

Chiral modifizierte Dicarbonyl(cyclopentadienyl)ferrio-phosphane: Synthese und Bestimmung der Inversionsbarriere am Phosphido-Phosphor Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane, 65¹

Wolfgang Malisch *, Norbert Gunzelmann, Katharina Thirase, Michael Neumayer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany

Eingegangen am 12 Mai 1998

Abstract

The inversion barriers of dicarbonyl(cyclopentadienyl)ferrio-phosphanes are determined using chirally modified cyclopentadienyl-ligands. Synthesis is achieved by deprotonation of the cationic primary or secondary phosphane iron complexes $\{R^*C_5H_n(OC)_2[H(R)(Mes)P]Fe\}BF_4$ ($R = H, Ph$; $R^* = NM = Neomenthyl$; $n = 4$; $R = H$; $R^* = Pi = Pinen-fused$; $n = 3$) (**4a–c**) with KO^tBu to give $R^*C_5H_n(OC)_2Fe-P(Mes)R$ ($R^* = NM, Pi$; $R = H, Ph$) (**6a–c**). Reaction of **6a** with MeI yields $\{NMC_5H_4(OC)_2[H(Me)(Mes)P]Fe\}I$ (**8**), which is converted with KO^tBu to $NMC_5H_4(OC)_2Fe-P(Mes)Me$ (**9**). The inversion barrier of the ferrio-phosphanes is determined by NMR-spectroscopy to be 17.3 (**6a**), 16.4 (**6b**), 18.0 (**6c**) and > 16.8 (**9**) kcal mol⁻¹. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Ferrio-phosphane; Inversion barrier; Chiral auxiliary; Primary and secondary phosphane complexes

1. Einleitung

Phosphorverbindungen des Typs PR_3 mit pyramidalen Struktur waren in der Vergangenheit häufig Gegenstand von Untersuchungen zur experimentellen oder theoretischen Bestimmung der Inversionsbarriere am Phosphor [2]. Dabei wurde ein Substituenten-abhängiger Einfluß auf die Höhe der Inversionsbarrieren nachgewiesen, der in wachsenden Werten mit steigender Elektronegativität der Substituenten zum Ausdruck kommt [2]. Der Einfluß von Übergangsmetall-Substituenten in Phosphanen des Typs L_nM-PR_2 [3,4] fand vergleichsweise wenig Beachtung, obwohl deren hohe

Nukleophilie inzwischen die Grundlage einer umfangreichen Chemie bildet [3,4].

So sind Inversionsbarrieren bisher lediglich von Metallo-phosphanen experimentell erfaßt, die durch mindestens einen zweiten Phosphordonor stabilisiert sind. Nach der erstmaligen experimentellen Bestimmung einer Inversionsbarriere am Wolframio-phosphan $C_5H_5(Me_3P)(OC)_2W-P(^iPr)_2$ (14.4 kcal mol⁻¹) [4] wurden in der Folge u. a. die Komplexe $C_5H_5(Ph_3P)(ON)Re-PR_2$ [$PR_2 = P(H)Ph$ (11.5 kcal mol⁻¹); $P(pTol)_2$ (13.0 kcal mol⁻¹) [5], $C_5H_5[1,2-C_6H_4-(MePhP)_2]Fe-P(R)Ph$ [$R = H$ (14.4 kcal mol⁻¹), Me (14.1 kcal mol⁻¹)] [6] und $(C_5H_5)_2Zr(Cl)[P(H)(2,4,6-tBu_3C_6H_2)]$ (14.2 kcal mol⁻¹) [7] studiert.

In neueren Arbeiten wurden Berechnungen zu Dicarbonyl(cyclopentadienyl)ferrio-phosphanen [8], einer von uns intensiv bearbeiteten Substanzklasse, auf der Basis

* Corresponding author. Tel.: +49 931 8885277; fax: +49 931 8884618; e-mail: Wolfgang.Malisch@mail.uni-wuerzburg.de

¹ 64. Mitteilung; siehe Lit. Malisch et al. [1].

Tabelle 1

Experimentell bestimmte und berechnete Inversionsbarrieren von Dicarboxyl-(cyclopentadienyl)ferrio-phosphanen

Ferrio-phosphan	Inversionsbarriere (kcal mol ⁻¹)	Bestimmung
NMC ₅ H ₄ (OC) ₂ Fe–P(H)Mes (6a)	17.3	Exp.
NMC ₅ H ₄ (OC) ₂ Fe–P(Ph)Mes (6b)	16.4	Exp.
PiC ₅ H ₃ (OC) ₂ Fe–P(H)Mes (6c)	18.0	Exp.
NMC ₅ H ₄ (OC) ₂ Fe–P(Me)Mes (9)	> 16.8	Exp.
C ₅ H ₅ (OC) ₂ Fe–PH ₂	17.8	Theor.
C ₅ H ₅ (OC) ₂ Fe–P(CH ₃) ₂	20.5	Theor.
C ₅ H ₅ (OC) ₂ Fe–P(CF ₃) ₂	23.0	Theor.
C ₅ H ₅ (OC) ₂ Fe–PPh ₂	15.8	Theor.
C ₅ H ₅ (OC) ₂ Fe–P(H)Ph	16.4	Theor.

der PRDDO-Methode [9] (Partial Retention of Diatomic Differential Overlap) vorgestellt (Tabelle 1) [10], was der Anlaß war, entsprechende, möglichst gleichartige, diastereomere und damit für dynamische NMR-Studien geeignete Komplexe zu synthetisieren. Sie enthalten ein stereogenes Phosphorzentrum und eine am Cyclopentadienylliganden fixierte optisch aktive Hilfsgruppe.

2. Ergebnisse

Zur Darstellung der für eine Bestimmung der Inversionsbarriere am Phosphor geeigneten diastereomeren Ferrio-phosphane NMC₅H₄(OC)₂Fe–PR¹R² und PiC₅H₃(OC)₂Fe–PR¹R² wurde auf das Prinzip der Deprotonierung entsprechender kationischer primär oder sekundär Phosphan-substituierter Eisenkomplexe des Typs {C₅H₅(CO)₂[R¹(R²)(H)P]Fe}⁺ [11] mittels KO^tBu zurückgegriffen.

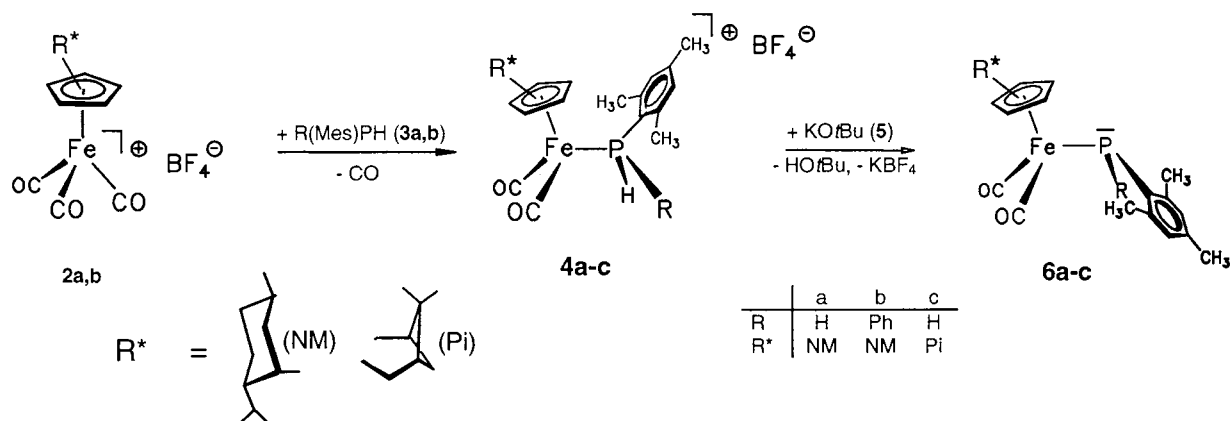
Ausgangspunkt sind dabei die chiral modifizierten, kationischen Tricarbonyl-cyclopentadienyl-Eisenkomplexe **2a,b**, die in Anlehnung an die Darstellung des analogen achiralen Cp-Vertreters [11] aus den zweikernigen Eisenkomplexen [R^{*}C₅H_n(OC)₂Fe]₂ (R^{*} = NM, n = 4; R^{*} = Pi, n = 3) [12] zugänglich sind.

Erhitzen der in Acetonitril gelösten, chiral modifizierten Eisenkationen **2a,b** in Gegenwart des primären Phosphans **3a** bzw. des sekundären Phosphans **3b** auf 50–55°C führt innerhalb von drei bis fünf Tagen unter CO-Eliminierung zur Bildung der Phosphan-substituierten Eisenkomplexe **4a–c** in Ausbeuten um 90% in Form beigefarbener bis gelber lichtempfindlicher Pulver (Schema 1).

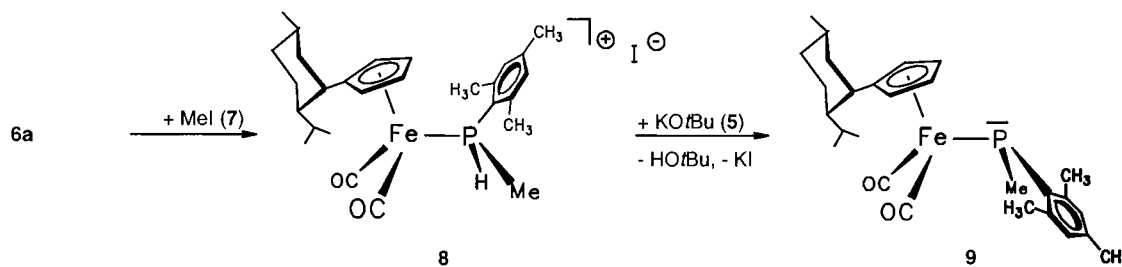
Ihre Kristallisationstendenz ist durch den chiralen organischen Substituenten gegenüber den Cp-analogen Eisenkationen [11] deutlich herabgesetzt. Die J(³¹P)-Werte liegen mit ca. –60.2 (**4a**), –2.2/–3.0 (**4b**) und –57.8 ppm (**4c**) in den erwarteten Bereichen [11].

Die weitere Umsetzung von **4a–c** mit KO^tBu (**5**) bei –78°C in Toluol führt nach Erwärmen auf Raumtemperatur zu den Ferrio-phosphanen **6a–c** in Ausbeuten von 62 bis 71%. Sie werden—wie auch **4b**—als Gemisch aus zwei miteinander im Gleichgewicht stehenden Epimeren im aus den ¹H-NMR-Daten ermittelbaren Verhältnis von 1:1 isoliert. Die ³¹P-NMR-Resonanzen (–127.5/–128.6 (**6a**); –26.5/–24.2 (**6b**); –102.6/–116.3 ppm (**6c**)) liegen im Vergleich zu denen der entsprechenden Kationen **4a–c** bei höherem Feld.

Zur Erzeugung eines weiteren, Neomenthylcyclopentadienyl-substituierten Ferrio-phosphans mit unterschiedlichen Nichtmetall-Liganden am Phosphor wird der PH-funktionelle Vertreter **6a** durch Quaternisierung mit Methyljodid (**7**) in Pentan zum Komplexsalz **8** umgesetzt, welches seinerseits durch KO^tBu (**5**) unter den gleichen Bedingungen, die zu **6a–c**



Schema 1.



Schema 2.

fürten, zum Metallo-phosphan **9** deprotoniert werden kann (Schema 2). Die ^{31}P -NMR-Resonanzen der Stereoisomeren von **9** erscheinen im erwarteten Bereich ($-45.4/ -47.5$ ppm) [11].

Die experimentelle Bestimmung der Inversionsbarrieren der Ferrio-phosphate **6a–c**, **9** erfolgte näherungsweise aus der Shiftdifferenz (siehe Experimentalteil) und der Koaleszenztemperatur [369 (**6a**); 361 (**6b**); 350 (**6c**); > 370 K (**9**)] der ^{31}P -NMR-Resonanzen (**6a,b**, **9**) bzw. des P-Methylsignals im ^1H -NMR (**6c**) nach der Eyring-Gleichung [13].

Ein Vergleich der experimentellen und berechneten Werte (Tabelle 1) ergibt sehr gute Übereinstimmung vor allem in Bezug auf **6a** und $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ bzw. **6b** und $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{PPh}_2$. Auch die Tendenz innerhalb der untersuchten Reihe, mit dem niedrigsten Wert für den Mesityl(phenyl)phosphido-Komplex **6b**, dessen planarer Übergangszustand bei der Inversion sowohl sterisch als auch elektronisch (Mesomerie) die größte Stabilisierung erfahren sollte, entspricht der Erwartung. Ein Effekt des chiralen Auxiliars auf die dynamischen Vorgänge wird durch die fast identischen Inversionsbarrieren von **6a** und **6c** ausgeschlossen. Eine genaue Bestimmung des Wertes für **9** war aufgrund thermischer Zersetzung vor Erreichen des Koaleszenzpunktes nicht durchführbar. Insgesamt liegen die Werte der Dicarbonyl(cyclopentadienyl)ferrio-phosphate **6a–c**, **9** höher als die der einleitend vorgestellten Phosphan-substituierten Vertreter [6].

3. Experimentalteil

Alle Arbeitsvorgänge wurden in einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden zur Trocknung über LiAlH_4 (*n*-Pentan, Diethylether), über P_2O_5 (Acetonitril) bzw. Na/K-Legierung (Toluol) zum Sieden erhitzt und unter Inertgasatmosphäre destilliert und aufbewahrt. ^1H -NMR: Bruker AMX 400 (Restprotonen des jeweiligen Solvens als interner Standard). ^{13}C -NMR: Bruker AMX 400 (^{13}C -Signal des jeweiligen Solvens als interner Standard). ^{31}P -NMR: Bruker AMX 400

(85%ige H_3PO_4 als externer Standard).—IR: Gitterspektrometer Perkin Elmer, Modell 283.—Schmelzpunkte: Differentielle Thermoanalyse (DTA); Thermal Analysis System Du Pont 9000.—Elementaranalysen wurden im hiesigen Institut nach dem mikrochemischen Verfahren durchgeführt (Abb. 1).

3.1. Tricarbonyl[η^5 (*c*-2-isopropyl-*t*-5-methylcyclohexan-*r*-1-yl)cyclopentadienyl]eisen(II)]-tetrafluoroborat (**2a**)

4.12 g (6.50 mmol) $[\text{NMC}_3\text{H}_4(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ (**1a**) werden nach Lösen in 9.48 g (72.9 mmol) Propionsäureanhydrid bei 0°C mit 2.30 g (13.0 mmol) einer 50%-igen Lösung von Tetrafluoroborsäure in Wasser versetzt. Die Reaktionslösung wird 3 h auf 160°C erhitzt und **2a** nach Abkühlen auf Raumtemperatur durch Zugabe von 30 ml Diethylether gefällt. **2a** wird abgetrennt und aus 20 ml Acetonitril/Diethylether (1:3) umkristallisiert.—Ausb.: 3.04 g (54%).—Hellgelbes Kristallpulver.—Schmp. 137°C .— ^1H -NMR (400.1 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = 6.03$ (m, 1 H, H_4C_5), 5.77 (m, 1 H, H_4C_5), 5.67 (m, 1 H, H_4C_5), 5.52 (m, 1 H, H_4C_5), 3.00 (m, 1 H, H-6), 0.92 [d, $^3J(\text{HCCH}) = 6.0$ Hz, 3 H, H_3C], 0.89 [d, $^3J(\text{HCCH}) = 6.0$ Hz, 3 H, H_3C], 0.78 [d, $^3J(\text{HCCH}) = 6.0$ Hz, 3 H, H_3C], 1.95–0.76 ppm (m, 9 H, H_9C_7).— ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = 203.6$ (CO), 117.8 (C-1), 94.4, 93.5, 89.2, 86.4, (C-2-C-5), 48.5 (C-7), 44.0 (C-11), 35.9 (C-6), 35.3 (C-9), 30.2 (C-10), 28.3 (C-12), 24.8 (C-8), 22.3, 22.0, 20.8 (C-13-C-15).—IR (Acetonitril): $\nu(\text{CO}) = 2115$ (vs), 2068 (vs) cm^{-1} .—Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{BF}_4\text{FeO}_3$ (430.03): C 50.28, H 5.39; Gef. C 49.99, H 5.46.

3.2. [Tricarbonyl(η^5 -(9,9)-dimethyltricyclo[6.1.1.0]deca-2,5-dienyl)eisen(II)]tetrafluoroborat (**2b**)

Wie für **2a** beschrieben aus 2.08 g (3.84 mmol) $[\text{PiC}_5\text{H}_3(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ (**1a**), 5.62 g (43.0 mmol) Propionsäureanhydrid und 1.37 g (7.65 mmol) einer 50%-igen Lösung von Tetrafluoroborsäure in Wasser nach 5 h bei 160°C und Umkristallisation aus 20 ml Acetoni-

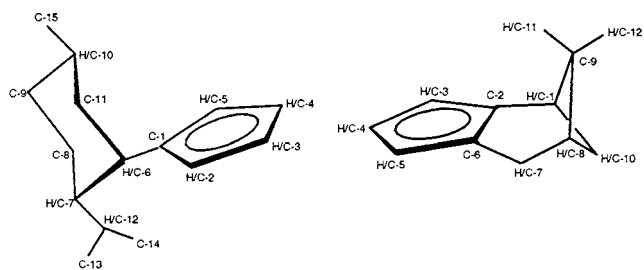


Abb. 1. Numerierung der Atome im Neomenthyl-substituierten bzw. Pinen-annellierten Cyclopentadienylliganden.

tril/Diethylether (1:5).—Ausb.: 0.86 g (58%).—Hellgelbes Kristallpulver.—Schmp. 166°C.—¹H-NMR (400.1 MHz, [D₃]-Acetonitril): δ = 5.78 [t, ³J(H³H⁴) = ³J(H⁵H⁴) = 2.6 Hz, 1 H, H⁴, H₃C₅]; 5.30 (m, 1 H, H³, H₃C₅); 5.25 (m, 1 H, H⁵, H₃C₅); 2.87 [dt, ²J(H¹⁰H^{10'}) = 10.7 Hz, ³J(H¹H^{10/10'}) = ³J(H⁸H^{10/10'}) = 6.1 Hz, 1 H, H^{10/10'}, H₁₅C₁₂]; 2.70 [t, ³J(H^{10/10'}H¹) = ⁴J(H⁸H¹) = 5.5 Hz, 1 H, H¹, H₁₅C₁₂]; 2.70 (dd, ²J(H^{7/7'}H^{7/7'}) = 19.0 Hz, ³J(H⁸H^{7/7'}) = 2.8 Hz, 1 H, H-7/7', H₁₅C₁₂); 2.66 (dd, ²J(H^{7/7'}H^{7/7'}) = 19.0 Hz, ³J(H⁸H^{7/7'}) = 2.8 Hz, 1 H, H-7/7', H₁₅C₁₂); 2.27 [tt, ³J(H^{10/10'}H⁸) = ⁴J(H¹H⁸) = 5.4 Hz, ³J(H^{7/7'}H⁸) = ³J(H^{7/7'}H⁸) = 2.8 Hz, 1 H, H⁸, H₁₅C₁₂]; 1.36 (s, 3 H, H₃C, H₁₅C₁₂); 1.24 [d, ²J(H¹⁰H^{10'}) = 10.7 Hz, 1 H, H^{10/10'}, H₁₅C₁₂]; 0.66 ppm (s, 3 H, H₃C, H₁₅C₁₂).—¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₃]-Acetonitril): δ = 204.4 (s, CO); 126.8 (s, C-2, C₅H₃); 111.4 (s, C-6, C₅H₃); 91.5 (s, C-4, C₅H₃); 82.2 (s, C-3, C-5, C₅H₃); 80.7 (s, C-3, C-5, C₅H₃); 42.0 (s, C-9, C₁₂H₁₅); 41.2 (s, C-8, C₁₂H₁₅); 40.7 (s, C-1, C₁₂H₁₅); 37.1 (s, C-10, C₁₂H₁₅); 26.4 (s, C-7, C₁₂H₁₅); 26.1 (s, C-11, C-12, C₁₂H₁₅); 21.6 ppm (s, C-11, C-12, C₁₂H₁₅).—IR (Dichlormethan): ν(CO) = 2108 (s), 2060 (s) cm⁻¹.—Ber. für C₁₅H₁₅BF₄FeO₃ (385.93): C 46.68, H 3.92; Gef. C 45.61, H 4.06.

3.3. {Dicarbonyl[η⁵-(c-2-isopropyl-t-5-methylcyclohexan-r-1-yl)cyclopentadienyl]-[(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**4a**)

Ein Gemisch von 993 mg (2.31 mmol) [NMC₅H₄(OC)₃Fe]BF₄ (**2a**) und 500 mg (3.29 mmol) MesPH₂ (**3a**) in 20 ml Acetonitril wird unter kräftigem Rühren 5 d auf 55°C erhitzt. Flüchtliges wird i. Vak. entfernt und überschüssiges **3a** aus dem Rückstand durch fünfmaliges Waschen mit je 20 ml Pentan entfernt. Verbleibendes **4a** wird 1 h bei 10⁻³ Torr getrocknet.—Ausb. 1.18 g (92%).—Hellbeiges Kristallpulver.—Schmp. 76°C.—¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 6.90 [s, 2 H, H₂C₆(CH₃)₃]; 6.22 [d, ¹J(HP) = 407.5 Hz, 1 H, H₂P]; 6.20 [d, ¹J(HP) = 405.8 Hz, 1 H, H₂P]; 5.63/5.54/5.48/5.44 (m, 4 H, H₄C₅); 2.87

(m, H-6, 1 H, H₁₉C₁₀); 2.40 (s, 6 H, *o*-H₃C); 2.24 (s, 3 H, *p*-H₃C); 0.90 [d, ³J(HCCH) = 5.8 Hz, 3 H, H₃C]; 0.85 [d, ³J(HCCH) = 5.9 Hz, 3 H, H₃C]; 1.86–0.73 ppm (m, 9 H, H₉C₇).—¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 209.1 [d, ²J(PFeC) = 23.7 Hz, CO]; 142.2 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.1 Hz, C-4, C₆H₂(CH₃)₃]; 140.7 [d, ³J(PCCC) = 8.6 Hz, C-3, C-5, C₆H₂(CH₃)₃]; 130.1 [d, ²J(PCC) = 9.00 Hz, C-2, C-6, C₆H₂(CH₃)₃]; 117.4 [d, ¹J(PC) = 58.2 Hz, C-1, C₆H₂(CH₃)₃]; 111.9 (s, C-1, C₅H₄); 90.4/90.2/88.1/84.6 (s, C-2, C-3, C-4, C-5, C₅H₄); 47.9 (s, C-6, C₁₀H₁₉); 43.7 (s, C-11, C₁₀H₁₉); 35.4 (s, C-7, C₁₀H₁₉); 34.8 (s, C-9, C₁₀H₁₉); 29.5 (s, C-10, C₁₀H₁₉); 27.9 (s, C-12, C₁₀H₁₉); 24.2 (s, C-8, C₁₀H₁₉); 22.3/21.8/21.7/21.6/21.1/20.5 ppm (s, C-13, C-14, C-15, C₁₀H₁₉, *o*-CH₃, *p*-CH₃).—³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = -60.2 ppm.—IR (Acetonitril): ν(CO) = 2049 (s), 2005 (s) cm⁻¹.—Ber. für C₂₆H₃₆BF₄FeO₂P (554.20): C 56.35, H 6.55; Gef. C 56.51, H 6.74.

3.4. {Dicarbonyl[η⁵-(c-2-isopropyl-t-5-methylcyclohexan-r-1-yl)cyclopentadienyl]-[phenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**4b**)

Wie für **4a** beschrieben aus 800 mg (1.86 mmol) [NMC₅H₄(OC)₃Fe]BF₄ (**2a**) und 500 mg (2.19 mmol) Mes(Ph)PH (**3b**) in 20 ml Acetonitril nach 4 d bei 55°C.—Ausb. 1.03 g (88%).—Hellbeiges Kristallpulver.—Schmp. 155°C (Zers.).—¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN): δ = 7.74 [d, ¹J(PH) = 399.4 Hz, 1 H, HP]; 7.73 [d, ¹J(PH) = 400.3 Hz, 1 H, HP]; 7.69–7.58 (m, 10 H, H₅C₆P); 7.10 [s, 4 H, H₂C₆(CH₃)₃]; 5.90 (m, 2 H, H₄C₅); 5.79 (m, 1 H, H₄C₅); 5.64 (m, 1 H, H₄C₅); 5.35–5.20 (m, 4 H, H₄C₅); 3.07 (m, H-6, 1 H, NMH₄C₅); 3.02 (m, H-6, 1 H, NMH₄C₅); 2.29 (s, br, 12 H, *o*-H₃C); 1.00 [d, ³J(HCCH) = 6.5 Hz, 3 H, H₃C]; 0.96 [d, ³J(HCCH) = 6.4 Hz, 3 H, H₃C]; 0.93 [d, ³J(HCCH) = 6.2 Hz, 3 H, H₃C]; 0.92 [d, ³J(HCCH) = 6.2 Hz, 3 H, H₃C]; 0.83 [d, ³J(HCCH) = 6.6 Hz, 3 H, H₃C]; 0.82 [d, ³J(HCCH) = 6.5 Hz, 3 H, H₃C]; 1.98–0.66 ppm (m, 22 H, H₉C₇, *p*-H₃C).—¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₃CN): δ = 211.1 [d, ²J(PFeC) = 24.0 Hz, CO]; 211.1 (d, ²J(PFeC) = 23.1 Hz, CO); 209.4 (d, ²J(PFeC) = 23.3 Hz, CO); 209.2 (d, ²J(PFeC) = 22.8 Hz, CO); 143.0/142.9 [d, ²J(PCC) = 2.6 Hz, C-2, C-6, C₆H₂(CH₃)₃]; 142.1 [d, ²J(PCC) = 17.5 Hz, C-2, C-6, C₆H₂(CH₃)₃]; 142.1 [d, ²J(PCC) = 17.2 Hz, C-2, C-6, C₆H₂(CH₃)₃]; 141.2 [s, C-2, C-6, C₆H₂(CH₃)₃]; 133.4 [d, ²J(PCC) = 11.1 Hz, C-2, C-6, C₆H₅P]; 133.3 [d, ²J(PCC) = 11.2 Hz, C-2, C-6, C₆H₅P]; 132.3/132.2 (s, C-3, C-5, C₆H₅P); 130.8 [s, C-4, C₆H₂(CH₃)₃]; 129.7 [d, ³J(PCCC) = 1.1 Hz, C-3, C-5, C₆H₅P]; 126.7/126.6/123.2 [d, ¹J(PC) = 51.2/50.9/55.3 Hz, C-1, CP]; 112.5

123.2 [d, $^1J(\text{PC}) = 51.2/50.9/55.3$ Hz, C-1, CP]; 112.5 (s, C-1, C_5H_4); 112.1 (s, C-1, C_5H_4); 92.1/91.3/90.6/90.0/88.4/87.9/85.1/84.0 (s, C-2, C-3, C-4, C-5, C_5H_4); 47.9 (s, C-6, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$); 43.5/42.98 (s, C-11, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$); 35.3/35.2 (s, C-7, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$); 34.8/34.7 (s, C-9, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$); 29.5/29.4 (s, C-10, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$); 27.7/27.6 (s, C-12, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$); 24.1/24.0 (s, C-8, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$); 22.3/22.2/22.1/21.7/21.6/21.3/21.2/20.8/20.3/20.0/19.9 ppm (s, C-13, C-14, C-15, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$, *o*- CH_3 , *p*- CH_3 , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2$).— ^{31}P -NMR (162.0 MHz, CD_3CN): $\delta = -2.2/-3.0$ ppm.—IR (Acetonitril): $\nu(\text{CO}) = 2046$ (s), 2002 (s) cm^{-1} .—Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{BF}_4\text{FeO}_2\text{P}$ (630.29): C 60.98, H 6.40; Gef. C 60.09, H 6.34.

3.5. [Dicarbonyl(η^5 -(9,9)-dimethyltricyclo-[6.1.1.0]deca-2,5-dienyl)(2,4,6-trimethylphenyl-phosphan)eisen(II)]tetrafluorborat (**4c**)

Eine Lösung von 380 mg (0.985 mmol) $[\text{PiC}_5\text{H}_3(\text{OC})_3\text{Fe}]\text{BF}_4$ (**2b**) und 150 mg (0.985 mmol) MesPH_2 (**3a**) in 20 ml Acetonitril wird 3 Tage bei 50°C gerührt. Anschließend wird i. Vak. bis auf 2 ml engeengt und **4c** durch Zugabe von 20 ml Ether gefällt. Zur weiteren Reinigung wird **4c** nochmals in 2 ml Acetonitril gelöst, mit 20 ml Ether gefällt und nach Abtrennen i. Vak. getrocknet.—Ausb. 417 mg (83%).—Gelbes Kristallpulver.—Schmp. 154°C (Zers.).— ^1H -NMR (400.1 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = 7.05$ [d, $^4J(\text{PCCCH}) = 4.0$ Hz, 2 H, $\text{H}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_3$]; 5.93 [dd, $^1J(\text{PH}) = 396.1$ Hz, $^2J(\text{HPH}) = 3.6$ Hz, 1 H, H_2P]; 5.90 [dd, $^1J(\text{PH}) = 396.1$ Hz, $^2J(\text{HPH}) = 3.6$ Hz, 1 H, H_2P]; 5.34 (m, 1 H; H^3 , H^4 , H^5 , H_3C_5); 5.15 (m, 1 H, H^3 , H^4 , H^5 , H_3C_5); 5.06 (m, 1 H, H^3 , H^4 , H^5 , H_3C_5); 2.88 [dt, $^2J(\text{H}^{10}\text{H}^{10'}) = 10.4$ Hz, $^3J(\text{H}^1\text{H}^{10/10'}) = ^4J(\text{H}^8\text{H}^{10/10'}) = 6.0$ Hz, 1 H, $\text{H}^{10/10'}$, $\text{H}_{15}\text{C}_{12}$]; 2.70–2.67 (m, 3 H, $\text{H}^{7/7'}$, $\text{H}^{7/7'}$, H^1 , $\text{H}_{15}\text{C}_{12}$); 2.41 (s, 6 H, *o*- CH_3 , $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_2$); 2.29 (m, 1 H, H^8 , $\text{H}_{15}\text{C}_{12}$); 2.28 (s, 3 H, *p*- CH_3 , $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_2$); 1.41 (s, 3 H, H_3C , $\text{H}_{15}\text{C}_{12}$); 1.35 [d, $^2J(\text{H}^{10}\text{H}^{10'}) = 10.4$ Hz, 1 H, $\text{H}^{10/10'}$, $\text{H}_{15}\text{C}_{12}$]; 0.72 ppm (s, 3 H, H_3C , $\text{H}_{15}\text{C}_{12}$).— ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = 211.0$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.1$ Hz, CO]; 210.5 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 22.1$ Hz, CO]; 143.2 [s, C-4, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 141.6 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.1$ Hz, C-2, C-6, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 130.7 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.1$ Hz, C-3, C-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 121.34 (s, C-2, C_5H_3); 121.28 [d, $^1J(\text{PC}) = 52.34$ Hz, C-1, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 106.6 (s, C-6, C_5H_3); 91.2 (s, C-4, C_5H_3); 80.6 (s, C-3, C-5, C_5H_3); 78.5 (s, C-3, C-5, C_5H_3); 41.8 (s, C-9, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}$); 41.4 (s, C-8, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}$); 40.4 (s, C-1, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}$); 36.7 (s, C-10, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}$); 26.2 (s, C-11, C-12, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}$); 25.9 (s, C-7, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}$); 21.8 (s, C-11, C-12, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}$); 21.6 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 12.6$ Hz, *o*- CH_3 , $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_2$]; 20.9 ppm [s, *p*- CH_3 , $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_2$].— ^{31}P -NMR (162.0 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = -57.8$ ppm.—IR (Acetonitril):

$\nu(\text{CO}) = 2045$ (s), 2002 (s) cm^{-1} .—Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{BF}_4\text{FeO}_2\text{P}$ (510.10): C 54.16, H 5.53; Gef. C 55.29, H 5.27.

3.6. {Dicarbonyl[η^5 -(*c*-2-isopropyl-*t*-5-methylcyclohexan-*r*-1-yl)cyclopentadienyl]ferrio}-2,4,6-trimethylphenyl-phosphan (**6a**)

Eine Suspension von 140 mg (0.253 mmol) $\{\text{NMC}_5\text{H}_4(\text{OC})_2[\text{H}_2(\text{Mes})\text{P}]\text{Fe}\}\text{BF}_4$ (**4a**) in 10 ml Toluol wird bei -78°C unter Rühren mit 30 mg (0.267 mmol) Kalium-*tert*-butylat (**5**) versetzt. Nach 1 h wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt, Unlösliches wird abfiltriert und Flüchtiges i. Vak. entfernt, wobei analysenreines **6a** verbleibt.—Ausb. 81 mg (69%).—Rotes Öl.— ^1H -NMR (400.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 6.79$ [s, 4 H, $\text{H}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_3$]; 4.61 (m, 1 H, H_4C_5); 4.48 (m, 2 H, H_4C_5); 4.34 (m, 1 H, H_4C_5); 4.24 (m, 2 H, H_4C_5); 4.21 (m, 1 H, H_4C_5); 4.17 (m, 1 H, H_4C_5); 3.70 [d, $^1J(\text{PH}) = 173.66$ Hz, 1 H, HP]; 3.69 [d, $^1J(\text{PH}) = 173.26$ Hz, 1 H, HP]; 2.68 (m, 1 H, H^6 , $\text{H}_{19}\text{C}_{10}$); 2.59 (m, 1 H, H^6 , $\text{H}_{19}\text{C}_{10}$); 2.56 [s, 12 H, *o*- CH_3 , $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_2$]; 2.11 [s, 6 H, *p*- CH_3 , $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_2$]; 1.98 (m, 2 H, $\text{H}^{9/9'}$, $\text{H}^{11/11'}$, $\text{H}^{8/8'}$, H^{12} , $\text{H}_{19}\text{C}_{10}$); 1.67 (m, 1 H, $\text{H}^{9/9'}$, $\text{H}^{11/11'}$, $\text{H}^{8/8'}$, H^{12} , $\text{H}_{19}\text{C}_{10}$); 1.64 (m, 1 H, $\text{H}^{9/9'}$, $\text{H}^{11/11'}$, $\text{H}^{8/8'}$, H^{12} , $\text{H}_{19}\text{C}_{10}$); 1.60–1.48 (m, 1 H, $\text{H}^{9/9'}$, $\text{H}^{11/11'}$, $\text{H}^{8/8'}$, H^{12} , $\text{H}_{19}\text{C}_{10}$); 1.46–1.44 (m, 2 H, $\text{H}^{9/9'}$, $\text{H}^{11/11'}$, $\text{H}^{8/8'}$, H^{12} , $\text{H}_{19}\text{C}_{10}$); 1.33 (m, 1 H, $\text{H}^{9/9'}$, $\text{H}^{11/11'}$, $\text{H}^{8/8'}$, H^{12} , $\text{H}_{19}\text{C}_{10}$); 1.21–1.14 (m, 2 H, $\text{H}^{11/11'}$, $\text{H}_{19}\text{C}_{10}$); 1.10–1.04 (m, 2 H, H^{10} , $\text{H}_{19}\text{C}_{10}$); 0.98–0.85 (m, 2 H, $\text{H}^{8/8'}$, $\text{H}_{19}\text{C}_{10}$); 0.93–0.91 (m, 2 H, H^7 , $\text{H}_{19}\text{C}_{10}$); 0.89 [d, $^3J(\text{HCCH}) = 6.4$ Hz, 3 H, H^{13} , $\text{H}_{19}\text{C}_{10}$]; 0.89 [d, $^3J(\text{HCCH}) = 6.4$ Hz, 3 H, H^{13} , $\text{H}_{19}\text{C}_{10}$]; 0.89 [d, $^3J(\text{HCCH}) = 6.4$ Hz, 3 H, H^{15} , $\text{H}_{19}\text{C}_{10}$]; 0.89 [d, $^3J(\text{HCCH}) = 6.4$ Hz, 3 H, H^{15} , $\text{H}_{19}\text{C}_{10}$]; 0.89 [d, $^3J(\text{HCCH}) = 6.4$ Hz, 3 H, H^{14} , $\text{H}_{19}\text{C}_{10}$]; 0.89 [d, $^3J(\text{HCCH}) = 6.4$ Hz, 3 H, H^{14} , $\text{H}_{19}\text{C}_{10}$].— ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 225.9$ [d, $^2J(\text{CFeP}) = 24.15$ Hz, CO]; 217.7 [d, $^2J(\text{CFeP}) = 23.14$ Hz, CO]; 217.5 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.85$ Hz, CO]; 142.5 [d, $^2J(\text{PCC}) = 12.07$ Hz, C-2, C-6, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 142.4 [d, $^2J(\text{PCC}) = 12.07$ Hz, C-2, C-6, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 136.1 [s, C-4, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 129.6 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.65$ Hz, C-3, C-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 125.6 (s, C-1, C_5H_4); 107.7 [d, $^1J(\text{PC}) = 54.68$ Hz, C-1, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 92.6 (s, C-2, C-3, C-4, C-5, C_5H_4); 91.6 (s, C-2, C-3, C-4, C-5, C_5H_4); 88.2 (s, C-2, C-3, C-4, C-5, C_5H_4); 87.6 (s, C-2, C-3, C-4, C-5, C_5H_4); 85.1 (s, C-2, C-3, C-4, C-5, C_5H_4); 84.6 (s, C-2, C-3, C-4, C-5, C_5H_4); 81.8 (s, C-2, C-3, C-4, C-5, C_5H_4); 81.4 (s, C-2, C-3, C-4, C-5, C_5H_4); 48.1 (s, C-7, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$); 48.0 (s, C-7, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$); 44.0 (s, C-11, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$); 43.8 (s, C-11, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$); 35.8 (s, C-6, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$); 35.8 (s, C-6, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$); 35.6 (s, C-9, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$); 35.5 (s, C-9, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$); 29.7 (s, C-10, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$); 29.6 (s, C-10, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$); 28.0 (s, C-12, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$); 28.0 (s, C-12,

C-10, C₁₀H₁₉); 28.0 (s, C-12, C₁₀H₁₉); 28.0 (s, C-12, C₁₀H₁₉); 24.6 (s, C-8, C₁₀H₁₉); 24.5 (s, C-8, C₁₀H₁₉); 23.8 [d, ³J(PCCC) = 11.06 Hz, *o*-CH₃, (CH₃)₃C₆H₂]; 23.0, 22.9, 22.7, 22.6, 22.1, 21.9, 21.1, 21.0, 20.6 ppm [s, C-13, C-14, C-15, C₁₀H₁₉, *p*-CH₃, (CH₃)₃C₆H₂].—³¹P-NMR (162.0 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -127.5, -128.6 ppm.—IR (Pentan): ν(CO) = 2000 (s), 1959 (vs) cm⁻¹.—Ber. für C₂₆H₃₅FeO₂P (640.48): C 66.96, H 7.56; Gef. C 67.44, H 6.69.

3.7. {Dicarbonyl[η⁵(*c*-2-isopropyl-*t*-5-methylcyclohexan-*r*-1-yl)cyclopentadienyl]ferrio}-[(2,4,6-trimethylphenyl)(phenyl)phosphan] (**6b**)

Wie für **6a** beschrieben aus 100 mg (0.158 mmol) {NMC₅H₄(OC)₂[H(Ph)(Mes)P]Fe}BF₄ (**4b**) und 18 mg (0.158 mmol) Kalium-*tert*-butylat (**5**) in 10 ml Toluol.—Ausb. 61 mg (71%).—Violettes Öl.—¹H-NMR (400.1 MHz, [D₈]-Toluol): δ = 7.65–7.09 (m, 10 H, H₅C₆P); 6.98 [s, 4 H, H₂C₆(CH₃)₃]; 4.76 (m, 2 H, H₄C₅); 4.71 (m, 2 H, H₄C₅); 4.48 (m, 4 H, H₄C₅); 2.85 (m, 1 H, H⁶, H₁₉C₁₀); 2.73 (m, 1 H, H⁶, H₁₉C₁₀); 2.65 [s, 12 H, *o*-CH₃, (H₃C)₃C₆H₂]; 2.10–1.21 [m, 22 H, *p*-CH₃, (H₃C)₃C₆H₂, H₉C₇]; 0.99 [d, ³J(HCCH) = 6.4 Hz, 6 H, H₃C]; 0.92 [d, ³J(HCCH) = 6.4 Hz, 6 H, H₃C]; 0.76 ppm [d, ³J(HCCH) = 6.4 Hz, 6 H, H₃C].—³¹P-NMR (162.0 MHz, [D₈]-Toluol): δ = -26.5, -24.2 ppm.—IR (Toluol): ν(CO) = 2000 (s), 1960 (vs) cm⁻¹.—Ber. für C₃₂H₃₉FeO₂P (542.48): C 70.85, H 7.25; Gef. C 71.12, H 7.83.

3.8. [Dicarbonyl(η⁵-(9,9)-dimethyltricyclo[6.1.1.0]deca-2,5-dienyl)ferrio]-[2,4,6-trimethylphenylphosphan] (**6c**)

Wie für **6a** beschrieben aus 150 mg (0.294 mmol) [PiC₅H₃(OC)₂FeP(H)₂Mes]BF₄ (**4c**) und 34 mg (0.303 mmol) Kalium-*tert*-butylat (**5**) in 10 ml Toluol.—Ausb. 77 mg (62%).—Rotes Öl.—¹H-NMR (400.1 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 6.88 [s, 4 H, H₂C₆(CH₃)₃]; 4.29–4.25 (m, 2 H, H³, H⁴, H⁵, H₃C₅); 4.15–4.10 (m, 1 H, H³, H⁴, H⁵, H₃C₅); 3.98–3.96 (m, 2 H, H³, H⁴, H⁵, H₃C₅); 3.94 [d, ¹J(PH) = 174.46 Hz, 1 H, HP]; 3.79 (m, 1 H, H³, H⁴, H⁵, H₃C₅); 3.77 [d, ¹J(PH) = 171.26 Hz, 1 H, HP]; 2.92 (m, 1 H, H^{10/10'}, H₁₅C₁₂); 2.89 (m, 1 H, H^{10/10'}, H₁₅C₁₂); 2.66 [s, 6 H, *p*-CH₃, (H₃C)₃C₆H₂]; 2.61 [s, 12 H, *o*-CH₃, (H₃C)₃C₆H₂]; 2.51–2.17 (m, 3 H, H¹, H^{7/7'}, H⁸); 2.07–1.13 (m, 3 H, H¹, H^{7/7'}, H⁸); 1.75 [d, ²J(H^{10/10'}H^{10/10'}) = 10.0 Hz, 1 H, H^{10/10'}, H₁₅C₁₂]; 1.49 [d, ²J(H^{10/10'}H^{10/10'}) = 9.60 Hz, 1 H, H^{10/10'}, H₁₅C₁₂]; 1.05 (s, 3 H, H₃C, H₁₅C₁₂); 1.04 (s, 3 H, H₃C, H₁₅C₁₂); 0.45 (s, 3 H, H₃C, H₁₅C₁₂); 0.42 ppm (s, 3 H, H₃C, H₁₅C₁₂).—¹³C-NMR (100.6

MHz, [D₃]-Acetonitril): δ = 217.9 (s, br, CO); 215.7 (s, br, CO); 215.3 (s, br, CO); 142.3 [d, ²J(PCC) = 13.1 Hz, C-2, C-6, C₆H₂(CH₃)₃]; 136.0 [s, C-4, C₆H₂(CH₃)₃]; 135.9 [s, C-4, C₆H₂(CH₃)₃]; 127.5 [d, ³J(PCCC) = 10.1 Hz, C-3, C-5, C₆H₂(CH₃)₃]; 116.4 (s, C-2, C-6, C₅H₃); 114.7 (s, C-2, C-6, C₅H₃); 104.5 (s, C-2, C-6, C₅H₃); 101.2 (s, C-2, C-6, C₅H₃); 87.7 (s, C-3, C-4, C-5, C₅H₃); 85.6 (s, C-3, C-4, C-5, C₅H₃); 79.2 (s, C-3, C-4, C-5, C₅H₃); 77.0 (s, C-3, C-4, C-5, C₅H₃); 76.7 (s, C-3, C-4, C-5, C₅H₃); 75.5 (s, C-3, C-4, C-5, C₅H₃); 42.0 (s, C-9, C₁₂H₁₅); 41.7 (s, C-8, C-1, C₁₂H₁₅); 41.6 (s, C-8, C-1, C₁₂H₁₅); 40.8 (s, C-8, C-1, C₁₂H₁₅); 39.4 (s, C-8, C-1, C₁₂H₁₅); 35.9 (s, C-10, C₁₂H₁₅); 35.6 (s, C-10, C₁₂H₁₅); 26.5 (s, C-7, C₁₂H₁₅); 26.4 (s, C-7, C₁₂H₁₅); 24.7 [s, C-11, C-12, C₁₂H₁₅, *o*-CH₃, *p*-CH₃, (H₃C)₃C₆H₂]; 24.3 [s, C-11, C-12, C₁₂H₁₅, *o*-CH₃, *p*-CH₃, (H₃C)₃C₆H₂]; 24.0 [s, C-11, C-12, C₁₂H₁₅, *o*-CH₃, *p*-CH₃, (H₃C)₃C₆H₂]; 23.9 [s, C-11, C-12, C₁₂H₁₅, *o*-CH₃, *p*-CH₃, (H₃C)₃C₆H₂]; 23.5 [s, C-11, C-12, C₁₂H₁₅, *o*-CH₃, *p*-CH₃, (H₃C)₃C₆H₂]; 21.4 [s, C-11, C-12, C₁₂H₁₅, *o*-CH₃, *p*-CH₃, (H₃C)₃C₆H₂]; 21.2 ppm [s, C-11, C-12, C₁₂H₁₅, *o*-CH₃, *p*-CH₃, (H₃C)₃C₆H₂].—³¹P-NMR (162.0 MHz, [D₃]-Acetonitril): δ = -102.6, -116.3 ppm.—IR (Acetonitril): ν(CO) = 1997 (s); 1948 (s) cm⁻¹.—Ber. für C₂₃H₂₇FeO₂P (422.29): C 65.42, H 6.44; Gef. C 64.88, H 6.01.

3.9. {Dicarbonyl[η⁵(*c*-2-isopropyl-*t*-5-methylcyclohexan-*r*-1-yl)cyclopentadienyl][2,4,6-trimethylphenyl-(methyl)phosphan]eisen(II)}iodid (**8**)

Eine Lösung von 98 mg (0.210 mmol) NMC₅H₄(OC)₂Fe-P(H)Mes (**6a**) in 10 ml Pentan wird bei -78°C tropfenweise mit 30 mg (0.211 mmol) Methyljodid (**7**) versetzt und innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt. Der entstandene gelbe Niederschlag wird abgetrennt, zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet.—Ausb. 101 mg (79%).—Gelbes Pulver.—Schmp. 99°C.—¹H-NMR (400.1 MHz, [D₃]-Acetonitril): δ = 7.11 [dq, ¹J(PH) = 403.70 Hz, ³J(HCPH) = 6.4 Hz, 1 H, HP]; 7.07 [dq, ¹J(PH) = 397.7 Hz, ³J(HCPH) = 6.4 Hz, 1 H, HP]; 7.02 [d, ⁴J(PCCCH) = 3.60 Hz, 4 H, H₂C₆(CH₃)₃]; 5.75 (m, 1 H, H₄C₅); 5.71 (m, 1 H, H₄C₅); 5.52 (m, 1 H, H₄C₅); 5.50 (m, 1 H, H₄C₅); 5.32 (m, 1 H, H₄C₅); 5.27–5.24 (m, 2 H, H₄C₅); 5.15 (m, 1 H, H₄C₅); 2.92 (m, 2 H, H⁶, H₁₉C₁₀); 2.46 [s, 12 H, *o*-CH₃, (H₃C)₃C₆H₂]; 2.27 [s, 6 H, *p*-CH₃, (H₃C)₃C₆H₂]; 2.01 [dd, ²J(PCH) = 11.60 Hz, ³J(HPCP) = 6.40 Hz, 6 H, (H₃C)P]; 1.82–1.75 (m, 4 H, H^{9/9'}, H^{11/11'}, H₁₉C₁₀); 1.69–1.68 (m, 2 H, H^{8/8'}, H₁₉C₁₀); 1.67–1.65 (m, 2 H, H¹², H₁₉C₁₀); 1.53–1.45 (m, 2 H, H^{11/11'}, H₁₉C₁₀); 1.35–1.28 (m, 2 H, H^{10/10'},

(m, 2 H, H^{11/11'}, H₁₉C₁₀); 1.35–1.28 (m, 2 H, H^{10/10'}, H₁₉C₁₀); 1.28–1.21 (m, 2 H, H⁷, H₁₉C₁₀); 1.18–1.07 (m, 2 H, H^{8/8'}, H₁₉C₁₀); 0.99–0.92 (m, 2 H, H^{9/9'}, H₁₉C₁₀); 0.90 [d, ³J(HCCH) = 6.4 Hz, 3 H, H¹³, H₁₉C₁₀]; 0.89 [d, ³J(HCCH) = 6.4 Hz, 3 H, H¹³, H₁₉C₁₀]; 0.86 [d, ³J(HCCH) = 6.4 Hz, 3 H, H¹⁵, H₁₉C₁₀]; 0.85 [d, ³J(HCCH) = 6.4 Hz, 3 H, H¹⁵, H₁₉C₁₀]; 0.75 [d, ³J(HCCH) = 6.8 Hz, 3 H, H¹⁴, H₁₉C₁₀]; 0.74 [d, ³J(HCCH) = 6.4 Hz, 3 H, H¹⁴, H₁₉C₁₀].—¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₃]-Acetonitril): δ = 211.5 [d, ²J(PFeC) = 24.15 Hz, CO]; 211.4 [d, ²J(PFeC) = 23.14 Hz, CO]; 210.8 [d, ²J(PFeC) = 24.15 Hz, CO]; 210.8 [d, ²J(PFeC) = 23.14 Hz, CO]; 143.2 [s, C-4, C₆H₂(CH₃)₃]; 132.6 [s, C-2, C-6, C₆H₂(CH₃)₃]; 132.4 [s, C-2, C-6, C₆H₂(CH₃)₃]; 131.4 [m, C-3, C-5, C₆H₂(CH₃)₃]; 125.3 [d, ¹J(PC) = 52.33 Hz, C-1, C₆H₂(CH₃)₃]; 125.2 [d, ¹J(PC) = 53.32 Hz, C-1, C₆H₂(CH₃)₃]; 113.2 (s, C-1, C₅H₄); 112.8 (s, C-1, C₅H₄); 91.7, 91.5, 91.2, 91.1, 89.0, 88.2, 85.3, 84.9 (s, C-2, C-3, C-4, C-5, C₅H₄); 48.5 (s, C-7, C₁₀H₁₉); 48.5 (s, C-7, C₁₀H₁₉); 44.2 (s, C-11, C₁₀H₁₉); 44.0 (s, C-11, C₁₀H₁₉); 36.1 (s, C-6, C₁₀H₁₉); 36.0 (s, C-6, C₁₀H₁₉); 35.5 (s, C-9, C₁₀H₁₉); 30.2 (s, C-10, C₁₀H₁₉); 30.1 (s, C-10, C₁₀H₁₉); 28.4 (s, C-12, C₁₀H₁₉); 24.8 (s, C-8, C₁₀H₁₉); 24.7 (s, C-8, C₁₀H₁₉); 23.2, 23.1, 22.5, 22.2, 22.1, 21.0, 20.7 [s, C-13, C-14, C-15, C₁₀H₁₉, *o*-CH₃, *p*-CH₃, (CH₃)₃C₆H₂]; 14.0 ppm [d, ¹J(PC) = 33.90 Hz, (CH₃)₃P].—³¹P-NMR (162.0 MHz, [D₃]-Nitromethan): δ = -20.8, -21.2 ppm.—IR (Toluol): ν(CO) = 2046 (s), 2001 (s) cm⁻¹.—Ber. für C₂₇H₃₈FeIO₂P (608.32): C 53.31, H 6.30; Gef. C 54.30, H 6.67.

3.10. {Dicarbonyl[η⁵(*c*-2-isopropyl-*t*-5-methylcyclohexan-*r*-1-yl)cyclopentadienyl]ferrio}-[2,4,6-trimethylphenyl-(methyl)phosphan] (9)

Wie für **6a** beschrieben aus 120 mg (0.197 mmol) {NMC₅H₄(OC)₂[H(Me)(Mes)P]Fe}I (**8**) und 22 mg (0.200 mmol) Kalium-*tert*-butylat (**5**) in 10 ml Toluol.—Ausb. 54 mg (57%).—Rotes Öl.—¹H-NMR (400.1 MHz, [D₈]-Toluol): δ = 6.78 [s, 4 H, H₂C₆(CH₃)₃]; 4.57 (m, 1 H, H₄C₅); 4.54 (m, 1 H, H₄C₅); 4.43 (m, 1 H, H₄C₅); 4.39 (m, 1 H, H₄C₅); 4.20 (m, 2 H, H₄C₅); 4.15 (m, 2 H, H₄C₅); 2.68 (m, 2 H, H⁶, H₁₉C₁₀); 2.64 [s, 12 H, *o*-CH₃, (H₃C)₃C₆H₂]; 2.11 [s, 6 H, *p*-CH₃, (H₃C)₃C₆H₂]; 1.74 [d, ²J(PCH) = 12.8 Hz, 3 H, (H₃C)P]; 1.73 [d, ²J(PCH) = 12.8 Hz, 3 H, (H₃C)P]; 2.01–1.88 (m, 2 H, H^{9/9'}, H^{11/11'}, H^{8/8'}, H¹², H₁₉C₁₀); 1.68 (m, 1 H, H^{9/9'}, H^{11/11'}, H^{8/8'}, H¹², H₁₉C₁₀); 1.63 (m, 1 H, H^{9/9'}, H^{11/11'}, H^{8/8'}, H¹², H₁₉C₁₀); 1.60–1.40 (m, 1 H, H^{9/9'}, H^{11/11'}, H^{8/8'}, H¹², H₁₉C₁₀); 1.40–1.28 (m, 3 H, H^{9/9'}, H^{11/11'}, H^{8/8'}, H¹², H₁₉C₁₀); 1.20–0.76 (m, 8 H, H⁷, H^{8/8'}, H¹⁰, H^{11/11'}, H₁₉C₁₀); 0.88 [d, ³J(HCCH) = 6.0 Hz, 3 H, H¹³, H₁₉C₁₀]; 0.87 [d, ³J(HCCH) = 6.4 Hz, 3 H,

H¹³, H₁₉C₁₀]; 0.79 [d, ³J(HCCH) = 6.4 Hz, 3 H, H¹⁵, H₁₉C₁₀]; 0.78 [d, ³J(HCCH) = 6.8 Hz, 3 H, H¹⁵, H₁₉C₁₀]; 0.64 [d, ³J(HCCH) = 6.4 Hz, 3 H, H¹⁴, H₁₉C₁₀]; 0.63 [d, ³J(HCCH) = 6.4 Hz, 3 H, H¹⁴, H₁₉C₁₀].—¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 226.8 [d, ²J(PFeC) = 24.64 Hz, CO]; 218.6 [d, ²J(CFeP) = 23.39 Hz, CO]; 218.4 [d, ²J(PFeC) = 23.83 Hz, CO]; 142.0 [d, ²J(PCC) = 12.11 Hz, C-2, C-6, C₆H₂(CH₃)₃]; 141.9 [d, ²J(PCC) = 12.11 Hz, C-2, C-6, C₆H₂(CH₃)₃]; 135.6 [s, C-4, C₆H₂(CH₃)₃]; 129.0 [d, ³J(PCCC) = 7.65 Hz, C-3, C-5, C₆H₂(CH₃)₃]; 125.1 (s, C-1, C₅H₄); 107.2 [d, ¹J(PC) = 54.93 Hz, C-1, C₆H₂(CH₃)₃]; 92.7, 91.8, 88.3, 87.7, 85.2, 84.7, 81.9, 81.5 (s, C-2, C-3, C-4, C-5, C₅H₄); 48.7, 48.6 (s, C-7, C₁₀H₁₉); 44.6, 44.4 (s, C-11, C₁₀H₁₉); 36.5, 36.4 (s, C-6, C₁₀H₁₉); 36.2, 36.1 (s, C-9, C₁₀H₁₉); 30.3, 30.3 (s, C-10, C₁₀H₁₉); 28.7, 28.6 (s, C-12, C₁₀H₁₉); 25.2, 25.1 (s, C-8, C₁₀H₁₉); 24.4 [d, ³J(PCCC) = 11.12 Hz, *o*-CH₃, (CH₃)₃C₆H₂]; 24.2, 24.1, 24.0, 23.4, 23.3, 22.5, 22.3, 21.9 [s, C-13, C-14, C-15, C₁₀H₁₉, *p*-CH₃, (CH₃)₃C₆H₂]; 14.4 ppm [d, ¹J(PC) = 35.47 Hz, (CH₃)₃P].—³¹P-NMR (162.0 MHz, [D₈]-Toluol): δ = -45.4, -47.5 ppm.—IR (Pentan): ν(CO) = 1998 (s), 1954 (vs) cm⁻¹.—Ber. für C₂₇H₃₇FeO₂P (480.41): C 67.50, H 7.76; Gef. C 66.43, H 6.98.

Literatur

- [1] W. Malisch, J. Reising, F.-J. Rehm, Inorg. Chem., eingereicht.
- [2] A. Rauk, L.C. Allen, K. Mislow, Angew. Chem. 1970, 82, 453; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9 (1970) 400.
- [3] (a) W. Angerer, W.S. Sheldrick, W. Malisch, Chem. Ber. 118 (1985) 1261. (b) L. Weber, K. Reizig, R. Boese, Chem. Ber. 118 (1985) 1193. (c) L. Weber, K. Reizig, R. Boese, Organometallics 4 (1985) 1890. (d) W. Malisch, K. Jörg, E. Gross, M. Schmeuß, A. Meyer, Phosphorus Sulfur 26 (1986) 25. (e) D.S. Bohle, T.C. Jones, C.E.F. Rickard, W.R. Roper, Organometallics 5 (1986) 1612. (f) L. Weber, K. Reizig, M. Frebel, Chem. Ber. 119 (1986) 1857. (g) R. Weinand, H. Werner, Chem. Ber. 119 (1986) 2055. (h) J. Grobe, R. Haubold, Z. Anorg. Allg. Chem. 534 (1986) 100. (i) F. Neif, R. Mercier, F. Mathey, J. Organometal. Chem. 328 (1987) 349. (j) D.S. Bohle, G.R. Clark, C.E.F. Rickard, W.R. Roper, J. Organometal. Chem. 393 (1990) 243.
- [4] W. Malisch, R. Maisch, A. Meyer, D. Greissing, E. Gross, I.J. Colquhoun, W. McFarlane, Phosphorus Sulfur 18 (1983) 299.
- [5] (a) W.E. Buhro, J.A. Gladysz, Inorg. Chem. 1985, 24, 3505. W.E. Buhro, B.D. Zwick, S. Georgiou, J.P. Hutchinson, J.A. Gladysz, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 2427. (b) B.D. Zwick, M.A. Dewey, D.A. Knight, W.E. Buhro, A.M. Arif, J.A. Gladysz, Organometallics 11 (1992) 2673.
- [6] (a) G.T. Crisp, G. Salem, F.S. Stephens, S.B. Wild, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1987) 600. (b) G.T. Crisp, G. Salem, S.B. Wild, F.S. Stephens, Organometallics 8 (1989) 2360.
- [7] E. Hey-Hawkins, S. Kurz, J. Organometal. Chem. 479 (1994) 125.

- [8] (a) D.S. Marynick, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 3939.-D.S. Marynick, D.A. Dixon, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 914. (b) C.A. Jolly, F. Chan, D.S. Marynick, *Chem. Phys. Lett.* 174 (1990) 320.
- [9] (a) D.S. Marynick, W.N. Lipscomb, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 79 (1982) 1341. (b) T.A. Halgren, W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 1569.
- [10] J.R. Rogers, T.P.S. Wagner, D.S. Marynick, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 3104.
- [11] W. Malisch, A. Spörl, H. Pfister, *J. Organometal. Chem.*, eingereicht.
- [12] (a) E. Cesarotti, H.B. Kagan, R. Goddard, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 162 (1978) 297. (b) M.L. McLaughlin, J.A. McKinney, L.A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5595.
- [13] G. Binsch, in: L.M. Jackman, F.A. Cotton (Eds.), *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1975, Ch. 3, p. 76.