{\text{P,1-H}} = 8.2$, $^4J_{\text{P,2-H(E)}} = 4.9$, $^4J_{\text{P,2-H(Z)}} = 2.0$ Hz], 3.87 (t, Cp), 1.01 (t, CH_3P). — Analyse s. Tab. 3.

Ethenyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)eisen (**31**): Analog zu **30** wurden aus 1.76 g (5.07 mmol) **9**, 0.77 g (10.14 mmol) Me_3P und 0.32 g (5.07 mmol) Vinylchlorid in 150 ml Toluol bei Raumtemp. (24 h) bei anschließender Destillation bei 80– 100°C (Bad)/0.0001 Torr 0.93 (2.96 mmol; 58%) **31** als rotes, viskoses Öl erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 7.75$ [m, 1-H(Ethenyl)], 6.48 [m, 2-H(E)(Ethenyl)], 5.50 [m, 2-H(Z)(Ethenyl)], 3.60 und 3.54 [2m, 3-, 2-H(Cp)], 1.86 [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 1.04 (m, CH_3P). — Analyse s. Tab. 3.

(η^5 -Cyclopentadienyl)ethenylbis(dimethylphenylphosphan)eisen (**55**): Das aus 1.1 g (3.37 mmol) **8**, 0.93 g (6.74 mmol) Me_2PhP und 0.21 g (3.37 mmol) Vinylchlorid in 150 ml THF bei Raumtemp. (24 h) nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene feste Reaktionsgemisch wurde in 30 ml Toluol aufgenommen. Es wurde mit 20 ml Pentan versetzt und filtriert. Vom Filtrat entfernte man die Lösungsmittel i. Vak., löste den Rückstand in 30 ml Pentan, filtrierte und hielt das Filtrat bei -80°C . Es fielen orangefarbene Kristalle aus, die jedoch beim Erwärmen auf 20°C schmolzen. **55** war mit 15 mol-% **44** verunreinigt. — **55**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 7.50$ [m, 1-H(Ethenyl)], 7.15–6.95 (mehrere m, arom. H), 6.51 [m, 2-H(E)(Ethenyl)], 5.98 [m, 2-H(Z)(Ethenyl)], 3.83 (t, Cp), 1.28 und 1.17 (2m, CH_3P).

(η^5 -Cyclopentadienyl)phenylbis(trimethylphosphan)eisen (**33**): Der aus 2.02 g (6.73 mmol) $\text{Cp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{FeLi}(\text{TMED})$, 1.02 g (13.46 mmol) Me_3P und 0.75 g (6.73 mmol) Chlorbzoll in 150 ml THF bei Raumtemp. (24 h) nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene Rückstand wurde in 200 ml Toluol aufgenommen. Man filtrierte und engte das Filtrat zur Trockene ein, nahm mit 20 ml

Pentan auf und filtrierte erneut. Das Filtrat wurde bei -20°C gehalten. Innerhalb von 3 d fielen 0.35 g kristalliner Feststoff, der mit Ferrocen verunreinigt war. Ferrocen wurde bei Raumtemp./0.0001 Torr durch Sublimation abgetrennt. Es blieben 0.18 g (0.51 mmol; 7.6%) **33** als orangefarbene Kristalle zurück. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_8]$ THF; 300 K): $\delta = 7.47$ (m, *o*-H), 6.57 und 6.52 (2m, *m*-, *p*-H), 3.91 (s, Cp), 1.31 (m, CH_3P). — Analyse s. Tab. 3.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(2-phenylethyl)bis(trimethylphosphan)eisen (**35**): Die aus 1.38 g (4.23 mmol) **8**, 0.64 g (8.46 mmol) Me_3P und 0.78 g (4.28 mmol) 1-Brom-2-phenylethan in 150 ml Toluol bei Raumtemp. (24 h) erhaltene Suspension wurde auf 10 ml i. Vak. eingengt, mit 150 ml Pentan versetzt und filtriert. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 60 ml Pentan aufgenommen. Man filtrierte und hielt das Filtrat bei -80°C . Innerhalb von 3 d fielen 0.75 g (1.98 mmol; 46%) **35** als rote Kristalle aus. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ THF; 300 K): $\delta = 7.1$ (m, arom. H), 3.81 (t, Cp), 2.63 [m, 2-H(Et)], 1.27 (m, CH_3P), 0.53 [m, 1-H(Et)].

(Cyclopentadienyl)hydridobis(triorganophosphan)eisen-Komplexe **40**–**48**: Die Komplexe **40**, **45** und **48** wurden nach Methode D (analog A) aus $(\text{Li})_2\text{FeCl}_2$, CpLi und Isopropyl- bzw. *tert*-Butylmagnesiumhalogenid hergestellt. Zur Darstellung der Komplexe **42**, **43** und **47** wurde Methode E (analog B) ausgehend von **4**, **5** bzw. **6** und *tert*-Butylmagnesiumchlorid benutzt, und die Komplexe **41**, **44** und **46** wurden nach Methode F (analog C) aus **8**, Triorganophosphan und Isopropyl- oder *tert*-Butylhalogenid gewonnen.

(η^5 -Cyclopentadienyl)hydridobis(triphenylphosphan)eisen (**40**): Die aus 3.62 g (5.56 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{FeCl}_2$, 5.56 mmol CpLi und 5.1 ml 1.09 M THF-Lösung von 5.56 mmol *i*PrMgBr in 100 ml THF bei Raumtemp. erhaltene Suspension wurde i. Vak. zur Trockene eingengt. Den Rückstand nahm man in 80 ml Toluol auf, setzte 100 ml Pentan zu und filtrierte. Vom Filtrat wurden die Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Den Rückstand löste man in 15 ml Toluol, setzte 150 ml Pentan zu und filtrierte. Das Filtrat wurde bei -20°C gehalten. Innerhalb 5 d fielen 1.0 g (1.55 mmol; 28%) **40** als rote Kristalle aus. — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 308 K): $\delta = 7.5$ – 6.9 (mehrere m, arom. H), 3.90 (t, Cp), -13.45 (t, FeH, $^2J_{\text{P,H}} = 70.5$ Hz). — Analyse s. Tab. 3.

Bis(dimethylphenylphosphan)hydrido(η^5 -methylcyclopentadienyl)eisen (**45**): Eine Suspension von 3.27 g (8.11 mmol) $(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{FeCl}_2$ und 0.70 g (8.11 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{C}_3\text{H}_4\text{Li}$ in 125 ml Ether wurde 4 h bei Raumtemp. gerührt und nach langsamer Zugabe von 28 ml 1.9 M ether. Lösung von 55.1 mmol *i*PrMgCl 48 h bei dieser Temp. gehalten. Anschließend wurden zur Ausfällung des MgCl_2 4.68 ml 1,4-Dioxan zugegeben und filtriert. Das Filtrat wurde mit luftfreiem Wasser versetzt und die wässrige Phase mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Man nahm den Rückstand in Pentan auf, filtrierte und trocknete das Filtrat über Molekularsieb. Nach Abtrennen der Lösung wurde diese vom Pentan i. Vak. befreit und der Rückstand in $[\text{D}_8]$ Toluol (2 ml) gelöst. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 7.48$ (m, *o*-H), 7.15–6.95 (mehrere m, arom. H), 3.94 und 3.59 [2m, 3-, 2-H(Cp)], 2.01 [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 1.27 und 1.25 (2m, CH_3P), -15.73 (t, FeH, $^2J_{\text{P,H}} = 74$ Hz).

Hydrido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)eisen (**48**): Die aus 1.8 g (6.45 mmol) $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{FeCl}_2$, 0.92 g (6.45 mmol), $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Li}$ und 19.3 ml 0.97 M ether. Lösung von 18.6 mmol *tert*-Butylmagnesiumchlorid in 100 ml THF bei Raumtemp. (18 h) erhaltene Suspension wurde i. Vak. zur Trockene eingengt. Man nahm in 200 ml Toluol auf, filtrierte, versetzte das Filtrat mit

150 ml Pentan, filtrierte und engte das Filtrat zur Trockene i. Vak. ein. Bei der Destillation bei 140°C (Bad)/0.0001 Torr erhielt man 0.90 g (2.62 mmol; 41%) **48** als rotes viskoses Öl, das beim Abkühlen kristallisierte. — $^1\text{H-NMR}^{21}$ (200 MHz; $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 1.85$ [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 1.19 (m, CH_3P), -17.50 (t, FeH, $^2J_{\text{P,H}} = 76$ Hz).

Hydrido(η^5 -methylcyclopentadienyl)bis(methyldiphenylphosphan)eisen (**42**): Die Suspension aus 0.80 g (1.4 mmol) **4** und 5.2 ml 0.97 M ether. Lösung von 5.0 mmol *tert*-Butylmagnesiumchlorid in 80 ml THF wurde 24 h bei Raumtemp. gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde in 150 ml Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat zur Trockene eingengt. Diese Operation zur Abtrennung der Mg-Verbindungen wurde wiederholt. Man erhielt nach Entfernen des Pentans i. Vak. 0.15 g (0.28 mmol; 20%) **42** als roten Feststoff. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 7.66$ (m, arom. H), 7.41 (m, arom. H), 7.0 (m, arom. H), 3.89 [t, 3-H(Cp); $J_{\text{P,H}} = 1.9$ Hz], 3.36 [t, 2-H(Cp), $J_{\text{P,H}} = 2.1$ Hz], 1.97 [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 1.41 (m, CH_3P), -14.91 (t, FeH; $^3J_{\text{P,H}} = 72.0$ Hz).

Hydridobis(methyldiphenylphosphan)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)eisen (**43**): Die aus 1.22 g (1.95 mmol) **6** und 10.0 ml M ether. Lösung von 9.7 mmol *tert*-Butylmagnesiumchlorid in 100 ml THF bei Raumtemp. (24 h) erhaltene Suspension wurde, wie bei **42** beschrieben, aufgearbeitet. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 7.91$ (m, arom. H), 7.4–6.9 (mehrere m, arom. H), 1.50 (s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$), 1.39 (m, CH_3P), -16.28 (t, FeH, $^2J_{\text{P,H}} = 71.3$ Hz).

Hydrido(η^5 -methylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)eisen (**47**): Das aus 0.82 g (2.54 mmol) **4** und 7.9 ml 0.97 M ether. Lösung von 7.62 mmol *tert*-Butylmagnesiumchlorid in 100 ml Toluol erhaltene Reaktionsgemisch wurde, wie bei **42** beschrieben, aufgearbeitet. Bei der Destillation bei 80 – 100°C (Bad)/0.0001 Torr erhielt man 0.20 g (0.69 mmol; 27%) **47** als rotes, viskoses Öl. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 3.91$ [m, 3-H(Cp)], 3.68 [m, 2-H(Cp)], 2.11 [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 1.16 (m, CH_3P), -16.35 (t, FeH, $^2J_{\text{P,H}} = 76.3$ Hz). — Analyse s. Tab. 3.

(η^5 -Cyclopentadienyl)bis(methyldiphenylphosphan)propyleisen (**51**) und (η^5 -Cyclopentadienyl)hydridobis(methyldiphenylphosphan)eisen (**41**): Die aus 8.3 mmol **8**, 3.32 g (16.6 mmol) MePh_2P und 0.65 (8.3 mmol) Isopropylchlorid in 100 ml THF bei Raumtemp. (40 h) erhaltene Suspension wurde i. Vak. zur Trockene eingengt. Den Rückstand nahm man in 150 ml Toluol auf, filtrierte, engte das Filtrat auf 50 ml ein und filtrierte nach Zugabe von 100 ml Pentan. Das Filtrat wurde zur Trockene eingengt. Den Rückstand löste man in 70 ml Pentan. Beim Stehenlassen bei -80°C setzten sich an der Gefäßwandung 2.33 g (4.12 mmol; 50%) **51** als rote Kristalle ab. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 7.34$ (m, arom. H), 7.24 (m, arom. H), 7.10–6.95 (m, arom. H), 4.02 (m, Cp, $J_{\text{P,H}} = 1.6$ Hz), 1.96 [m, 2-H(Pr)], 1.38 [t, 3-H(Pr)], 1.22 (m, CH_3P), 0.96 [m, 1-H(Pr)]. — Analyse s. Tab. 3.

51 wurde in 25 ml Toluol gelöst und die Lösung 24 h bei 60°C gehalten. Man erhielt **41**. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 7.64$ (m, 2 *o*-H), 7.36 (m, 2 *o*-H), 7.14 (m, 2*m*-H, 1*p*-H), 6.96 (m, 2*m*-H, 1*p*-H), 3.89 (t, Cp, $J_{\text{P,H}} = 1.5$ Hz), 1.39 (m, CH_3P), -14.97 (t, FeH, $^2J_{\text{P,H}} = 72.8$ Hz). — Analyse s. Tab. 3.

(η^5 -Cyclopentadienyl)bis(dimethylphenylphosphan)hydrido(eisen (**44**): Die aus 5.45 mmol **8**, 1.5 g (10.9 mmol) Me_2PhP und 0.50 g (5.45 mmol) *tert*-Butylmagnesiumchlorid in 150 ml THF bei Raumtemp. (18 h) erhaltene Suspension wurde i. Vak. zur Trockene eingengt. Man löste den Rückstand in 50 ml Toluol, versetzte mit 150 ml Pentan, filtrierte, entfernte vom Filtrat i. Vak. die Lösungsmittel, nahm den Rückstand in 150 ml Pentan auf und filtrierte. Aus dem Filtrat fielen bei -20°C 0.79 g (1.98 mmol; 36%) **44** als orangefarbene Kristalle. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol;

Tab. 3. Elementaranalysen von Organyleisen-, Hydrido-eisen- und weiteren Komplexen

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analysen	C H Fe P			
			C	H	Fe	P
11	C ₃₂ H ₃₄ FeP ₂ (536.4)	Ber.	71.65	6.39	10.41	11.55
		Gef.	71.40	6.45	10.29	11.64
12	C ₂₂ H ₃₀ FeP ₂ (412.3)	Ber.	64.09	7.33	13.54	15.02
		Gef.	63.63	7.10	13.90	15.19
13	C ₁₂ H ₂₆ FeP ₂ (288.1)	Ber.	50.02	9.09	19.38	21.50
		Gef.	50.16	9.08	19.48	21.34
16	C ₁₇ H ₃₆ FeP ₂ (358.3)	Ber.	56.99	10.13	15.59	17.28
		Gef.	57.10	9.67	15.86	17.26
18	C ₃₃ H ₃₆ FeP ₂ (550.5)	Ber.	72.01	6.59	10.15	11.25
		Gef.	72.03	6.66	10.15	11.06
22	C ₁₄ H ₃₀ FeP ₂ (316.2)	Ber.	53.18	9.56	17.66	19.59
		Gef.	53.76	9.83	17.32	19.10
24	C ₁₈ H ₃₈ FeP ₂ (372.3)	Ber.	58.07	10.29	15.00	16.64
		Gef.	58.16	10.10	15.14	16.73
25	C ₂₄ H ₃₄ FeP ₂ (440.3)	Ber.	65.96	7.78	12.68	14.06
		Gef.	65.43	7.93	12.61	13.90
26	C ₃₅ H ₄₀ FeP ₂ (578.5)	Ber.	72.66	6.97	9.65	10.71
		Gef.	72.55	6.88	9.78	10.62
30	C ₁₃ H ₂₆ FeP ₂ (300.2)	Ber.	52.02	8.73	18.61	20.64
		Gef.	52.15	8.40	18.46	20.81
31	C ₁₄ H ₂₈ FeP ₂ (314.2)	Ber.	53.52	8.98	17.78	19.71
		Gef.	53.75	8.56	17.95	19.62
33	C ₁₇ H ₂₈ FeP ₂ (350.2)	Ber.	58.30	8.06	15.95	17.69
		Gef.	58.32	7.85	15.88	17.82
51	C ₃₄ H ₃₈ FeP ₂ (564.5)	Ber.	72.35	6.79	9.89	10.98
		Gef.	72.34	6.78	9.72	11.13
40	C ₄₁ H ₃₆ FeP ₂ (646.5)	Ber.	76.17	5.61	8.64	9.58
		Gef.	76.37	5.76	8.76	9.39
41	C ₃₁ H ₃₂ FeP ₂ (522.4)	Ber.	71.27	6.17	10.69	11.85
		Gef.	70.66	6.30	10.69	12.06
44	C ₂₁ H ₂₈ FeP ₂ (398.3)	Ber.	63.33	7.09	14.02	15.56
		Gef.	63.26	7.04	14.08	15.68
46	C ₁₁ H ₂₄ FeP ₂ (274.1)	Ber.	48.24	8.83	20.39	22.62
		Gef.	48.10	8.99	20.19	22.61
47	C ₁₂ H ₂₆ FeP ₂ (288.1)	Ber.	50.02	9.10	19.38	21.50
		Gef.	50.19	8.75	19.54	21.38
39	C ₁₅ H ₂₉ FeP (296.2)	Ber.	60.81	9.86	18.85	10.45
		Gef.	60.52	10.10	18.85	10.36
57	C ₂₂ H ₂₅ FeP (376.3)	Ber.	70.23	6.70	14.84	8.23
		Gef.	70.29	6.82	14.76	8.18
58	C ₁₇ H ₂₃ FeP (314.2)	Ber.	64.99	7.38	17.78	9.89
		Gef.	65.43	7.46	17.44	9.52
59	C ₁₂ H ₂₁ FeP (252.1)	Ber.	57.16	8.39	22.15	12.28
		Gef.	57.19	8.35	22.33	12.17
61	C ₁₇ H ₃₁ FeP (322.3)	Ber.	63.36	9.70	17.33	9.61
		Gef.	63.37	9.63	17.09	9.78
62	C ₁₃ H ₂₃ FeP (266.2)	Ber.	58.67	8.71	20.98	11.64
		Gef.	58.46	9.40	20.63	11.39
67	C ₂₂ H ₃₃ FeP (384.3)	Ber.	68.75	8.66	14.53	8.06
		Gef.	68.62	8.69	14.42	8.14
69	C ₁₈ H ₁₈ Fe (300.3)	Ber.	72.00	9.40	18.60	
		Gef.	71.96	9.33	18.46	

300 K): $\delta = 7.48$ (m, arom. H), 7.1–6.9 (mehrere m, arom. H), 3.99 (t, Cp), 1.25 (m, CH₃P), –15.65 (t, FeH, ²J_{P,H} = 74 Hz). – Analyse s. Tab. 3.

(η^5 -Cyclopentadienyl)hydrido-bis(trimethylphosphan)eisen (46): Das aus 9.0 mmol Cp(C₂H₄)₂FeLi(TMED), 1.37 g (18.0 mmol) Me₃P und 0.83 g (9.0 mmol) *n*-BuCl in 100 ml THF bei Raumtemp. (24 h) erhaltene Rohprodukt bestand aus 46 und Butyl(η^5 -cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)eisen (27) im Verhältnis 56:44 (³¹P-NMR). Das Gemisch wurde in 200 ml Toluol aufgenommen, die Lösung 2 h bei 100°C gehalten und nach dem Abkühlen filtriert. Das Filtrat engte man zur Trockene ein, nahm den Rückstand in 80 ml Pentan auf und filtrierte. Beim Stehenlassen des Filtrats bei –30°C fielen 0.15 g Ferrocen an. Die Pentanlösung wurde eingengt, bei der Destillation des Rückstands bei 100°C/0.0001 Torr wurden 0.90 g (3.28 mmol; 37%) 46 als orangefarbenes Destillat erhalten. – ¹H-NMR²¹⁾ (400 MHz; [D₈]Toluol; 300 K): $\delta = 3.97$ (t, Cp, J_{P,H} = 1.9 Hz), 1.11 (m, CH₃P), –16.28 (t, FeH, ²J_{P,H} = 76.8 Hz). – Analyse s. Tab. 3.

(η^2 -Alken)(η^5 -cyclopentadienyl)hydrido(triorganophosphan)eisen-Komplexe

Nachweis von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^2 -ethylen)hydrido(triphenylphosphan)eisen (37): Zu einer Suspension von 6.5 g (10.0 mmol) (Ph₃P)₂FeCl₂ in 200 ml THF wurde bei –80°C eine Lösung von 10.0 mmol CpLi und 10.0 mmol EtMgBr in 30 ml THF getropft. Nach 20 h wurden 10 ml Lösung abgenommen, bei –80°C i.Vak. vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand wurde anschließend in 10 ml [D₈]Toluol gelöst und die Lösung bei –80°C filtriert. 6 Proben des Filtrates wurden bei den in Tab. 4 angegebenen Temperaturen gehalten, die Zusammensetzung der Proben wurde ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch bestimmt. Außer 37, 40 und 17 war auch Ferrocen gebildet worden (¹H-NMR).

Tab. 4. Bildung von 37 bei verschiedenen Temperaturen

	Zusammensetzung [mol-%] ^{a)} bei verschiedenen Temp. [°C]					
	–80	–40	–20	–10	0	30
37	35	72	82	84	86	89
40	9	7	9	12	10	11
17	56	21	9	5	4	0

^{a)} Durch Integration der ³¹P-NMR-Signale bestimmt und auf 100 normiert.

Nachweis von (η^2 -Ethylen)hydrido(methyldiphenylphosphan)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)eisen (38): Eine Suspension von 1.45 g (2.75 mmol) (MePh₂P)₂FeCl₂ in 100 ml THF wurde mit 0.39 g (2.75 mmol) C₅(CH₃)₅Li in 20 ml THF versetzt und 24 h bei Raumtemp. gehalten. Nach Kühlen auf –40°C wurden 10.0 ml 1.35 M ether. Lösung von 13.5 mmol EtMgBr zugetropft und 48 h bei –40°C gehalten. Von der Reaktionsmischung wurde bei –40°C i.Vak. das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 200 ml Toluol/Pentan (1:1) aufgenommen. Nach Filtrieren engte man das Filtrat zur Trockene ein, nahm den Rückstand in 50 ml Pentan auf, filtrierte erneut und engte das Filtrat zur Trockene bei –30°C i.Vak. ein. Der Rückstand enthielt neben 38 Komplex 43 und MePh₂P (¹H-NMR). – 38: ¹H-NMR (200 MHz; [D₈]Toluol; 243 K): $\delta = -10.06$ (d, FeH, J_{P,H} = 90 Hz).

(η^2 -Ethylen)hydrido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)eisen (39): Eine Suspension von 7.0 mmol FeCl₂ in 150 ml Ether wurde bei Raumtemp. mit 1.06 g (14.0 mmol) Me₃P versetzt. Nach 2 h wurden 1.0 g (7.0 mmol) C₅(CH₃)₅Li zugegeben. Nach

18 h wurden 35 ml 0.86 M ether. Lösung von 30 mmol EtMgBr zugetropft und das Reaktionsgemisch 24 h bei Raumtemp. gehalten. Dann filtrierte man die rotbraune Suspension, versetzte das Filtrat mit 2.64 g (30.0 mmol) 1,4-Dioxan und filtrierte nach 1 h den Niederschlag von Magnesiumdihalogenid-Dioxan ab. Das hellrote Filtrat wurde bei 0°C durch Zugabe luftfreien Wassers unter Argon hydrolysiert. Die Etherphase trennte man ab und extrahierte die Wasserphase dreimal mit je 30 ml Ether. Die vereinigten Etherphasen wurden i. Vak. zur Trockene eingedampft. Bei 50°C (Bad)/0.0001 Torr sublimierten 0.63 g (2.12 mmol; 30%) **39** als orangegelber Feststoff. — $^1\text{H-NMR}^{21)}$ (400 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 253 K): $\delta = 1.66$ [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 1.45 [m, 4-H(Ethylen)], $^2J_{1,4} = 1.6$, $^3J_{2,4} = 11.4$, $^3J_{3,4} = 8.8$ Hz], 1.34 [m, 3-H(Ethylen)], 1.24 [m, 2-H(Ethylen)], 0.66 (m, CH_3P), 0.51 [m, 1-H(Ethylen), $J_{\text{P,H}} = 16.8$ Hz], -11.73 (d, FeH, $^2J_{\text{P,H}} = 96.0$ Hz), Numerierung der Ethylenprotonen s. Abb. 1, Analyse s. Tab. 3.

Nachweis von (η^2 -1-Buten)hydrido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)eisen (49): Bei -80°C wurden zu 0.72 g (1.9 mmol) **7** in 80 ml Toluol 2.82 ml 2.02 M ether. Lösung von 5.7 mmol BuMgCl getropft. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Probe nach Abdampfen des Lösungsmittels, Aufnehmen des Rückstands in $[\text{D}_8]$ Toluol und Filtrieren bei -80°C zeigte die Anwesenheit von **49**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 193 K): $\delta = 1.64$ [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 0.85 (d, CH_3P), -14.57 (d, FeH, $^2J_{\text{P,H}} = 100$ Hz).

Nachweis von Hydrido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)(η^2 -styrol)eisen (50): Ließ man eine Lösung von **36** in Pentan mehrere Tage bei 0°C stehen, entfernte dann die flüchtigen Bestandteile i. Vak. und löste den Rückstand in $[\text{D}_8]$ Toluol, so konnte **50** nachgewiesen werden. — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 243 K): $\delta = -12.87$ (d, FeH, $^2J_{\text{P,H}} = 102$ Hz).

[1-3- η :5,6- η -Cyclooctadienyl](η^5 -cyclopentadienyl)eisen (52) und (1-3- η -Cyclooctenyl)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen (53): 11.2 mmol **8**, 1.70 g (22.4 mmol) Me_3P und 1.04 g (11.2 mmol) BuCl in 110 ml Toluol/THF (10:1) wurden 3 d bei Raumtemp. gehalten. Dann wurde filtriert und zur Trockene eingengt. Bei der Destillation des Rückstands wurden 1.8 g dunkelrotes, viskoses Öl erhalten, das aus **46**, **52** und **53** ($^1\text{H-NMR}$) bestand.

52: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 4.68$ (m, 1-H, $^3J_{8,1} = 6.5$, $^3J_{8,1} = 9.5$, $^3J_{2,1} = 8.0$ Hz), 3.81 (s, Cp), 3.70 (m, 6-H, $^3J_{7,6} = 6.7$, $^3J_{7,6} = 1.3$, $^3J_{5,6} = 8.7$ Hz), 3.56 (m, 3-H, $^3J_{2,3} = 7.0$, $^3J_{4,3} = 5.4$, $^3J_{4,3} = 9.2$ Hz), 2.95 (m, 2-H), 2.64 (2m, 4-H', 7-H, $^3J_{4,5} = 8.7$, $^2J_{4,4'} = -13.8$, $^3J_{7,8} = 12.7$, $^3J_{7,8} = 10.1$, $^2J_{7,7'} = -14.0$ Hz), 2.29 (m, 5-H, $^3J_{5,4} = 7.0$ Hz), 2.00 (m, 7-H', $^3J_{7,8} = 7.2$, $^3J_{7,8} = 1.3$ Hz), 1.84 (m, 8-H', $^2J_{8,8} = -13.9$ Hz), 1.47 (m, 4-H), 0.65 (m, 8-H).

53: $\delta = 5.69$ (t, 2-H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz), 3.94 (s, Cp), 3.79 (m, 1-, 3-H), 3.55 (m, 4-, 8-H, $^3J_{4,5} = 3.3$ Hz), 1.73 (m, 5-H, $^2J_{5,5'} = -14.9$, $^3J_{5,6} = 4.2$, $^3J_{5,6} = 3.0$ Hz), 1.43 (m, 5-H', $^3J_{5,6} = 3.3$, $^3J_{5,6'} = 13.4$ Hz), 0.92 (m, 6-H, $^2J_{6,6'} = -13.4$ Hz), -0.62 (m, 6-H').

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -1-methylallyl)(trioorganophosphan)eisen-Komplexe

Allgemeine Vorschrift: Die Verbindungen **57–60** wurden aus **8** bzw. **9**, Crotylchlorid und Phosphan dargestellt. Je ca. 10 mmol der Komponenten in 100–150 ml THF oder Toluol wurden 24–48 h bei -10°C gehalten. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemp. nahm man den Rückstand in 100 ml Toluol auf, setzte 100 ml Pentan zu und filtrierte. Das Filtrat wurde zur Trockene eingengt. Die Komplexe **58–60** wurden bei 0.0001 Torr destilliert, **57** aus Pentan kristallisiert.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -1-methylallyl)(methylidiphenylphosphan)eisen (57): Aus 10.3 mmol **8**, 2.06 g (10.3 mmol) MePh_2P und 0.93 g (10.3 mmol) Crotylchlorid in 120 ml THF wurden 1.48 g

(3.93 mmol; 38%) **57** als dunkelrote Kristalle erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 7.50$ [m, *o*-H(Ph)], 7.1–7.0 [m, *m*-, *p*-H(Ph)], 4.32 [m, 2-H(*meso*)], 3.78 (m, Cp), 2.70 [m, 3-H(*syn*)], 1.79 (d, 1- CH_3), 1.31 (d, CH_3P), 0.23 [m, 1-H(*anti*)], -0.40 [m, 3-H(*anti*)]. — Analyse s. Tab. 3.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(dimethylphenylphosphan)(η^3 -1-methylallyl)eisen (58): Aus 5.36 mmol **8**, 0.74 g (5.36 mmol) Me_2PhP und 0.48 g (5.36 mmol) Crotylchlorid in 150 ml THF wurden durch Destillation bei 100°C (Bad)/0.0001 Torr 0.8 g (2.55 mmol; 47.5%) **58** als dunkelrotes, viskoses Öl erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 7.53$ [m, *o*-H(Ph)], 7.1 (m, *m*-, *p*-H), 4.30 [m, 2-H(*meso*)], $^3J_{2,3\text{syn}} = 7.1$, $^3J_{2,3\text{anti}} = 9.9$, $^3J_{2,1\text{anti}} = 9.3$, $J_{\text{P,H}} = 1.8$ Hz], 3.73 (m, Cp, $J_{\text{P,H}} = 2.0$ Hz), 2.59 [m, 3-H(*syn*)], $^2J_{\text{H,H}} = 1.9$, $^4J_{\text{H,H}} = 0.6$, $J_{\text{P,H}} = 1.2$ Hz], 1.77 (dd, 1- CH_3 , $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$, $J_{\text{P,H}} = 1.7$ Hz), 1.00 (m, CH_3P), 0.97 (m, CH_3P), 0.22 [m, 1-H(*anti*)], $J_{\text{P,H}} = 17.5$ Hz], -0.42 [m, 3-H(*anti*)], $J_{\text{P,H}} = 18.1$ Hz]. — Analyse s. Tab. 3.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -1-methylallyl)(trimethylphosphan)eisen (59): Aus je 11.0 mmol **8**, Crotylchlorid und Me_3P in 150 ml THF wurden nach Destillation 1.9 g (7.55 mmol; 68.5%) **59** als rotes, viskoses Öl erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 297 K): $\delta = 4.22$ [m, 2-H(*meso*)], $^3J_{2,3\text{syn}} = 7.2$, $^3J_{2,3\text{anti}} = 9.9$, $^3J_{2,1\text{anti}} = 9.1$, $J_{\text{P,H}} = 1.8$ Hz], 3.78 (d, Cp, $J_{\text{P,H}} = 2.1$ Hz), 2.42 [m, 3-H(*syn*)], $^2J_{\text{H,H}} = 1.9$, $J_{\text{P,H}} = 1.1$ Hz], 1.70 (dd, 1- CH_3 , $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$, $J_{\text{P,H}} = 1.8$ Hz), 0.81 (d, CH_3P , $J_{\text{P,H}} = 7.4$ Hz) 0.02 [m, 1-H(*anti*)], $J_{\text{P,H}} = 18.2$ Hz], -0.54 [m, 3-H(*anti*)], $J_{\text{P,H}} = 18.4$ Hz]. — Analyse s. Tab. 3.

(η^3 -1-Methylallyl)(η^5 -methylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)eisen (60): Aus jeweils 4.14 mmol **9**, Crotylchlorid und Me_3P in 150 ml Toluol wurden nach Destillation bei 60–80°C (Bad)/0.0001 Torr 0.80 g (3.0 mmol; 73%) **60** als rotes Öl erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 3.79$ und 3.24 [2m, 3-, 2-H(Cp)], 1.68 (m, 1- CH_3), 1.61 [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 0.81 (d, CH_3P), 0.03 [m, 1-H(*anti*)], -0.40 [m, 3-H(*anti*)]. Die Probe war durch Ferrocen und **59** verunreinigt.

(η^3 -1-Methylallyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)eisen (61): Die aus 2.22 g (15.54 mmol) $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Li}$, 4.33 g (15.54 mmol) $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{FeCl}_2$ und 70.7 mmol Crotylmagnesiumchlorid in THF bei Raumtemp. (24 h) erhaltene violette Suspension wurde i. Vak. zur Trockene eingengt. Den Rückstand nahm man in 300 ml Toluol auf, filtrierte, gab zum Filtrat 200 ml Pentan und filtrierte erneut. Vom Filtrat wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 30 ml Toluol gelöst, die Lösung mit 200 ml Pentan versetzt und filtriert. Das Filtrat engte man zur Trockene ein und erhielt beim Erwärmen auf 120°C (Bad)/0.0001 Torr 1.90 g (5.9 mmol; 38%) **61** als rotes, viskoses Destillat. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 3.39$ [m, 2-H(*meso*)], $^3J_{2,3\text{syn}} = 7.2$, $^3J_{2,3\text{anti}} = 9.9$, $^3J_{2,1\text{anti}} = 9.3$, $J_{\text{P,H}} = 2.2$ Hz], 1.76 [m, 3-H(*syn*)], $J_{\text{P,H}} = 1.3$ Hz], 1.58 [$\text{CH}_3(\text{Cp})$, 1- CH_3 (verdeckt)], 0.85 (d, CH_3P), $^2J_{\text{P,H}} = 6.7$ Hz], -0.16 [m, 1-H(*anti*)], $^3J_{1-\text{H},\text{CH}_3} = 6.3$, $J_{\text{P,H}} = 20.4$ Hz], -0.25 [m, 3-H(*anti*)], $J_{\text{P,H}} = 19.4$ Hz]. — Analyse s. Tab. 3.

Bildung der (η^3 -1-Methylallyl)eisen-Komplexe 56–61 aus den Ethenyleisen-Verbindungen 29–32, 54, 55 und Ethylen

Zum Nachweis der Bildung von 56: 6.53 g (10.0 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{FeCl}_2$, 10.0 mmol CpLi und 10.4 ml 0.96 M ether. Lösung von 10.0 mmol Ethenylmagnesiumchlorid in 200 ml mit Ethylen gesättigtem THF wurden 24 h bei -80°C gehalten und nach Erwärmen auf -40°C in einen Autoklaven übergeführt. Die Reaktionslösung ließ man bei 20 bar C_2H_4 -Druck innerhalb 24 h auf Raumtemp. erwärmen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. nahm man den Rückstand in 200 ml Toluol auf, filtrierte, gab zum Filtrat 200 ml Pentan, filtrierte erneut und entfernte die Lösungs-

mittel im Vakuum. Der Rückstand wurde in 20 ml Toluol gelöst, die Lösung mit 50 ml Pentan versetzt und filtriert. Beim Stehenlassen des Filtrats bei -20°C schieden sich 0.87 g (1.98 mmol; 20%) **56** als rote Kristalle aus (^1H -, ^{31}P -NMR). — Die isolierbaren Komplexe **29–32** und **55** wurden in Toluol oder THF gelöst und bei $40–80^{\circ}\text{C}$ mit Ethylen (20–40 bar) im Autoklaven umgesetzt. Die Produkte wurden mittels ^{31}P - und ^1H -NMR identifiziert. Innerhalb 24 h waren die Umsätze quantitativ.

(η^3 -1-Methylallyl)eisen-Komplexe **59–61** aus den Hydrido-eisen-Verbindungen **46–48** und Butadien

Allgemeine Vorschrift: Jeweils 0.5–1.0 mmol **46–48** in 40–60 ml Toluol wurden mit ca. 60 mmol Butadien im geschlossenen Gefäß 24–96 h bei $40–60^{\circ}\text{C}$ gehalten. Unter diesen Bedingungen waren die Umsätze quantitativ (^1H - und ^{31}P -NMR).

(4-Alkenyl)(cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)eisen-Komplexe

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^1,η^2 -4-pentenyl)(trimethylphosphan)eisen (**62**): Eine Lösung von 3.2 mmol **8**, 0.24 g (3.2 mmol) Me_3P und 0.47 g (3.2 mmol) 5-Brom-1-penten in 150 ml THF wurde 24 h bei -40°C gehalten. Nach Entfernen des THF i. Vak. bei -30°C nahm man den Rückstand in 150 ml Pentan auf, filtrierte bei gleicher Temp., entfernte vom Filtrat i. Vak. das Pentan, nahm den Rückstand in 50 ml Pentan auf, filtrierte und hielt das Filtrat bei -80°C . Die ausgefallenen roten Kristalle wurden von der Mutterlauge getrennt und bei -30°C i. Vak. getrocknet: 0.35 g (1.31 mmol; 41%) **62**. — ^1H -NMR (400 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 243 K): $\delta = 4.56$ (m, 4-H, $^3J_{4,5(\text{Z})} = 10.9$, $^3J_{4,5(\text{E})} = 8.4$, $J_{\text{P,H}} = 1.3$ Hz), 3.74 (d, Cp $J_{\text{P,H}} = 1.7$ Hz), 2.58 (m, 1-H, $^2J_{1,1'} = -9.9$, $^3J_{1,2'} = 5.7$, $^3J_{1,2} = 5.7$, $^4J_{1,3} = 1.9$ Hz), 2.48 [d, 5-H(E)], 2.42, 2.40 (2m, 2-, 3-H), 1.58 (m, 2-H', $^3J_{2,1'} = 5.4$ Hz), 0.88 (d, CH_3P , $^2J_{\text{P,H}} = 7.9$ Hz), 0.83 (m, 3-H'), 0.62 [dd, 5-H(Z), $J_{\text{P,H}} = 18.0$ Hz], -0.67 (m, 1-H', $^3J_{1,2} = 7.9$, $^3J_{\text{P,H}} = 21.6$ Hz). (E und Z bezüglich Substituenten höchster Priorität.)

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^1,η^2 -4-pentenyl)(trimethylphosphan)eisen (**63**): 1.68 g (6.0 mmol) $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{FeCl}_2$, 0.85 g (6.0 mmol) $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Li}$ und 15 mmol 4-Pentenylmagnesiumbromid in 200 ml THF wurden 24 h bei Raumtemp. gehalten. Man engte i. Vak. zur Trockene ein, nahm den Rückstand in 200 ml Toluol auf, filtrierte und engte das Filtrat stark ein. Nach Zugabe von 200 ml Pentan wurde erneut filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Den Rückstand löste man in 5 ml Toluol, setzte 50 ml Pentan zu, filtrierte und engte zur Trockene ein. Man erhielt 0.90 g (2.68 mmol; 45%) **63** als roten Feststoff. Kristallisation aus 5 ml Pentan bei -80°C gelang nicht. — ^1H -NMR (400 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 3.44$ [m, 4-H, $^3J_{4,5(\text{E})} = 8.2$, $^3J_{4,5(\text{Z})} = 10.5$, $^3J_{4,3'} = 9.6$, $^3J_{4,3} = 5.3$ Hz], 2.53 (m, 2-H', $^3J_{2,3'} = 13.2$, $^3J_{2,3} = 5.2$, $^2J_{\text{H,H}} = -11.2$, $^3J_{2,1} = 7.3$, $^3J_{2,1'} = 11.4$ Hz), 2.44 (m, 3-H, $^2J_{\text{H,H}} = -11.5$, $^3J_{3,2} = 2.0$, $^4J_{3,1} = 2.1$ Hz), 2.20 (m, 2-H, $^3J_{2,3'} = 4.6$, $^3J_{2,1} = 2.1$, $^3J_{2,1'} = 6.5$ Hz), 1.87 (m, 1-H, $^2J_{\text{H,H}} = -10.4$ Hz), 1.60 [verdecktes d, 5-H(E)], 1.37 [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 1.08 [m, 5-H(Z), $J_{\text{P,H}} = 18.4$ Hz], 0.90 (d, CH_3P , $^2J_{\text{P,H}} = 7.1$ Hz), 0.31 (m, 3-H'), -0.23 (m, 1-H', $^3J_{\text{P,H}} = 24.0$ Hz) (H bzw. H' bedeuten äquatoriale bzw. axiale Positionen im Chelatring).

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)[η^1,η^2 -2-(2-propenyl)phenyl]eisen (**67**): Von der aus 1.68 g (6.0 mmol) $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{FeCl}_2$, 0.85 g (6.0 mmol) $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Li}$ und 15.0 mmol 2-(2-Propenyl)phenylmagnesiumchlorid in 200 ml THF bei Raumtemp. (24 h) erhaltenen violetten Suspension wurde das THF i. Vak. entfernt. Den Rückstand nahm man in 200 ml Toluol auf, filtrierte, engte das Filtrat zur Trockene i. Vak. ein, nahm den Rückstand in 200 ml Pentan auf und entfernte nach Filtrieren vom Filtrat das Pentan. Den Rückstand löste man in 5 ml Toluol, versetzte mit 50 ml Pentan und filtrierte. Innerhalb von 7 d fielen bei -20°C

aus dem Filtrat 0.35 g (0.91 mmol; 15%) **67** als rote Kristalle aus. — ^1H -NMR (200 MHz; $[\text{D}_8]$ THF; 300 K): $\delta = 7.13$ (m, 3-, 6-H arom.), 6.5 (m, 4-, 5-H arom.), 3.72 [m, 2-H(Propenyl), $^3J_{2,3(\text{E})} = 8.6$, $^3J_{2,3(\text{Z})} = 10.5$, $^3J_{2,1} = 7.8$, $^3J_{2,1'} = 5.9$, $J_{\text{P,H}} = 1.7$ Hz], 3.46 [m, 1-H(Propenyl), $^2J_{\text{H,H}} = -16.1$ Hz], 2.26 [m, 1-H'(Propenyl)], 1.82 [d, 3-H(E)], 1.46 [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 1.17 [m, 3-H(Z), $J_{\text{P,H}} = 18.3$ Hz], 1.00 (d, CH_3P , $^2J_{\text{P,H}} = 7.8$ Hz). — Analyse s. Tab. 3.

Isomerisierung der η^1,η^2 -4-Alkenyleisen-Komplexe **62**, **63** und **67** zu den (η^3 -Allyl)eisen-Komplexen **64** und **66**, **65** sowie **68**

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -1-ethylallyl)(trimethylphosphan)eisen (**64**) und (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -1,3-dimethylallyl)(trimethylphosphan)eisen (**66**): Beim Versuch der Destillation von 9.72 mmol **62** bei 80°C (Bad)/0.0001 Torr wurden 1.9 g (7.14 mmol; 73.5%) **64** und **66** (4:1) als rotes Öl erhalten.

64: ^1H -NMR (400 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 4.23$ [m, 2-H(meso), $^3J_{2,3\text{syn}} = 7.1$, $^3J_{2,3\text{anti}} = 9.9$, $^3J_{2,1\text{anti}} = 9.3$ Hz], 3.79 (d, Cp), 2.47 [d, 3-H(syn)], 2.03 [m, 1-H(Et)], 1.85 [m, 1-H'(Et)], 1.22 [t, 2-H(Et)], 0.82 (d, CH_3P), 0.00 [m, 1-H(anti)], -0.54 [dd, 3-H(anti)].

66: $\delta = 3.98$ (d, Cp), 1.71 (d, 1-, 3- CH_3).

(η^3 -1-Ethylallyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)eisen (**65**): Beim Versuch der Destillation von **63** bei $80–100^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.0001 Torr wurde **65** als rotes Destillat erhalten. — ^1H -NMR (400 MHz; $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K): $\delta = 3.38$ [m, 2-H(meso), $^3J_{2,3\text{syn}} = 7.3$, $^3J_{2,3\text{anti}} = 9.7$, $^3J_{2,1\text{anti}} = 9.1$, $J_{\text{P,H}} = 2.0$ Hz], 1.81 [m, $\text{CH}_2(\text{Et})$], 1.75 [m, 3-H(syn), teilweise verdeckt], 1.58 [s,

Tab. 5. ^{31}P -NMR-Verschiebungen $\delta^{\text{a)}$ der Komplexe **1–7**, **10–51**, **54–68**

	$\delta(\text{Ph}_3\text{P})$	$\delta(\text{MePh}_2\text{P})$	$\delta(\text{Me}_2\text{PhP})$	$\delta(\text{Me}_3\text{P})$
Cl		1: 51.0 ^{b)} 4: 45.9 6: 38.8	2: 33.2 ^{b)}	3: 25.3 ^{b)} 5: 25.7 7: 21.8
Me	10: 72.5 ^{c)}	11: 60.9	12: 46.3 14: 46.4	13: 36.5 15: 36.8 16: 34.8
Et	17: 68.4 ^{c)}	18: 59.9 21: 58.5 23: 53.6 51: 59.8 26: 59.8	19: 46.1 25: 46.1	20: 36.3 22: 36.4 24: 34.0
Pr				27: 36.0
Bu				28: 36.2
CH=CH ₂	54: 69.5 ^{c)}	29: 60.0	55: 45.7	30: 36.2 31: 36.6 32: 33.5 33: 33.7 34: 28.0 35: 35.6 36: 33.3 ^{d)}
Ph				37: 42.1 49: 44.1 ^{c)} 50: 42.2
CH ₂ CH ₂ Ph				46: 36.1 47: 35.8 48: 32.7
H(H ₂ C=CHR)	37: 98.7 ^{c)}	38: 76.8 ^{d)}		59: 31.9 60: 32.4 61: 32.1 64: 31.7 65: 31.9 66: 31.3 68: 29.6
H	40: 88.1	41: 68.5 42: 68.6 43: 66.8	44: 50.4 45: 50.4	62: 41.7 63: 40.5 67: 35.4
η^3 -Allyl	56: 84.3	57: 65.4	58: 46.3	
η^1,η^2 -Pentenyl				

^{a)} Wenn nicht anders angegeben: $[\text{D}_8]$ Toluol; ca. 35°C . — ^{b)} D_2CCl_2 . — ^{c)} 193 K. — ^{d)} 243 K.

$\text{CH}_3(\text{Cp})$, 1.25 [t, $\text{CH}_3(\text{Et})$], 0.88 (d, CH_3P , $^2J_{\text{P,H}} = 6.6$ Hz), -0.24 [m, 1-H(*anti*), $J_{\text{P,H}} = 20.1$ Hz], -0.30 [m, 3-H(*anti*), $J_{\text{P,H}} = 19.5$ Hz].

Tab. 6. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **67**

Molmasse	$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{PFe}$, 384.3
Kristallgröße (mm)	$0.29 \times 0.36 \times 0.36$
<i>a</i> (Å)	8.5518(7)
<i>b</i>	9.7239(8)
<i>c</i>	13.1763(5)
α (°)	79.405(5)
β	72.813(5)
γ	78.640(8)
<i>V</i> (Å ³)	1017
d_{ber} (gcm ⁻³)	1.26
μ (cm ⁻¹)	8.18
<i>Z</i>	2
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
λ (Å)	0.71069
Nonius CAD-4 Diffraktometer, Meßmethode	$\omega-2\Theta$
Unabhängige Reflexe	5847
Beobachtete Reflexe	4810
Verfeinerte Parameter	217
<i>R</i>	0.036
<i>R_w</i>	0.046
max. Restelektronendichte (eÅ ⁻³)	0.49

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52441 des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 7. Bindungsabstände und -winkel von **67**

Bindungsabstände in (Å)			Bindungswinkel in (°)						
Fe	-	P	2.190(1)	C5	-	Fe	-	C2	79.5(1)
Fe	-	C1	2.097(2)	C5	-	Fe	-	C1	107.5(1)
Fe	-	C2	2.104(2)	C5	-	Fe	-	P	84.2(1)
Fe	-	C5	2.011(2)	C2	-	Fe	-	C1	38.9(1)
Fe	-	D1	1.780	C2	-	Fe	-	P	107.3(1)
P	-	C20	1.835(3)	C1	-	Fe	-	P	83.8(1)
P	-	C21	1.834(3)	D1	-	Fe	-	P	126.2
P	-	C22	1.823(3)	D1	-	Fe	-	C1	122.9
C1	-	C2	1.398(3)	D1	-	Fe	-	C2	122.6
C2	-	C3	1.510(3)	D1	-	Fe	-	C5	121.3
C3	-	C4	1.494(3)	C22	-	P	-	C21	98.5(1)
C4	-	C5	1.418(3)	C22	-	P	-	C20	101.0(1)
C10	-	C11	1.420(3)	C22	-	P	-	Fe	118.6(1)
C10	-	C14	1.409(3)	C21	-	P	-	C20	99.9(1)
C10	-	C15	1.511(3)	C21	-	P	-	Fe	118.6(1)
C11	-	C12	1.426(3)	C20	-	P	-	Fe	116.7(1)
C11	-	C16	1.504(3)	C2	-	C1	-	Fe	70.8(1)
C12	-	C13	1.414(3)	C3	-	C2	-	C1	122.6(2)
C12	-	C17	1.508(3)	C3	-	C2	-	Fe	113.0(1)
C13	-	C14	1.424(3)	C1	-	C2	-	Fe	70.3(1)
C13	-	C18	1.512(4)	C4	-	C3	-	C2	108.9(2)
C14	-	C19	1.505(3)	C9	-	C4	-	C5	121.8(2)
				C9	-	C4	-	C3	123.2(2)
				C5	-	C4	-	C3	115.0(2)
				C6	-	C5	-	C4	115.3(2)
				C6	-	C5	-	Fe	126.6(2)
				C4	-	C5	-	Fe	118.1(1)

(η^3 -1-Phenylallyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)eisen (**68**): Eine Probe von **67** in [D_8]Toluol wurde 6 h bei 110°C gehalten. Es war **68** entstanden. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; [D_8]Toluol; 300 K): $\delta = 7.35$ (m, *o*-H aromatisch), 7.25–7.05 (mehrere m, *m*-, *p*-H aromatisch), 4.39 [m, 2-H(*meso*), $^3J_{2,3\text{syn}} = 7.3$, $^3J_{2,3\text{anti}} = 9.5$, $^3J_{2,1\text{anti}} = 10.3$, $^2J_{\text{P,H}} = 2.0$ Hz], 1.98 [m, 3-H(*syn*), $^2J_{\text{H,H}} = 2.1$], 1.33 [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 1.31 [m verdeckt, 1-H(*anti*), $J_{\text{P,H}} \approx 17.7$ Hz], 0.93 (d, CH_3P , $^2J_{\text{P,H}} = 6.6$ Hz), -0.12 [m, 3-H(*anti*), $J_{\text{P,H}} = 19.9$ Hz].

Tab. 8. Atomkoordinaten und gemittelte Parameter der Temperaturfaktoren $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe	0.2037(1)	0.3120(1)	0.2326(1)	0.031
P	0.0348(1)	0.1882(1)	0.2062(1)	0.045
C1	0.2587(3)	0.3684(2)	0.0659(2)	0.051
C2	0.4061(3)	0.3176(2)	0.0952(2)	0.045
C3	0.5032(3)	0.1729(2)	0.0759(2)	0.050
C4	0.4800(2)	0.0779(2)	0.1803(2)	0.046
C5	0.3376(2)	0.1219(2)	0.2618(2)	0.041
C6	0.3088(3)	0.0280(2)	0.3576(2)	0.050
C7	0.4174(3)	-0.0967(2)	0.3747(2)	0.064
C8	0.5591(3)	-0.1320(2)	0.2948(2)	0.068
C9	0.5891(3)	-0.0460(2)	0.1978(2)	0.059
C10	0.0067(2)	0.4393(2)	0.3362(2)	0.043
C11	0.1123(2)	0.3528(2)	0.3957(1)	0.038
C12	0.2737(2)	0.3910(2)	0.3500(1)	0.043
C13	0.2651(3)	0.5012(2)	0.2645(2)	0.047
C14	0.0998(3)	0.5303(2)	0.2552(2)	0.047
C15	-0.1800(3)	0.4542(3)	0.3700(2)	0.071
C16	-0.0518(3)	0.2675(3)	0.5031(2)	0.059
C17	0.4242(3)	0.3336(3)	0.3908(2)	0.071
C18	0.3996(4)	0.5887(3)	0.2029(2)	0.077
C19	0.0307(4)	0.6503(3)	0.1832(2)	0.079
C20	-0.1261(3)	0.2863(3)	0.1431(2)	0.073
C21	0.1215(4)	0.0483(3)	0.1201(2)	0.082
C22	-0.0879(3)	0.0854(3)	0.3215(2)	0.070

(1-3- η -4,4-Dimethylcyclohexenyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)eisen (**69**): Von der aus 2.0 g (7.17 mmol) ($\text{Me}_3\text{P})_2\text{FeCl}_2$, 1.02 g (7.17 mmol) $\text{C}_5(\text{CH}_3)_3\text{Li}$ und 29.7 mmol 2,2-Dimethyl-3-(2-propenyl)cyclopropylmagnesiumbromid²²) in 150 ml THF erhaltenen Reaktionsmischung wurden nach 48 h bei Raumtemp. das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 200 ml Toluol aufgenommen. Dann wurde filtriert und das Filtrat zur Trockene eingengt. Bei 60–80°C (Bad)/0.0001 Torr destillierten 0.7 g (2.23 mmol; 32.5%) **69**. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; [D_8]Toluol; 193 K): $\delta = 4.59$ (m, 1-H), 4.02 (m, 2-H), 1.93 (m, 3-H), 1.80 [s, $\text{CH}_3(\text{Cp})$], 1.07 und 1.03 (2s, 4- CH_3), 0.71 (m, 6-H), 0.56 (m, 5-H'), 0.41 (m, 5-H), -17.50 (m, 6-H'). — Analyse s. Tab. 3.

CAS-Registry-Nummern

1: 97940-81-3 / 2: 97959-21-2 / 3: 94585-60-1 / 4: 110118-32-6 / 5: 110118-33-7 / 6: 110118-34-8 / 7: 94585-61-2 / 8: 69393-65-3 / 9: 110118-36-0 / 10: 110118-37-1 / 11: 110118-38-2 / 12: 110118-39-3 / 13: 78192-62-8 / 14: 110118-40-6 / 15: 110118-41-7 / 16: 94585-62-3 / 17: 110118-42-8 / 18: 110118-43-9 / 19: 110118-44-0 / 20: 84283-28-3 / 21: 110118-45-1 / 22: 110118-46-2 / 23: 110118-47-3 / 24: 94585-63-4 / 25: 110118-48-4 / 26: 110118-49-5 / 27: 110118-50-8 / 28: 110118-51-9 / 29: 110118-52-0 / 30: 110118-53-1 / 31: 110118-54-2 / 32: 110118-55-3 / 33: 110118-56-4 / 34: 110118-57-5 / 35: 110118-58-6 / 36: 110118-59-7 / 37: 110118-60-0 / 38: 110118-61-1 / 39: 94585-64-5 / 40: 110118-62-2 / 41: 110118-63-3 / 42: 110118-64-4 / 43: 110118-65-5 / 44: 110118-66-6 / 45: 110118-67-7 / 46: 84283-30-7 / 47: 110118-68-8 / 48: 94585-59-8 / 49: 110142-88-6 / 50: 110142-89-7 / 51: 110142-87-5 / 52: 110142-90-0 / 53: 110118-69-9 / 54: 110118-70-2 / 55: 110118-71-3 / 56: 110221-09-5 / 57: 110118-72-4 / 58: 110118-73-5 / 59: 110118-74-6 / 60: 110118-75-7 / 61: 110118-76-8 / 62: 110118-77-9 / 63: 110118-78-0 / 64: 110118-79-1 / 65: 110118-80-4 / 66: 110118-81-5 / 67: 110118-82-6 / 68: 110118-83-7 / 69: 110118-84-8 / ($\text{Ph}_3\text{P})_2\text{FeCl}_2$: 19543-98-7 / ($\text{Me}_3\text{P})_2\text{FeCl}_2$: 55853-16-2 / $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{THF}$: 70317-90-7 / FeCl_2 : 7758-94-3 / CpLi : 16733-97-4 / ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)Li: 54061-45-9 / (CH_3)₂C₆H₄Li: 51905-34-1 / $\text{Cp}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Fe} \cdot \text{Li}(\text{TMED})$: 70713-55-2 / Me_3P : 594-09-2 / MePh_2P : 1486-28-8 / Me_2PhP : 672-66-2 / $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{MgCl}$: 90878-19-6 / $i\text{PrMgBr}$: 920-39-8 / $i\text{PrMgCl}$: 1068-55-9 / $t\text{BuMgCl}$: 677-22-5 / $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$: 591-97-9 / $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{MgCl}$: 6088-88-6 / $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$: 1119-51-3 / $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$: 34164-50-6 / 2-(2-Propenyl)phenylmagnesiumchlorid: 89121-36-8 / 2,2-Dimethyl-3-(2-propenyl)cyclopropylmagnesiumchlorid: 110118-31-5

- ¹⁾ H. Lehmkuhl, G. Mehler, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2407.
- ²⁾ N. G. Connelly, W. E. Geiger, G. A. Lane, S. J. Raven, P. H. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6219; siehe dort weitere Literatur.
- ³⁾ H. Lehmkuhl, J. Grundke, R. Mynott, *Chem. Ber.* **116** (1983) 159.
- ⁴⁾ M. L. H. Green, L.-L. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1442.
- ⁵⁾ M. L. H. Green, L.-L. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 411.
- ⁶⁾ K. Jonas, L. Schieferstein, *Angew. Chem.* **91** (1979) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 549.
- ⁷⁾ **13** wurde auch aus Cp(CO)₂FeMe und PMe₃ durch Photolyse erhalten: P. M. Treichel, D. A. Komar, *J. Organomet. Chem.* **206** (1981) 77.
- ⁸⁾ M. I. Bruce, R. C. F. Gardner, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **40** (1972) C 39.
- ⁹⁾ G. Consiglio, F. Morandini, G. Ciani, A. Sironi, *Angew. Chem.* **95** (1983) 322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22**, 333 (1983).
- ¹⁰⁾ H. Lehmkuhl, J. Grundke, R. Mynott, *Chem. Ber.* **116** (1983) 176.
- ¹¹⁾ H. Lehmkuhl, E. Janssen, R. Schwickardi, *J. Organomet. Chem.* **258** (1983) 171.
- ¹²⁾ H. Lehmkuhl, C. Naydowski, *J. Organomet. Chem.* **277** (1984) C 18.
- ¹³⁾ C. L. Randolph, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3366.
- ¹⁴⁾ H. Lehmkuhl, T. Wildt, unveröffentlicht; T. Wildt, *Dissertation*, Univ. Essen 1987. W. hat eine intramolekulare C=C-Insertion in eine Ethyl-Fe-Bindung bei Cp[H₂C=CH(CH₂)₂PPh₂]FeEt beobachtet.
- ¹⁵⁾ M. L. H. Green, M. J. Smith, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3220.
- ¹⁶⁾ H. Lehmkuhl, T. Keil, unveröffentlicht.
- ¹⁷⁾ H. Lehmkuhl, H. Mauermann, R. Benn, *Liebigs Ann. Chem.* **1980** 754.
- ¹⁸⁾ H. Lehmkuhl, J. Grundke, G. Schroth, R. Benn, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1050.
- ¹⁹⁾ H. Lehmkuhl, J. Grundke, unveröffentlicht.
- ²⁰⁾ H. Lehmkuhl, K. Mehler, G. Hauschild, *Chem. Ber.* **116** (1983) 438.
- ²¹⁾ Siehe auch Lit.⁹⁾
- ²²⁾ H. Lehmkuhl, K. Mehler, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1841.

[162/87]