

# Tripod-Liganden mit Cyclopentadienyl-Donorgruppe: Synthese und Reaktivität von Komplexen des Typs $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2-\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{PR}'_2)\text{FeCl}$

Björn Antelmann, Gottfried Huttner<sup>\*</sup>, Joachim Vogelgesang, Olaf Walter, Ute Winterhalter

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, Heidelberg D-69120, Germany

Eingegangen 20 Mai 1997

## Abstract

Chelating ligands of the type  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{PR}'_2)$ , **1**, in which a cyclopentadienyl function together with two phosphine functions are connected to a neopentane backbone, allow easy access to complexes of the type  $\text{CpFeLL}'\text{X}$ . The iron complexes  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2-\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{PR}_2)\text{FeCl}$ , **2a–c** ( $\text{R} = \text{Ph}, m\text{-Xylyl}, \text{Et}$ ), are obtained. With the chiral ligand **2c** ( $\text{R} = \text{Et}$ ), a strong differentiation of the two diastereotopic sides is observed. As a member of the species  $\text{CpFeL}_2\text{Cl}$ , the complexes **2** are easy to oxidize to the corresponding Fe(III) complexes. The chloride function in **2** is accessible for exchange with neutral and anionic nucleophiles. Reaction of **2a** with  $\text{LiPh}$  yields the aryl iron complex  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2-\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{FePh}$ , **3**. Reaction of **2a** with  $\text{CH}_3\text{CN}$  produces the complex salt  $[\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2-\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6^-$ , **4** +  $\text{PF}_6^-$ . Chelatliganden vom Typ  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{PR}'_2)$ , **1**, in denen eine Cyclopentadienyl-Funktion über ein Neopentangerüst mit zwei Phosphin-Funktionen verbunden ist, erlauben den einfachen Zugang zu Komplexen vom Typ  $\text{CpFeLL}'\text{X}$ . Es werden so die Eisenkomplexe  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2-\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{PR}_2)\text{FeCl}$ , **2a–c** ( $\text{R} = \text{Ph}, m\text{-Xylyl}, \text{Et}$ ), erhalten. Mit chiralen Liganden dieses Typs ( $\text{L} \neq \text{L}'$ ) beobachtet man für den Fall einer  $\text{PPh}_2$ -Einheit ( $\text{L}$ ) und einer  $\text{PEt}_2$ -Einheit ( $\text{L}'$ ) eine starke Differenzierung der diastereotopen Seiten. Als Komplexe vom Typ  $\text{CpFeL}_2\text{Cl}$  lassen sich die Verbindungen **2** zu kationischen Fe(III)-Komplexen oxidieren. Die Chloridfunktionen in **2** können gegen neutrale und anionische Nucleophile ausgetauscht werden. Die Umsetzung von **2a** mit  $\text{LiPh}$  ergibt den Aryl-Eisenkomplex  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2-\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{FePh}$ , **3**. Die Reaktion von **2a** mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  resultiert in der Bildung des Komplexsalzes  $[\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2-\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6^-$ , **4** +  $\text{PF}_6^-$ . © 1997 Elsevier Science S.A.

**Keywords:** Tripodal ligands; Functionalized cyclopentadienyl; Iron complexes

## 1. Einleitung

Tripod-Liganden mit Neopentangrundgerüst bauen bei der Koordination an ein Metall ein vergleichsweise steifes Chelatgerüst auf. Da durch die Rigidität dieses Gerüsts der Konformationsraum stark eingeschränkt ist, der dem Substituenten und den Liganden X, Y, Z als Templat  $\text{RCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{Y})(\text{CH}_2\text{Z})$  zur Verfügung steht, sollte sich an solchen Templaten die Wechselbeziehung zwischen Struktur und Reaktivität besonders gut untersuchen lassen. In einem breit angelegten Programm [1–17], in dem die Synthese und Komplexchemie solcher Template entwickelt wird, waren Wege erarbeitet worden,<sup>1</sup> die es erlauben, als eine der Donorgruppen eine Cyclopentadienylfunktion in die Liganden einzubauen. Damit sind Liganden des Typs  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{PR}'_2)(\text{CH}_2-\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)^-$  zugänglich, die den einstufigen Aufbau—auch chiraler— $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Bisphosphin-Metall-Templat zulassen sollten. Die Koordinationsfähigkeit dieser Liganden war durch die Synthese von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2-\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Mn}(\text{CO})$  nachgewiesen worden.<sup>1</sup> Ideales Einsatzgebiet der neuen Liganden sollte die sehr gut ausgearbeitete Chemie von

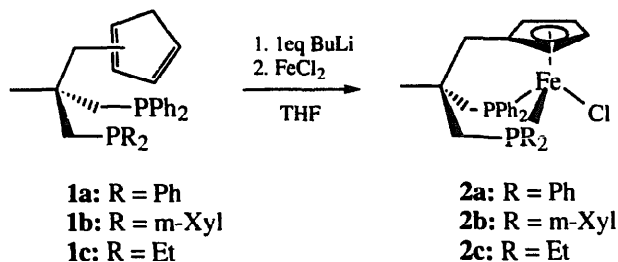
<sup>\*</sup> Corresponding author.

<sup>1</sup> Chirale Tripod-Liganden mit einer Cyclopentadienyl- und zwei Phosphin-Donorfunktionen: Synthese und Komplexchemie, Publikation in Vorbereitung.

Metall-Templaten des Typs CpFeLL' sein [17–21]. Diese sonst nur in mehreren Schritten zugänglichen Template könnten mit den neuen Liganden in einem Schritt zugänglich gemacht werden; die Rigidität des Chelatgerüsts, das von diesen Liganden am Metall aufgespannt würde, wäre für die Analyse der Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität der Template von großem Vorteil. Hier wird über die Synthese von Eisenkomplexen berichtet, die das Cp-analoge Templat  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2-\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Fe}$  enthalten.

## 2. Synthese der Komplexe

Die Liganden **1** lassen sich mit *n*-BuLi am Cyclopentadien-Teil deprotonieren. THF-Lösungen der anionischen Liganden reagieren mit einer Suspension von  $\text{FeCl}_2$  in THF spontan zu tief dunkelblauen Lösungen der Komplexe **2**.



Die Komplexe **2** werden nach Entfernen des Lösungsmittels THF, Extraktion des Rückstands mit  $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Filtrieren der Lösungen über Kieselgel und erneutem Einengen als mikrokristalline, blaue Pulver erhalten. Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, erhält man durch Gasphasendiffusion von Petrolether 40/60 oder  $\text{Et}_2\text{O}$  in konzentrierte Lösungen der Komplexe in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Toluol.

Die Strukturen aller drei Komplexe **2** wurden röntgenographisch bestimmt.<sup>2</sup> Charakteristische Abstände und Winkel zeigt Tab. 1. Abb. 1 gibt das jeweils beobachtete Strukturmuster am Beispiel von **2a** in einer allgemeinen Ansicht wieder. Abb. 2 zeigt die Konformation der drei Komplexe **2a–c** in einer Ansicht, bei der das Eisen-Zentrum und der Brückenkopfkohlenstoff C4 zur Deckung kommen. In allen drei Verbindungen sind die Arylgruppen der  $\text{PAR}_2$ -Funktionen relativ zum Koordinationsgerüst ähnlich orientiert. Jeweils weist eine Arylfunktion nach außen, die andere zeigt in den der CpFe-Einheit gegenüberliegenden Raumausschnitt. Die durch die Arylringe aufgespannten Ebenen sind ausnahmslos annähernd parallel zu der Achse Fe–C4, die als Blickrichtung der Abb. 2 zugrunde gelegt wurde. Wegen dieser durchwegs sehr ähnlichen Stellung der beiden Arylsubstituenten sind im Komplex **2b**, trotz der unterschiedlichen Substitutionsmuster der beiden verschiedenen  $\text{PAR}_2$ -Gruppierungen, die Seiten dieses chiralen Komplexes nur wenig differenziert. Eine starke Differenzierung erkennt man für **2c**, bei dem die beiden Seiten durch die sehr unterschiedliche Raumforderung der  $\text{PEt}_2$ - und  $\text{PPh}_2$ -Gruppe deutlich unterschieden sind.

Die Verknüpfung der drei Donorfunktionen in den Chelatliganden **1** hat auf die Komplexbildungsfähigkeit von **1** offenbar trotz der damit verbundenen konformativen Einengung keine auffallend ungünstige Auswirkung: Ein Vergleich der Struktur von **2** mit denen anderer  $\text{CpFeL}_2\text{X}$ -Komplexe [22–26] zeigt, daß der sterische Zwang des Chelatgerüsts in **2** zu keiner auffälligen Abstands- und Winkeländerung im Koordinationsgerüst führt. Insbesondere liegt der Bißwinkel des Diphosphanteils von **1** in den Komplexen **2** mit 86–88° (Tab. 1) in dem Bereich, der für

<sup>2</sup> Röntgenstrukturanalyse: Messung auf Siemens (Nicolet) R3m/V-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung mit einer Kombination der Programme SHELXS und SHELX93 (Sheldrick, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1993). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406900, 406899, 406898, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. **2a**: orthorhombisch,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClFeP}_2$ , Molmasse 594.84, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1070.8(2)$ ,  $b = 1493.6(3)$ ,  $c = 1757.2(4)$  pm,  $\alpha = 90.0(0)$ ,  $\beta = 90.0(0)$ ,  $\gamma = 90.0(0)^\circ$ ,  $V = 2810.40 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $T = 210$  K,  $2\theta$ -Bereich  $3.6^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$ , Scangeschwindigkeit  $8 \leq \dot{\omega} \leq 60^\circ \text{ min}^{-1}$ , 3597 unabhängige Reflexe, 3170 beobachtete Reflexe, 353 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 0.036$ ,  $R_w = 0.086$ . **2b**: orthorhombisch,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ClFeP}_2$ , Molmasse 650.997, Raumgruppe  $Pccn$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 2202.9(4)$ ,  $b = 1586.6(4)$ ,  $c = 2124.3(4)$  pm,  $\alpha = 90.0(0)$ ,  $\beta = 90.0(0)$ ,  $\gamma = 90.0(0)^\circ$ ,  $V = 7427.70 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $T = 200$  K,  $2\theta$ -Bereich  $3.2^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$ , Scangeschwindigkeit  $10 \leq \dot{\omega} \leq 20^\circ \text{ min}^{-1}$ , 8108 unabhängige Reflexe, 4223 beobachtete Reflexe, 385 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 0.084$ ,  $R_w = 0.297$ . **2c**: monoklin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{ClFeP}_2$ , Molmasse 498.760, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 1653.9(3)$ ,  $b = 910.8(2)$ ,  $c = 1636.3(3)$  pm,  $\alpha = 90.0(0)$ ,  $\beta = 79.66(1)$ ,  $\gamma = 90.0(0)^\circ$ ,  $V = 2424.80 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $T = 200$  K,  $2\theta$ -Bereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 53.8^\circ$ , Scangeschwindigkeit  $12 \leq \dot{\omega} \leq 12^\circ \text{ min}^{-1}$ , 3834 unabhängige Reflexe, 3309 beobachtete Reflexe, 280 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 0.032$ ,  $R_w = 0.086$ .

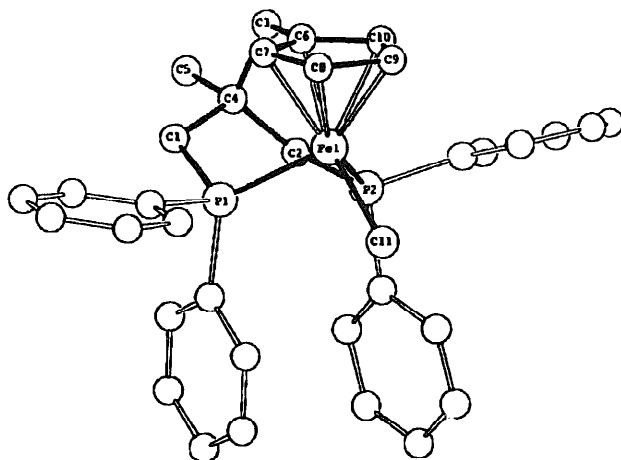


Abb. 1. Ansicht der Struktur von 2a im Kristall.

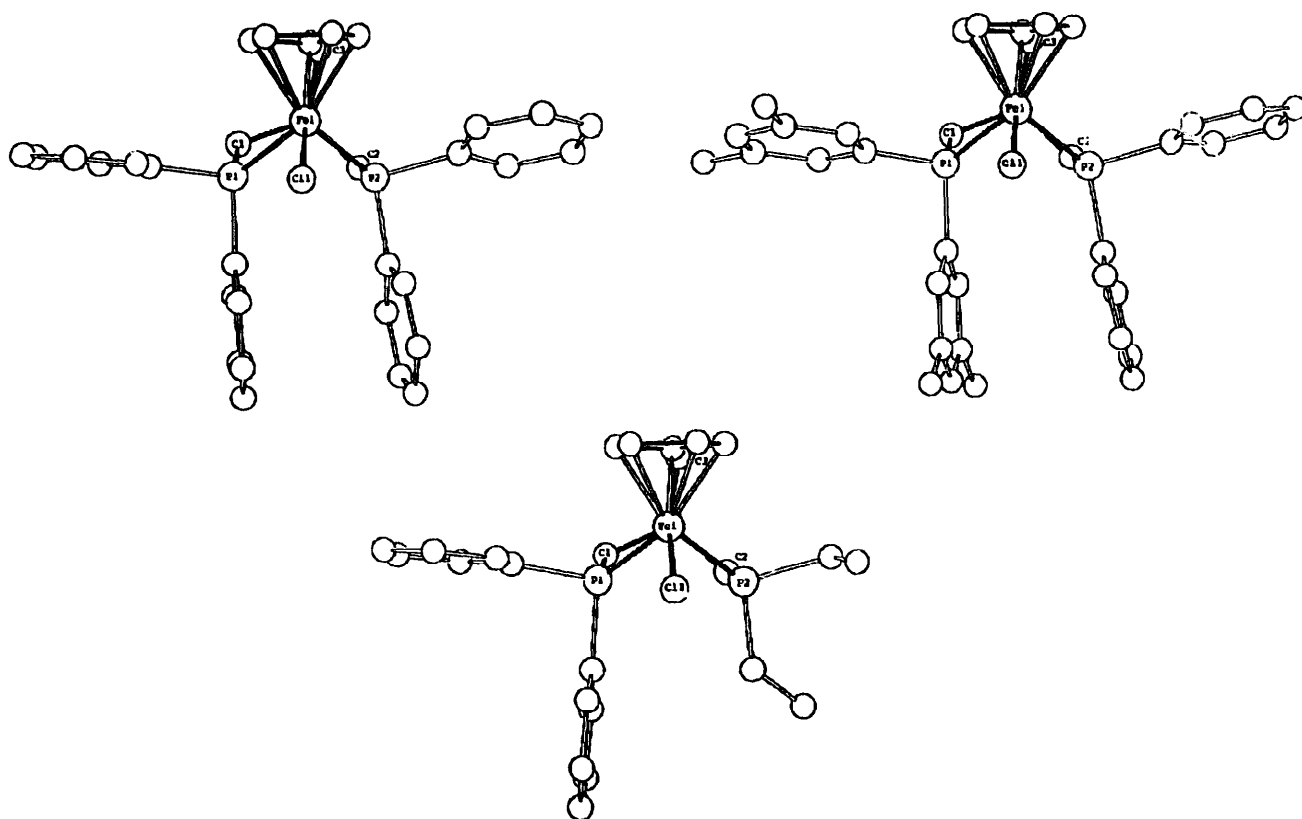
CpFe(Bisphosphin)X-Derivate beobachtet wurde [27–30]. Einen Überblick über die in der Cambridge Structural Database [33] gespeicherten Strukturen zeigt, das der P–Fe–P Winkel wie erwartet in systematischer Weise von der Art der Verbrückung der beiden Phosphindonoren abhängt. Bei zwei isolierten Phosphinliganden wird mit einer Standardabweichung von nur 4° an 15 Beispielen ein Bißwinkel von 94° belegt. Bei der Verknüpfung der beiden

Tabelle 1  
Ausgewählte Abstände [pm]<sup>a</sup> und Winkel [°]<sup>a</sup> in 2a-c

	2a	2b	2c
Fe–P1	219.2 (1)	218.9 (2)	218.3 (1)
Fe–P2	220.1 (1)	221.5 (2)	219.1 (1)
Fe–C1	233.7 (1)	231.2 (2)	231.9 (7)
Fe–Z	171.2	170.6	169.3 (2)
Fe–C6	206.3 (4)	207.2 (6)	205.1 (2)
Fe–C7	209.2 (4)	206.2 (6)	208.3 (3)
Fe–C8	210.3 (4)	210.2 (6)	206.9 (2)
Fe–C9	212.3 (4)	211.5 (7)	209.7 (2)
Fe–C10	210.3 (4)	210.0 (7)	209.7 (2)
C3–C6	150.1 (5)	150.1 (10)	150.6 (4)
C6–C7	143.1 (6)	143.2 (9)	142.2 (4)
C10–C6	143.1 (6)	142.9 (10)	143.6 (4)
C7–C8	141.9 (6)	141.7 (10)	141.5 (4)
C8–C9	143.0 (6)	141.1 (10)	141.5 (4)
C9–C10	140.7 (6)	141.2 (10)	140.8 (4)
P–C <sub>ph</sub>	185.2 (4), 185.4 (4), 183.7 (4), 183.7 (4)	185.0 (7), 185.3 (6)	183.5 (2), 184.6 (2)
P–C <sub>m-Xyl</sub>		183.6 (6), 184.4 (6)	
P–C <sub>Et</sub>			182.8 (2), 184.6 (2)
P1–Fe–P2	86.4 (1)	86.7 (1)	88.2 (1)
P1–Fe–Z	117.5	120.9	118.6
P2–Fe–Z	117.8	118.9	121.1
P1–Fe–C1	100.0 (1)	99.8 (1)	100.5 (1)
P2–Fe–C1	99.9 (1)	100.5 (1)	95.6 (1)
Z–Fe–C1	127.3	122.6	124.9
Fe–P1–C1–C4	32.4	28.1	21.8
Fe–P2–C2–C4	4.2	5.4	3.8
Fe–C6–C3–C4	15.2	13.0	10.1
H <sub>z</sub> <sub>1</sub> –P1–C11–C12	1.5	14.1	2.3
H <sub>z</sub> <sub>1</sub> –P1–C17–C18	–3.3	8.2	2.7
H <sub>z</sub> <sub>2</sub> –P2–C23–C24	–18.8	–9.9	–135.2
H <sub>z</sub> <sub>2</sub> –P2–C11–C12	–13.0	1.2	10.4

<sup>a</sup>Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

Z bezeichnet das Zentrum des Cyclopentadienylrings. H<sub>z</sub><sub>1</sub> und H<sub>z</sub><sub>2</sub> bezeichnen jeweils einen Hilfspunkt, durch den ein Vektor läuft, der in den Phosphoratomen ansetzt und parallel zur Achse Fe–C4 steht.



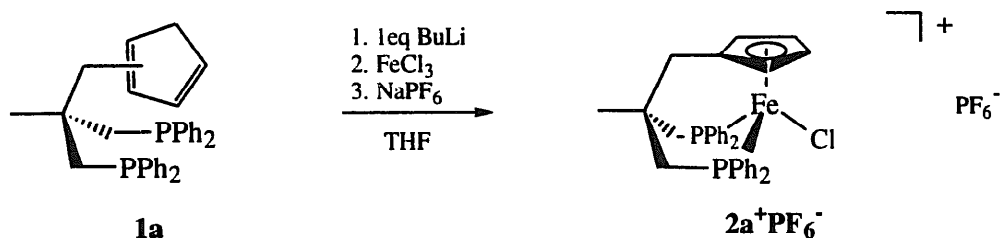
Ansicht entlang einer Achse Fe–C4 für die Strukturen 2a–c.

Donorzentren treten mit enger Schwankungsbreite (Anzahl der Brückenglieder, Winkel (Standardabweichung), Anzahl der Beispiele: 1, 74 (1), 15; 2, 86 (2), 20; 3, 83 (1), 2; 4, 98 (2), 2) veränderte Bißwinkel auf. Die wenigen in der Datenbank vorhandenen Beispiele mit drei Brückengliedern lassen in der Reihe der homologen Diphosphanliganden keine sichere Aussage über den zu erwartenden Bißwinkel zu, legen aber die Erwartung nahe, daß er um  $83^\circ$  liegen sollte; die beobachteten Winkel weichen nur um max.  $5^\circ$  vom erwarteten Wert ab. Sehr ähnliche Werte haben in der Reihe  $\text{CpFeL}_2\text{X}$ , unabhängig von der Art des Restes X und weitgehend unabhängig von der Art der Phosphine L, die Winkel  $\text{P–Fe–X}$ . Die Mittelwerte überstreichen den Bereich von  $87^\circ$  (8) (Diphosphine mit einem Brückenbaustein) bis  $94^\circ$  (1) (Diphosphine mit drei Brückenbausteinen). In den Verbindungen **2** wurden demgegenüber  $\text{P–Fe–Cl}$  Winkel zwischen  $96^\circ$  und  $101^\circ$  gefunden; der durch den Chelatkäfig auferlegte Zwang findet hier seinen Ausdruck. Da entsprechende Vergleichsstrukturen, z.B.  $\text{CpFeL}_2\text{Cl}$  (L = Phosphin) nicht bekannt sind, kann nichts darüber ausgesagt werden, ob der 'große' Cl-Substituent die beobachteten Abweichungen vom Üblichen auslöst oder ob sie, unabhängig von der Größe der Substituenten, charakteristisch für den Chelatkäfig sind. Die Winkel, die vom Zentrum der Cyclopentadienylliganden Z und dem Coliganden in **2** aufgespannt werden, liegen mit  $123\text{--}127^\circ$  für  $\text{Z–Fe–Cl}$  und  $118\text{--}121^\circ$  für  $\text{Z–Fe–P}$  etwa in dem Bereich, der für Komplexe des Typs  $\text{CpFe}(\text{Diphos})\text{X}$  charakteristisch ist ( $\text{Z–Fe–X}$   $122$  (3) $^\circ$ ,  $\text{Z–Fe–P}$   $126$  (2) $^\circ$  [31]). Da die Winkel, welche dreizählige Liganden am Metall aufspannen, ähnlich sind wie in Verbindungen  $\text{CpFeL}_2\text{X}$ , kann geschlossen werden, daß im Chelatgerüst keine besonders starken Spannungen auftreten.

Während die Strukturen der Verbindungen **2** so zweifelsfrei belegt sind, bereitet die Aufnahme ihrer NMR-Spektren Schwierigkeiten: Für die Verbindungen **2** lassen sich bei  $293\text{ K}$   $^1\text{H}$  NMR-Spektren erhalten, in denen trotz vergleichsweise breiter Signale alle Bausteine mit den jeweils richtigen Intensitätsverhältnissen zu erkennen sind. Auffällig ist die starke Hochfeldverschiebung der Signale der Cyclopentadienyl-ständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe bis hin zu  $\delta = 0.69$  in **2c**.  $^{13}\text{C}$  und  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektren der Komplexe **2** konnten zunächst bei  $293\text{ K}$  nicht erhalten werden. Beim Abkühlen dieser Lösungen lassen sich ab etwa  $230\text{ K}$  für **2a** und **2b** breite  $^{31}\text{P}$  NMR-Signale bei  $\delta = 48$  beobachten; für **2c** finden sich ab etwa  $200\text{ K}$  zwei Dubletts bei  $\delta = 49.4$  und  $56.1$  für die beiden unterschiedlichen Phosphangruppen. Die  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale werden nur für **2c** deutlich. Diese Beobachtungen führten zu der Vermutung, daß die Komplexe **2** paramagnetische high-spin-Komplexe sein könnten. Mit der Verbindung  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{dppp})\text{OCMe}_2$  ist

ein Beispiel für einen paramagnetischen Komplex bekannt [32], der vom Typ her **2** entspricht, so daß diese Deutung nicht von vornherein ausgeschlossen scheint. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität für **2a** zeigt allerdings, daß die Verbindung diamagnetisch ist. Als eine weitere mögliche Deutung des spektroskopischen Verhaltens bietet sich dann die Vorstellung eines sich in Lösung einstellenden high-spin/low-spin-Gleichgewichts an, das durch die Untersuchungen nicht vollständig ausgeschlossen werden kann. Eine durch die Experimente besser belegte Deutungsvariante besteht in der Annahme eines raschen Einelektronentransfers zwischen den diamagnetischen Komplexen **2** und sehr geringen Mengen der paramagnetischen Komplexe  $2^+$ , die als Verunreinigungen in den Lösungen vorhanden sein könnten: Werden Lösungen von **2a** in THF mit Na/Hg behandelt, so entsteht eine rote Lösung, aus der sich nach langem Stehen blaue Kristalle von **2a** zurückerhalten lassen.  $CD_2Cl_2$ -Lösungen dieser, aus einem stark reduzierenden Milieu zurückgewonnenen Probe von **2a** zeigen bereits bei 293 K wohlaufgelöste NMR-Spektren sowohl für die  $^1H$ - als auch die  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -Kerne. Alle Signale erscheinen dabei in dem Bereich, in dem sie bei vorhergehender Messung in der nicht reduktiv behandelten Substanz **2a** beobachtet worden waren. Dies, ebenso wie die massenspektroskopische Charakterisierung der reduktiv behandelten Probe belegt, daß die Konstitution unverändert die von **2a** ist. Damit ist wahrscheinlich gemacht, daß die schlechte Qualität der NMR-Spektren von **2** auf einen raschen Einelektronentransfer zwischen **2** und einer Verunreinigung durch  $2^+$  zurückzuführen ist.

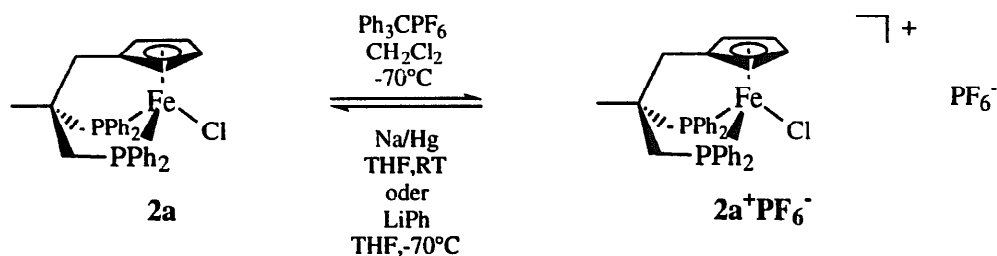
Das Redoxverhalten von **2** wurde am Beispiel von **2a** näher untersucht. **2a** läßt sich cyclovoltammetrisch reversibel bei  $-171$  mV zum Kation  $2a^+$  oxidieren. Entsprechend zeigen die Komplexe **2b** und **2c** im Cyclovoltammogramm eine reversible Oxidation bei  $-212$  mV bzw.  $-292$  mV. Für den präparativen Zugang zu  $2a^+$  scheint zunächst die Umsetzung von deprotoniertem **1a** mit  $FeCl_3$  die einfachste Möglichkeit darzustellen.



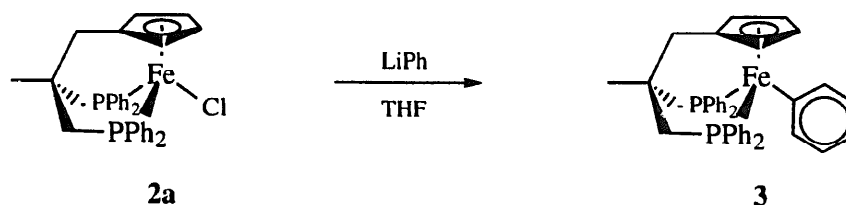
Bei Realisierung dieses Konzepts stößt man jedoch auf Schwierigkeiten: Wird eine THF-Lösung von deprotoniertem **1a** zu einer Lösung von  $FeCl_3$  in THF zugetropft, so bildet sich unter Rotfärbung der Fe(III)-Komplex  $2a^+$ . Das  $PF_6^-$ -Salz dieses Komplexes läßt sich durch Salzmetathese mit  $NaPF_6$  in Methanol erhalten. Die Metathese gelingt jedoch nicht vollständig, so daß die so erhaltenen Salze stets nebeneinander  $PF_6^-$  und  $FeCl_4^-$  als Gegenion enthalten. Die Anwesenheit von  $FeCl_4^-$  wird durch das Auftreten eines entsprechenden ESR-Signals ( $g = 2.02$ ) in  $CH_2Cl_2$ -Lösung des so gewonnenen  $2a^+PF_6^-$  nachgewiesen. Das für  $2a^+$  charakteristische Signal findet man in Lösung bei  $g = 2.12$ . Im polykristallinen Feststoff, der beim Abkühlen solcher Lösungen auf 100 K entsteht, findet man, der niedrigen Symmetrie des Komplexes entsprechend, eine Aufspaltung in 3 Signale ( $g_1 \approx 2.21$ ,  $g_2 = 2.11$ ,  $g_3 \approx 2.03$ ). Um die Bildung des  $FeCl_4^-$ -Gegenions zu unterdrücken, wurde die THF-Lösung des deprotonierten Liganden **2a** vorgelegt, zu der die Lösung von  $FeCl_3$  in THF zugetropft wurde. Diese Reaktion ist dadurch kompliziert, daß zu Beginn ausschließlich **2a** und nicht  $2a^+$  gebildet wird. Die Bildung von **2a** bei dieser Reaktionsführung wird zunächst durch die tiefblaue Farbe angezeigt, welche die Lösung annimmt. Der Nachweis dafür, daß die blaue Farbe tatsächlich auf die Bildung von **2a** zurückzuführen ist, wird dadurch erbracht, daß das Produkt nach Zugabe von nur 1/3 Äquivalenten  $FeCl_3$  aufgearbeitet wird. Abziehen des Lösungsmittels und Waschen des Rückstandes mit Petroether 40/60 hinterläßt einen blauen Feststoff, dessen UV/VIS-Spektrum mit dem von **2a** übereinstimmt. Das Massenspektrum dieses Feststoffs entspricht ebenfalls dem von **2a**, Lösungen des blauen Feststoffs in  $CH_2Cl_2$  zeigen kein ESR-Signal. Damit kann ausgeschlossen werden, daß die zunächst auftretende blaue Farbe auf die Bildung von Ferricinium-Kationen zurückzuführen wäre, deren Bildung bei der gewählten Reaktionsführung (Überschuß am Liganden) von vornherein nicht unwahrscheinlich wäre.

Die mit den Experimenten nachgewiesene Bildung des Fe(II)-Komplexes **2a** anstelle des Fe(III)-Komplexes  $2a^+$  in den Anfangsphasen der Reaktion erfordert eine begleitende Redoxreaktion, deren Natur nicht bekannt ist. Trotz dieser Komplikation eignet sich die beschrittene Reaktionsführung zur Darstellung von  $2a^+PF_6^-$ : Nach Zugabe der äquimolaren Menge  $FeCl_3$  und Abziehen des Lösungsmittels führt die Metathese mit  $NaPF_6$  in Methanol in guten Ausbeuten zu  $FeCl_4^-$ -freiem  $2a^+PF_6^-$ .

Als ein weiterer Zugang zu  $2a^+$  bietet sich die selektive Oxidation [33,34] von  $2a$  an:  $2a$  reagiert mit Tritylhexafluorophosphat [35,36] annähernd quantitativ zu  $2a^+PF_6^-$ .

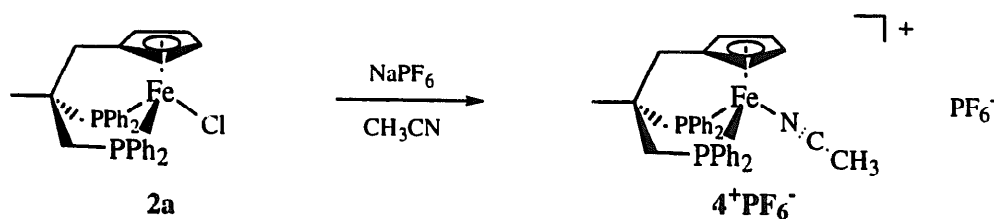


Neben den ESR-Spektren (s.v.) ist das Cyclovoltammogramm ein wichtiger Nachweis für seine Identität:  $2a^+$  zeigt die gleiche cyclovoltammetrische Welle ( $-171$  mV) als Reduktionswelle, die bei  $2a$  als Oxidationswelle beobachtet wird. Ein weiterer Nachweis für die Konstitution von  $2a^+$  besteht in seiner präparativen Reduktion zu  $2a$ . Rote Lösungen von  $2a^+PF_6^-$  in THF werden durch  $Na/Hg$  zu blauen Lösungen von  $2a$  reduziert (bei längeren Reduktionszeiten entstehen rote Folgeprodukte, s.v.). Anstelle von  $Na/Hg$  hat sich in vielen Fällen Phenyllithium als bequemes Reduktionsmittel erwiesen [37]. Dementsprechend reagiert auch  $2a^+PF_6^-$  in THF-Lösung mit einem Äquivalent Phenyllithium zu  $2a$ . Mit einem Überschuß an Phenyllithium tritt allerdings eine Folgereaktion ein:



Blaues  $2a$  reagiert mit Phenyllithium zum roten Substitutionsprodukt **3**. Aus der Reaktionsmischung kann **3** durch Extraktion mit  $Et_2O$  rein erhalten werden. Beim Versuch der chromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel zersetzt sich **3**. **3** ist durch Massenspektroskopie, Elementaranalyse und NMR-Spektren (Exp. Teil) charakterisiert. Die Komplikationen, die bei der NMR-spektroskopischen Charakterisierung von **2** beobachtet worden waren, treten bei **3** nicht auf.

Da die Chemie von  $CpFeL_2$ -Templaten in weiten Bereichen von der Zugänglichkeit der 16-Elektronen-Spezies  $CpFeL_2^+$  abhängt, wurde versucht, in den Verbindungen **2** den Chlorid-Liganden gegen einen leichter austretenden, neutralen Liganden auszutauschen. Als präparativ ergiebig erwies sich der Austausch gegen  $CH_3CN$ , der am Beispiel der Umsetzung von  $2a$  zu  $4^+$  ausgearbeitet wurde. Obwohl  $2a$  und auch  $2a^+$  in  $CH_3CN$  über die Zeitdauer eines CV-Experiments in  $CH_3CN$ -Lösung im Beisein von  $NH_4PF_6$  stabil sind (s.v.), tauscht der Chloridligand von  $2a$  in  $CH_3CN$ -Lösung, der  $NaPF_6$  zugesetzt ist, innerhalb von acht Stunden quantitativ gegen  $CH_3CN$  aus. Die blaue Lösung von  $2a$  wandelt sich dabei in die rote Lösung von  $4^+$  um.



Nach Abziehen des Solvens wird  $4^+PF_6^-$  in  $CH_2Cl_2$  aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Der nach Entfernen des  $CH_2Cl_2$  verbleibende rote Feststoff ist analysenrein. Der  $Fe(II)$ -Komplex ist entsprechend seiner positiven Ladung erst bei stärker anodischem Potential ( $535$  mV) reversibel oxidierbar als der neutrale  $Fe(II)$ -Komplex **2a** ( $-176$  mV). Die NMR-Spektren von  $4^+PF_6^-$  sind bei  $293$  K für alle Kerne ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ ) und in allen Bereichen scharf, sie entsprechen der für  $4^+PF_6^-$  angegebenen Formulierung.

### 3. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter getrocknetem Argon in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Die verwendeten wasserfreien Lösungsmittel wurden frisch destilliert eingesetzt (THF, Diethylether: Na-Metall;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Acetonitril, Petrolether 40/60 (PE):  $\text{CaH}_2$ ).

Die folgenden Chemikalien wurden gemäß Literatur hergestellt: 1,1-Bis(diphenylphosphanomethyl)-1-cyclopentadienylmethylethan **1a**, 1-Cyclopentadienyl-2-(di-*m*-xylylphosphanomethyl)-2-(diphenylphosphanomethyl)-propan **1b**, 1-Cyclopentadienyl-2-diethylphosphanomethyl-2-diphenylphosphanomethyl-propan **1c**. NMR: Bruker AC-200 (298 K) ( $^1\text{H}$ : 200 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 50 MHz). Interner Standard durch Lösungsmittel  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta = 5.32$  für  $^1\text{H}$ , 77.0 für  $^{13}\text{C}$ ) relativ zu TMS extern.  $^{31}\text{P}$ : 81 MHz, Standard  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) extern. Die  $^{13}\text{C}$  und  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -entkoppelt aufgenommen. Abkürzungen: s (Singulett), bs (breites Signal), d (Dublett), t (Triplett), pt (Pseudotriplett), sept (Septett), m (Multipllett). Alle Messungen erfolgten in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel. UV/VIS-Spektrophotometer Lambda 9 der Fa. Perkin Elmer,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen in Küvetten vom Typ Hellma 110 suprasil (0.2 cm Schichtdicke). MS: Finnigan MAT 8230 mit Datensystem SS 300, EI (70 eV), FAB (Matrix: 4-Nitrobenzylalkohol, Triethanolamin); die *m/z*-Werte beziehen sich auf das jeweils häufigste Isotop. Cyclovoltammetrie: Meßbedingungen:  $10^{-3}$  M Lösung in 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Lösung in einer Metrohm-Zelle, Spannungsvorschub 200 mV s<sup>-1</sup>, Potentiale in Volt gegen gesättigte Kalomel-Elektrode an Glassy-Carbon-Elektrode bei 25°C, Potentiostat/Galvanostat Model 273 der Fa. EG and G Princeton Applied Research. ESR-Spektren wurden mit einem Bruker ESP 300E Spektrometer aufgenommen (X-Band, externer Standard DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl)). Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg.

#### 3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der deprotonierten Liganden **1a–c**

Zu einer etwa 0.05 M Lösung der Liganden **1a–c** in THF wird bei 0°C ein Äquivalent *n*-BuLi-Lösung in Hexan (ca. 2.3 M) zugespritzt und die entstandenen leicht gelben Lösungen mindestens eine halbe Stunde nachgerührt.

#### 3.2. 2,2-Bis(diphenylphosphanomethyl)- $\eta^5$ -cyclopentadienylpropyl-eisen(II)-chlorid (**2a**)

In einem 100 ml Schlenkrohr werden 0.13 g (1.02 mmol)  $\text{FeCl}_2$  in 30 ml THF suspendiert und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird ein Äquivalent einer Lösung von deprotoniertem **1a** über 5 min mittels einer Spritze langsam zugetropft. Die anfängliche rotviolette Farbe der Suspension geht dabei in ein tiefes Blau über.

Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung bis zur Trockene im Ölpumpenvakuum eingengt. Der Rückstand wird über 10 cm Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch  $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Verhältnis 4:1 filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 480 mg (81%) **2a** in Form eines blauen Pulvers. Durch Gasphasendiffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  in eine konzentrierte Lösung des Komplexes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  können nach 5 Tagen tiefblaue Einkristalle erhalten werden.

$^1\text{H}$  NMR: 1.18 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 1.46 (bs, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.25 (m, 2H,  $\text{CH}_{2a}\text{P}$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $^2J_{\text{HP}} = ^1J_{\text{HP}} = 5$  Hz); 2.54 (m, 2H,  $\text{CH}_{2b}\text{P}$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $^2J_{\text{HP}} = ^1J_{\text{HP}} = 5$  Hz); 3.92 (bs, 2H, Cp); 4.95 (t, 2H, Cp,  $^3J_{\text{HP}} = 1.9$  Hz); 6.62–8.25 (m, 20H, arom. H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR: 38.8 (t,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 6.9$  Hz); 34.5 (t,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz); 37.1 (s,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 45.4 (s,  $\text{C}_q$ ); 59.7 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 83.6, 89.1 (3s, Cp); 127.5–144.9 (m, arom. C).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR: 46.1 (bs). UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 402 sh (600); 530 sh (706); 583 (848). MS (FAB); *m/z* (%) [Frag.]: 610 (100%) [ $\text{M}^+$ ]; 575 (25%) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ]; 504 (25%) [ $\text{M}^+ - \text{Fe} - \text{Cl}$ ]. CV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $E_{1/2} = -176$  mV;  $\Delta E = 74$  mV.  $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{P}_2\text{FeCl}$  (594.89); ber. C: 68.63, H: 5.55; gef. C: 67.96, H: 5.93.

#### 3.3. 2-Diphenylphosphanomethyl-2-di(*m*-xylyl)-phosphanomethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienylpropyl-eisen(II)-chlorid (**2b**)

Die Darstellung erfolgt analog der von **2a** aus  $\text{FeCl}_2$ : Der Ansatz, 0.09 g (0.71 mmol) Eisen(II)-chlorid suspendiert in 30 ml THF und ein Äquivalent einer Lösung von deprotoniertem **1b**, ergibt nach Entfernen des Lösungsmittels das Rohprodukt von **2b**. Das Rohprodukt wird über 6 cm Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch  $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Verhältnis 7:1 filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man 300 mg (60%) **2b** als blaues Pulver. Durch Gasphasendiffusion von PE in eine konzentrierte und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  überschichtete Toluollösung des Komplexes können nach 7 Tagen tiefblaue Einkristalle erhalten werden.

$^1\text{H}$  NMR: 1.15 (bs, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 1.47 (bs, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.92 (s, 6H, Xylyl- $\text{CH}_3$ ); 2.20–2.59 (2m, 4H,  $\text{CH}_{2a,b}\text{PPh}_2$ ,  $\text{CH}_{2a,b}\text{P}(m\text{-Xyl})_2$ ); 2.40 (s, 6H, Xylyl- $\text{CH}_3$ ); 3.92 (bs, 2H, Cp); 4.93 (bs, 2H, Cp); 6.39–8.26 (m, 16H, arom. H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (223 K): 47.9 (bs). MS (FAB); *m/z* (%) [Frag.]: 650 (100%) [ $\text{M}^+$ ]; 615 (30%) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ]. CV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $E_{1/2} = -212$  mV;  $\Delta E = 67$  mV.  $\text{C}_{38}\text{H}_{41}\text{P}_2\text{FeCl}$  (650.997); ber. C: 70.14, H: 6.36; gef. C: 70.32, H: 6.85.

### 3.4. 2-Diethylphosphanomethyl-2-diphenylphosphanomethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienylpropyl-eisen(II)-chlorid (**2c**)

Die Darstellung erfolgt analog der von **2a** aus  $\text{FeCl}_2$ : Der Ansatz, 0.07 g (0.58 mmol) Eisen(II)-chlorid suspendiert in 30 ml THF und ein Äquivalent einer Lösung von deprotoniertem **1c**, ergibt nach Entfernen des Lösungsmittels das Rohprodukt von **2c**. Das Rohprodukt wird über 5 cm Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch  $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Verhältnis 3:1 filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man 176 mg (61%) **2c** als blaues Pulver. Durch Gasphasendiffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  in eine konzentrierte  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung des Komplexes können nach 5 Tagen tiefblaue Einkristalle erhalten werden.

$^1\text{H}$  NMR: 0.69 (bs, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 1.0–1.23 (m, 6H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.31 (s, 3H,  $\text{C}_q\text{CH}_3$ ); 1.52 (bs, 4H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.83–2.71 (m, 4H,  $\text{CH}_{2a,b}\text{PPh}_2$ ,  $\text{CH}_{2a,b}\text{PEt}_2$ ); 3.71 (bs, 1H, Cp); 4.57 (bs, 1H, Cp); 4.93 (bs, 2H, Cp); 7.20–8.33 (m, 10H, arom. H).  $^{13}\text{C}$  NMR (193 K): 7.0, 8.7 (2s,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ); 15.3 (d,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 12.8$  Hz); 25.2 (d,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 20.2$  Hz); 33.4 (m,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 33.6 (t,  $\text{C}_q\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 9.2$  Hz); 36.4 (s,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 44.5 (s,  $\text{C}_q$ ); 58.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ); 85.6, 87.3 (3bs, Cp); 128.3–144.0 (m, arom. C).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (193 K): 49.4 (d,  $\text{PPh}_2$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 95$  Hz); 56.1 (d,  $\text{PEt}_2$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 95$  Hz). CV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $E_{1/2} = -292$  mV;  $\Delta E = 67$  mV. MS (FAB):  $m/z$  (%) [Frag.]: 498 (100%) [ $\text{M}^+$ ]; 463 (12%) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ].  $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{P}_2\text{FeCl}$  (498.798); ber. C: 62.61, H: 6.67; gef. C: 62.02, H: 6.71.

### 3.5. 2,2-Bis(diphenylphosphanomethyl)- $\eta^5$ -cyclopentadienylpropyl-eisen(III)-chlorid-hexafluorophosphat (**2a**<sup>+</sup> $\text{PF}_6^-$ )

#### 3.5.1. Methode A: Darstellung aus $\text{FeCl}_3$

In einem 100 ml Schlenkrohr wird eine Lösung von 0.13 g (0.77 mmol)  $\text{FeCl}_3$  in 10 ml THF zu einem Äquivalent einer Lösung von deprotoniertem **1a** bei Raumtemperatur während 5 min zugespritzt. Die anfängliche blaue Farbe der Reaktionslösung geht nach etwa einem Drittel der Zugabe in ein Rostrot über. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml eines Lösungsmittelgemischs  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{THF}$  3:1 aufgenommen und über 5 cm Kieselgel in einer G3-Umkehrfritte filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 30 ml EtOH aufgenommen und zum Umsalzen mit 0.13 g (0.77 mmol)  $\text{NaPF}_6$  versetzt. Nach einer halben Stunde Rühren wird das Lösungsmittel erneut entfernt und der verbleibende Rückstand in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Filtrieren über 5 cm Kieselgel und Einengen des Filtrats zur Trockene ergeben 360 mg (64%) **2a**<sup>+</sup> $\text{PF}_6^-$  als rostroten Feststoff.

ESR:  $g = 2.12$  (298 K);  $g_x \approx 2.21$ ,  $g_y = 2.11$ ,  $g_z \approx 2.03$  (100 K). MS (FAB);  $m/z$  (%) [Frag.]: 594 (100%) [ $\text{M}^+$ ]; 559 (20%) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ]; 504 (50%) [ $\text{M}^+ - \text{Fe} - \text{Cl}$ ]. CV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): rev. Red.:  $E_{1/2} = -171$  mV;  $\Delta E = 72$  mV.  $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{P}_3\text{FeCl} \cdot 1.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (867.245); ber. C: 49.13, H: 4.15; gef. C: 48.99, H: 4.38.

#### 3.5.2. Methode B: Darstellung durch Oxidation von **2a**

Im einem 100 ml Schlenkrohr mit Septum werden 0.24 g (0.4 mmol) **2a** in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur wird eine Lösung von 0.16 g (0.4 mmol)  $\text{Ph}_3\text{CPF}_6$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über 2 min zugespritzt. Die Farbe der Lösung geht dabei von Blau über Violett in ein Rostrot über.

Das Kühlbad wird entfernt und die Lösung noch weitere zwei Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit einem Lösungsmittelgemisch  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{THF}$  3:1 über 5 cm Kieselgel in einer G3-Umkehrfritte filtriert. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels ergeben 0.21 g (70%) **2a**<sup>+</sup> $\text{PF}_6^-$  als rostrot Pulver.

ESR-Spektrum und Massenspektrum stimmen mit denen aus Darstellung A) überein.

### 3.6. Reduktion von **2a**<sup>+</sup> $\text{PF}_6^-$

#### 3.6.1. Methode A: Reduktion mit Na/Hg

In einem 100 ml Schlenkrohr wird eine Lösung von 0.16 g (0.98 mmol)  $\text{FeCl}_3$  in 10 ml THF zu einem Äquivalent einer Lösung von deprotoniertem **1a** bei Raumtemperatur während 5 min zugespritzt. Die Lösung wird zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung in ein 100 ml Schlenkrohr überführt, in dem vorher 0.05 g Natrium in 2 ml Quecksilber gelöst wurden. Nach etwa 10 min nimmt die Suspension eine dunkelblaue Farbe an und man filtriert die Lösung über eine G3-Umkehrfritte. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und der Rückstand über 10 cm Kieselgel in einer G3-Umkehrfritte mit einem Lösungsmittelgemisch  $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Verhältnis 4:1 filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man 0.29 g (48%) eines blauen Pulvers. Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum und Massenspektrum stimmt mit dem von **2a** überein.

#### 3.6.2. Reduktion: mit Phenyllithium

In einem 100 ml Schlenkrohr wird eine Lösung von 0.1 g (0.62 mmol)  $\text{FeCl}_3$  in 10 ml THF zu einem Äquivalent einer Lösung von deprotoniertem **1a** bei Raumtemperatur während 5 min zugespritzt. Die rostrote Lösung wird zwei



Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden zu dieser Lösung 0.33 ml (0.66 mmol) einer 2M Lösung von Phenyllithium in Cyclohexan/Et<sub>2</sub>O während 1 min zugespritzt. Das Kühlbad wird entfernt und eine Stunde nachgerührt. Die Lösung färbt sich während dieser Zeit dunkelblau. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und der Rückstand über 10 cm Kieselgel in einer G3-Umkehrfritte mit einem Lösungsmittelgemisch Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Verhältnis 4:1 filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 0.31 g (52%) eines blauen Pulvers. Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum und Massenspektrum stimmt mit dem von **2a** überein.

### 3.7. 2,2-Bis(diphenylphosphanomethyl)-η<sup>5</sup>-cyclopentadienylpropyl-phenyl-eisen(II) (**3**)

In einem 100 ml Schlenkrohr mit Septum werden 0.27 g (0.45 mmol) **2a** in 20 ml THF gelöst und auf –70°C gekühlt. Zu dieser blauen Lösung werden 0.23 ml (0.46 mmol) einer 2 M Lösung von Phenyllithium in Cyclohexan–Et<sub>2</sub>O während 1 min zugespritzt. Anschließend wird das Kühlbad entfernt und zwei Stunden nachgerührt. Die Lösung färbt sich während dieser Zeit rotviolett.

Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit einem Lösungsmittelgemisch Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> über 5 cm Kieselgur in einer G3-Umkehrfritte filtriert. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum eingeeengt, wobei erneut ein farbloser Niederschlag ausfällt. Der Rückstand wird mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und die erhaltene rote Lösung im Ölpumpenvakuum vollständig vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 0.20 g (69%) **3** als rotes Pulver.

<sup>1</sup>H NMR: 1.49 (bs, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.98 (bs, 2H, CH<sub>2</sub>Cp); 2.20 (m, 2H, CH<sub>2a</sub>P, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 4.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 4.4 Hz); 2.40 (m, 2H, CH<sub>2b</sub>P, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 4.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 4.4 Hz); 3.99 (bs, 2H, Cp); 4.25 (bs, 2H, Cp); 6.45–8.05 (m, 25H, arom. H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: 33.7 (t, CH<sub>3</sub>); 38.6 (s, CH<sub>2</sub>Cp); 40.0 (pt, CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.8 Hz); 45.2 (t, C<sub>q</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 2.2 Hz); 75.7 (C<sub>ipso</sub>), 80.7, 88.9 (3s, Cp); 119.8 (s, C<sub>para</sub> von Ph–Fe); 124.1–145.3 (m, arom. C); 150.1 (s, C<sub>ipso</sub> von Ph–Fe). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR: 60.4 (s). MS (FAB); *m/z* (%) [Frag.]: 636 (25%) [M<sup>+</sup>]; 581 (100%) [M<sup>+</sup>–Fc]; 503 (55%) [M<sup>+</sup>–Fe–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]. C<sub>40</sub>H<sub>38</sub>FeP<sub>2</sub> (636.536); ber. C: 75.45, H: 6.02; gef. C: 74.32, H: 6.46.

### 3.8. 2,2-Bis(diphenylphosphanomethyl)-η<sup>5</sup>-cyclopentadienylpropyl-eisen(II)-acetonitril-hexafluorophosphat (**4**)

In einem 100 ml Schlenkrohr werden 0.30 g (0.5 mmol) **2a** in 20 ml CH<sub>3</sub>CN gelöst. Zu dieser dunkelblauen Lösung gibt man 0.09 g (0.53 mmol) NaPF<sub>6</sub> und läßt 8 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich dabei von Blau nach leuchtend Rot. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und über 5 cm Kieselgel filtriert. Das rote Filtrat wird im Ölpumpenvakuum zur Trockene eingeeengt. Man erhält 0.28 g (75%) **4** als rotes Pulver.

<sup>1</sup>H NMR: 1.52 (bs, 2H, CH<sub>2</sub>Cp); 1.58 (t, 3H, CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 3.1 Hz); 2.32 (m, 2H, CH<sub>2a</sub>P, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 4.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 4.5 Hz); 2.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CN); 2.64 (m, 2H, CH<sub>2b</sub>P, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 4.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 4.5 Hz); 4.16 (m, 2H, Cp); 5.08 (m, 2H, Cp); 6.74–7.92 (m, 20H, arom. H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR: 52.5 (s, CH<sub>2</sub>P); –144.3 (sept, PF<sub>6</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: 6.7 (s, CH<sub>3</sub>CN); 33.2–33.8 (m, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>P); 36.3 (s, CH<sub>2</sub>Cp); 46.0 (s, C<sub>q</sub>); 68.8 (C<sub>ipso</sub>), 80.7, 92.3 (3s, Cp); 128.5–143.3 (m, CH<sub>3</sub>CN, arom. C). MS (FAB); *m/z* (%) [Frag.]: 600 (20%) [M<sup>+</sup>], 559 (100%) [M<sup>+</sup>–CH<sub>3</sub>CN]; 503 (70%) [M<sup>+</sup>–Ph]. IR (CsI): 2255 cm<sup>–1</sup> (w). CV (CH<sub>3</sub>CN): rev. Ox.: E<sub>1/2</sub> = 535 mV; ΔE = 70 mV. C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>F<sub>6</sub>FeNP<sub>3</sub> (745.446); ber. C: 57.99, H: 4.83, N: 1.88, P: 12.48; gef. C: 58.38, H: 5.14, N: 1.39, P: 12.26.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg 'Selektivität in der Organischen und Metallorganischen Synthese und Katalyse' in Heidelberg für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Diethelm Günauer sind wir für die Aufnahme der Cyclovoltammogramme dankbar. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen. Herrn Thomas Jannack und Frau Ute Winterhalter sind wir für die Aufnahme der Massenspektren zu Dank verpflichtet.

## Literaturverzeichnis

- [1] H. Heidel, G. Huttner, G. Helmchen, Z. Naturforsch. Teil B 48 (1993) 1681.
- [2] H. Heidel, G. Huttner, L. Zsolnai, Z. Naturforsch. Teil B 50 (1995) 729.

- [3] T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, *Chem. Ber.* 127 (1994) 1837.
- [4] G. Reinhardt, R. Soltek, G. Huttner, A. Barth, O. Walter, *Chem. Ber.* 129 (1996) 97.
- [5] B.C. Janssen, V. Sernau, G. Huttner, A. Asam, O. Walter, M. Büchner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* 128 (1995) 63.
- [6] T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, *Z. Naturforsch. Teil B* 50 (1995) 1045.
- [7] T. Seitz, A. Assam, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. Teil B* 50 (1995) 1287.
- [8] J. Scherer, G. Huttner, M. Büchner, *Chem. Ber.* 129 (1996) 697.
- [9] O. Walter, T. Klein, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 458 (1993) 63.
- [10] S. Vogel, A. Barth, G. Huttner, T. Klein, L. Zsolnai, R. Kremer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 303.
- [11] O. Walter, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. Teil B* 48 (1993) 636.
- [12] V. Sernau, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, O. Walter, *J. Organomet. Chem.* 453 (1993) C23.
- [13] A. Asam, B. Janssen, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Walter, *Z. Naturforsch. Teil B* 48 (1994) 1707.
- [14] V. Körner, A. Asam, G. Huttner, L. Zsolnai, M. Büchner, *Z. Naturforsch. Teil B* 49 (1994) 1183.
- [15] H. Heidel, J. Scherer, A. Asam, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* 128 (1995) 293.
- [16] S. Beyreuther, J. Hunger, G. Huttner, S. Mann, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* 129 (1996) 745.
- [17] M.D. Johnson, in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon, Oxford, 1982, Kap. 31.2.
- [18] A.J. Deeming, in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon, Oxford, 1982, Kap. 31.3.
- [19] A.J. Pearson, in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon, Oxford, 1982, Kap. 58.
- [20] A.R. Cuttler, P.K. Hanna, J. Vites, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1363.
- [21] S.G. Davies, I.M. Dordor-Hedgecock, R.J.C. Easton, S.C. Preston, K.H. Sutton, J.C. Walker, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4 (1987) 608.
- [22] M.P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.* 405 (1991) 333.
- [23] H.G. Alt, M.E. Eichner, B.M. Jansen, U. Thewalt, *Z. Naturforsch. Teil B* 37 (1982) 1109.
- [24] G. Balavoine, S. Brunie, H.B. Kagan, *J. Organomet. Chem.* 187 (1980) 125.
- [25] D. Bhaduri, J.H. Nelson, C.L. Day, R.A. Jacobson, L. Solujic, E.B. Milosavljevic, *Organometallics* 11 (1992) 4069.
- [26] P.E. Riley, C.E. Capshaw, R. Pettit, R.E. Davis, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 408.
- [27] D.H. Hill, M. Parvez, A. Sen, *Acta. Crystallogr. C* 46 (1990) 133.
- [28] D.H. Hill, M.A. Parvez, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 2889.
- [29] H. Felkin, B. Meunier, C. Pascard, T. Prange, *J. Organomet. Chem.* 135 (1977) 361.
- [30] N. Zhu, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 106 (1994) 2166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2090.
- [31] F.H. Allen, O. Konrad, *Chemical Design Automation News* 8 (1993) 1 und 31.
- [32] P. Hamon, L. Toupet, J.-R. Hamon, C. Lapinte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 931.
- [33] P.M. Treichel, D.C. Molzahn, K.P. Wagner, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) 191.
- [34] P.M. Treichel, K.P. Wagner, H.J. Mueh, *J. Organomet. Chem.* 86 (1975) C13.
- [35] J.R. Morrow, D. Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 129 (1992) 319.
- [36] C. Roger, P. Hamon, L. Toupet, H. Rabaa, J.-Y. Saillard, J.-R. Hamon, C. Lapinte, *Organometallics* 10 (1991) 1045.
- [37] C.A. Ghilardi, F. Laschi, S. Midollini, A. Orlandini, G. Scapacci, P. Zanello, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 4 (1995) 531.