

P-chirale funktionelle Phosphane durch Hydrophosphinierung mit kationischen Phosphan-Eisenkomplexen

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Bernd Klüpfel

aus
Werneck

Würzburg 2002

Eingereicht am: _____

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

der Dissertation

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

**Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
Juni 1999 bis April 2002
am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
unter der Leitung von Prof. Dr. W. Malisch durchgeführt.**

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Kenntnisstand	1
A. Kationische primär-Phosphan-Halbsandwichkomplexe des Eisens	
I. Kenntnisstand und Aufgabenstellung	14
II. Präparative Ergebnisse	15
1. Kationische primär-Phosphan-Eisenkomplexe und sekundäre Ferriophosphate	15
1.1 Primär-Phosphan-Eisenkomplexe $\{C_5R_5(OC)_2Fe[P(R')H_2]\}BF_4$ ($R = H, Me, R' = Alkyl, Aryl$)	15
1.2. Kationische 2-Pyridyl-Phosphan-Eisenkomplexe $\{[C_5H_5(OC)_2Fe]_2P(H)2-py\}BF_4$ und $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(2-py-H)H]\}BF_4$	17
1.3. Chelatphosphan-substituierte primär-Phosphan-Eisenkomplexe $[C_5R_5(P_{[2]})Fe(PR'H_2)_2]BF_4$ ($R = H, Me; R' = n-Bu, Ph, Mes, 2-py; P_{[2]} = dppe, DIOP, CHIRAPHOS$)	20
2. Bis-(primär-Phosphan)-Eisenkomplexe $[C_5H_5(L)Fe(PR'H_2)_2]BF_4$ ($R = t-Bu, Ph, Mes, L = MeCN, EtNC, t-BuNC, PH_2Ph, PPh_3$)	22
3. Versuche zur Darstellung von $[C_5Me_5(OC)_2Fe(PH_3)]BF_4$	24
II. Spektroskopische Befunde	26
III. Spektroskopische Daten	40
IV. Röntgenstrukturanalysen	59
V. Experimenteller Teil	70
Literatur	93

B.	Sekundär-Phosphankomplexe durch Metallassistierte Hydrophosphinierung organischer Mehrfachbindungssysteme	
	Kenntnisstand und Aufgabenstellung	97
I.	Präparative Ergebnisse	101
1.	<i>Insertion elektronenarmer Alkene in die P-H-Funktion von primär-Phosphan-Eisenkomplexen</i>	101
1.1.	<i>Einfach substituierte Alkene</i>	101
1.2.	<i>Zweifach substituierte Alkene</i>	104
1.3.	<i>p-Benzochinon</i>	107
2.	<i>Kopplung elektronenarmer Alkine mit primär-Phosphan-Eisenkomplexen</i>	109
2.1.	<i>Vinylphosphan-Eisenkomplexe</i>	109
2.2.	<i>“Bis-(phosphinoethan)“-verbrückte Zweikernkomplexe</i>	110
2.3.	<i>Chelatphosphan-Eisenkomplexe aus Bis-(primär-Phosphan)komplexen</i>	113
3.	<i>Reaktion von Aldehyden, Ketonen und Epoxiden mit primär-Phosphankomplexen</i>	116
II.	Spektroskopische Befunde	120
III.	Spektroskopische Daten	132
IV.	Röntgenstrukturanalysen	172
V.	Experimenteller Teil	185
	Literatur	214

C.	<i>Transformation von sekundär-Phosphan-Eisenkomplexen durch Hydrophosphinierung bzw. Methylierung - Aufbau hochfunktionalisierter tertiär-Phosphankomplexe</i>	
	Kenntnisstand und Aufgabenstellung	218
I.	Präparative Ergebnisse	219
1.	<i>Transformation durch Methylierung</i>	219
2.	<i>Transformation durch Olefininsertion</i>	220
2.1.	<i>Diorganophosphan-Eisenkomplexe</i>	220
2.2.	<i>2,5-Bishydroxyphenylphosphan-Komplexe</i>	222
2.3	<i>Succinyldimethylesterphosphan-Komplexe</i>	224
3.	<i>Doppelte Hydrophosphinierung von Butadien-2,3-dicarbon säuredimethylester</i>	227
II.	Spektroskopische Befunde	229
III.	Spektroskopische Daten	237
IV.	Röntgenstrukturanalysen	259
V.	Experimenteller Teil	267
	Literatur	283

D.	<i>Synthese P-chiraler funktionalisierter Phosphane aus primär- und sekundär-Phosphan-Eisenkomplexen</i>	
	Kennnisstand und Aufgabenstellung	286
I.	Präparative Ergebnisse	289
1.	<i>Freisetzung der Phosphanliganden aus den sekundär- bzw. tertiär-Phosphan-Eisenkomplexen</i>	289
1.1.	<i>Sekundäre Phosphane</i>	289
1.2.	<i>Tertiäre Phosphane</i>	290
2.	<i>Insertion von Alkenen in die P-H-Bindung von Chelatphosphankomplexen</i>	292
2.1	<i>Ablösung der Phosphanliganden</i>	296
2.2.	<i>Insertion von Maleinsäuredimethylester</i>	297
2.3.	<i>Katalytische Hydrophosphinierung von Phenylphosphan mit Maleinsäuredimethylester</i>	298
3.	<i>Metallfreie Hydrophosphinierungsreaktionen</i>	300
II.	Spektroskopische Befunde	302
III.	Spektroskopische Daten	308
IV.	Röntgenstrukturanalysen	325
V.	Experimenteller Teil	329
	Literatur	343
	Zusammenfassung	345
	Summary	357
	Anhang	369

Erläuterungen

- ◆ Die vorliegende Arbeit ist in vier abgeschlossene Kapitel unterteilt.
- ◆ Im Text weisen hochgestellte, arabische Zahlen in eckigen Klammern auf das Literaturverzeichnis am Ende jeden Kapitels hin.
- ◆ Fettgedruckte Zahlen beziehen sich auf synthetisierte Verbindungen.
- ◆ Fettgedruckte Großbuchstaben beziehen sich auf postulierte Zwischenstufen.
- ◆ Auf Gleichungen und Reaktionsmechanismen wird durch arabische Zahlen in runden Klammern verwiesen.
- ◆ Aus den in den Gleichungen dargestellten Strukturen ist die absolute Konfiguration nur bei entsprechenden Vermerken direkt zu entnehmen.
- ◆ Folgende Abkürzungen werden verwendet:

Me	=	Methyl
Et	=	Ethyl
<i>n</i> -Bu	=	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> -Bu	=	<i>tert.</i> -Butyl
Ph	=	Phenyl
<i>o</i> -Tol	=	2-Methyl-phenyl
<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	=	4-Fluor-phenyl
Mes	=	2,4,6-Trimethyl-phenyl
2-py	=	2-pyridyl
Cyc	=	Cyclohexyl
C ₅ H ₅	=	η ⁵ -Cyclopentadienyl
C ₅ Me ₅	=	η ⁵ -Pentamethylcyclopentadienyl
<i>s</i> -Mes	=	2,4,6,-Tri(<i>tert.</i> -butyl)phenyl
dppe	=	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
DIOP	=	(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-(-)-bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan
CHIRAPHOS	=	(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)-(-)-Bis(diphenylphosphino)butan
MAS	=	Magic angle spinning
VACP	=	Variable amplitude cross polarization

Publikationen

Ein Teil der Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht:

1. Site-selective coordination behaviour of the Py_2 -anion: the N-C-P-allylic system as σ - and π -Donor in $[(\text{PMDETA})\text{Cs}\{(\mu\text{-Ppy})\text{Py}\}]_2$ and as a μ_2 -phosphorus donor in $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\{(\mu\text{-P})\text{Py}_2\}][\text{BMe}_4]$.
Matthias Pfeiffer, Thomas Stey, Heinrich Jehle, Bernd Klüpfel, Wolfgang Malisch, Vadapalli Chandrasekhar, Dietmar Stalke, *Chem. Comm.* **2001**, 337.
2. "P-H-Insertion Reactions of Metal-coordinated Primary Phosphines"
Mihael Boras, Bernd Klüpfel, Wolfgang Malisch, *Abstracts der Poster*, 4. Doktorandensymposium SFB 247, 260, 347, Würzburg, **1999**.
3. "P-H-Insertion Reactions of Primary Phosphines Activated by Iron Fragments"
Bernd Klüpfel, Wolfgang Malisch, XIIIth FECHEM Conference on Organometallic Chemistry, Lissabon **1999**, Book of Abstracts P 148.
4. "Metal Assisted Synthesis of Cyclic Phosphines via Primary Phosphine Iron Complexes $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2[\text{P}(\text{H})_2\text{R}]\}\text{BF}_4$ (R = *t*-Bu, Ph, Mes)"
Bernd Klüpfel, Martin Nieger, Wolfgang Malisch, IXth International Conference on Inorganic Ring Systems (IRIS), Saarbrücken **2000**, Book of Abstracts P 123.
5. "Metal Assisted Synthesis of Functionalised Phosphines via Hydrophosphination"
Mihael Boras, Bernd Klüpfel, Martin Nieger, Wolfgang Malisch, IV. Symposium Sonderforschungsbereich 347, Würzburg, **2000**.
6. "Funktionalisierte Phosphane via Metallassistierte Hydrophosphinierungsreaktion"
Bernd Klüpfel, Wolfgang Malisch, GDCh-Jahrestagung, Würzburg, **2001**

ALLGEMEINER KENNTNISSTAND

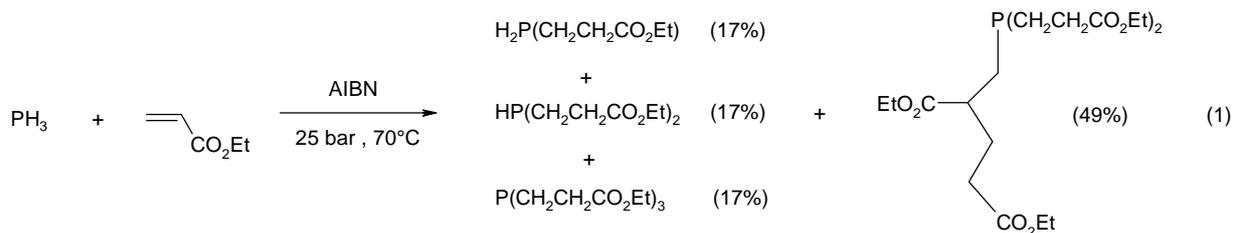
Das Interesse an chiralen Phosphanen ist in den letzten Jahren aufgrund ihres Einsatzes in der enantioselektiven Katalyse beträchtlich gestiegen^[1]. In diesem Zusammenhang ist die homogene asymmetrische Hydrierung hervorzuheben^[2], deren Bedeutung für die industrielle Wirkstoffsynthese mit dem Nobelpreis 2001 an *Knowles* und *Noyori* honoriert wurde. Die Preisträger verwendeten hierzu vornehmlich Rhodium- oder Rutheniumkomplexe mit chiralen Chelatphosphanliganden, die eine hochgradig enantioselektive Reaktionsführung garantieren^[3]. Ein weiteres bedeutungsvolles Anwendungsgebiet stellt die asymmetrische C-C-Verknüpfung dar^[4].

Die Geschichte chiraler Phosphorverbindungen reicht bis in das Jahr 1911 zurück, als *Meisenheimer* und *Lichtenstadt* erstmals P-chirale Vertreter in ihre Enantiomeren auftrennten^[5]. Diese Verbindungen, über Jahrzehnte hinweg aus rein akademischem Interesse hauptsächlich bezüglich ihrer Stereochemie untersucht, erlangten im Laufe der Jahre auch zusätzlich praktische Bedeutung, beispielsweise in der Chemotherapie^[6], der Pestbekämpfung^[7], der bioorganischen Chemie^[8] und in der asymmetrischen Synthese^[9]. P-chirale Phosphane treten im natürlichen "chiral pool" nicht auf und müssen somit durch aufwendige Verfahren dargestellt werden. Es gibt zwei prinzipielle Wege zur Darstellung enantiomerenreiner P-chiraler Phosphane: Einführung von drei verschiedenen Organosubstituenten am Phosphoratom durch konventionelle Methoden und anschließende Enantiomerentrennung sowie die direkte enantioselektive Synthese mit Hilfe eines chiralen Auxiliars.

Nachfolgend wird ein Überblick über die wichtigsten Methoden zur Darstellung P-chiraler Phosphane durch die Hydrophosphinierung gegeben, wobei die im Rahmen der vorliegenden Arbeit bedeutsame metallassistierte Variante im Vordergrund steht.

1. Hydrophosphinierung von Alkenen

1882 wurde von *Girard* erstmals die Addition von P-H-funktionellen Phosphanen an ungesättigte Kohlenstoffsysteme durchgeführt, die eine Möglichkeit zur Knüpfung von P-C-Bindungen darstellt^[10]. Die Hydrophosphinierungsreaktion blieb lange Zeit aufgrund fehlender Analysemethoden und der schwierigen Handhabung von PH_3 unbeachtet und auf die Addition von Aldehyden begrenzt^[11]. *Mann* und *Stiles*^[12] realisierten 1952 die durch Radikalstarter oder UV-Licht initiierte Additionsreaktion^[12b] von PH_3 an Olefine, die, wie Arbeiten von *Rauhut* zeigen^[13], zu einer Vielzahl von Phosphanen führt. Beispielhaft sei die Umsetzung mit Acrylsäureethylester in Gegenwart von AIBN als Radikalstarter erwähnt, die ein Gemisch der in Gl. (1) angeführten *primären*, *sekundären* und *tertiären* Phosphane sowie ein in der Seitenkette alkyliertes *tertiär*-Phosphan als Hauptprodukt liefert [Gl. (1)]^[14].

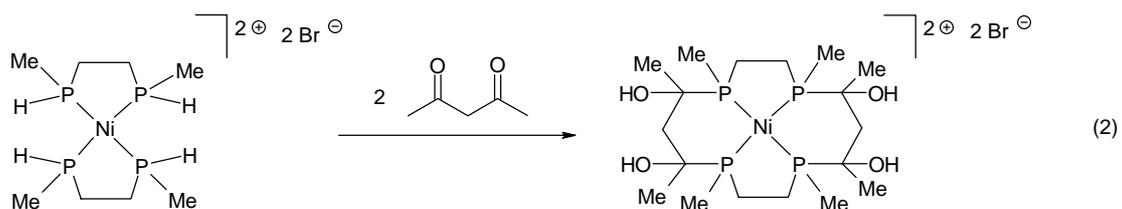


Mann konnte zeigen, dass eine P-H-Addition an Alkene sowohl radikalisch bei relativ niedrigen Temperaturen, als auch durch saure bzw. basische Katalysatoren initiiert wird^[12a]. Durch Hydrophosphinierung sind auch P-chirale *tertiäre* Phosphane aus *primären* Phosphanen erhältlich. Diese Synthese gestaltet sich jedoch, wegen der fehlenden Chemoselektivität des primären Hydrophosphinierungsschrittes äußerst aufwendig^[15].

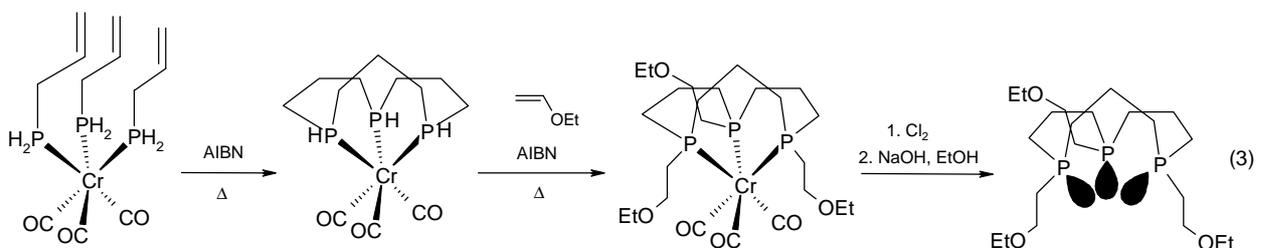
Aufgrund mangelnder Chemoselektivität radikalinitiiertes bzw. basen- oder säurekatalysierten Hydrophosphinierungen gewann zunehmend die Möglichkeit einer Aktivierung der P-H-Funktion bzw. des organischen Substrats durch Koordination an ein Übergangsmetall an Bedeutung.

2. Metallassistierte Hydrophosphinierungsreaktionen

Die im Folgenden betrachteten Reaktionen verwenden das Metall als "Anker" zur Fixierung der Eduktmoleküle, um so eine hohe Chemoselektivität zu erzielen. Das Übergangsmetall hat keinen Einfluss auf die prinzipielle Reaktivität. Erste Versuche, Chelatphosphanliganden direkt am Übergangsmetallkomplex aufzubauen, gehen auf *Klabunde* zurück^[16], der Komplexe der Art $(OC)_4M(PH_3)_2$ ($M = Cr, Mo$) mit difunktionellen Carbonylverbindungen wie Acetylaceton zu zweifach α -hydroxysubstituierten Chelatphosphankomplexen $(OC)_4MP(H)_2C(Me)(OH)CH_2C(Me)(OH)P(H)_2$ umwandelte. *Stelzer* konnte nach dieser Methode ausgehend von dem in Gl. (2) skizzierten P-H-funktionellen Bis-(Chelatphosphan)-Nickel(II)komplex mit Acetylaceton Cyclo-tetraphosphankomplexe herstellen^[17].

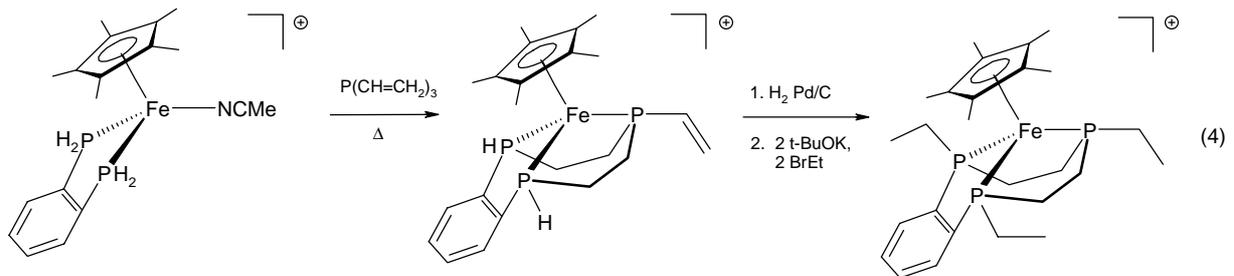


Der Schlüsselschritt in Gl. (2) ist die Hydrophosphinierung der Carbonylgruppen von Acetylaceton, wobei alle möglichen Diastereomere entstehen. Ein Nachteil dieser Synthese ist, dass sich die aufgebauten Cyclophosphane nicht vom Ni-Zentralatom abspalten lassen. Erste Arbeiten auf dem Gebiet der Cyclotrisphosphane gehen auf *Norman* zurück, der einen zwölfgliedrigen Triphosphacyclus durch Umsetzung eines Tris(allylphosphan)-Chromkomplexes unter Assistenz von AIBN am Metall aufbaute [Gl. (3)]^[18].



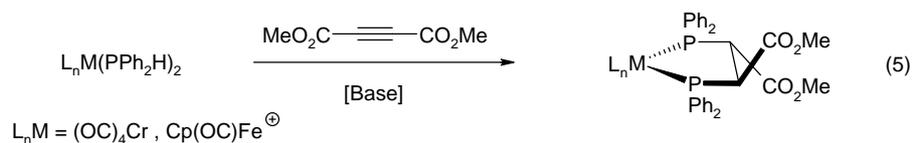
Die Arbeitsgruppe um *Edwards* verwendete diesen Chromkomplex, um die P-H-Funktionen über die Hydrophosphinierung mit Vinylether zu einem Ethoxyethylen-

substituenten abzuwandeln. Der resultierende Triphosphacyclus konnte anschließend durch Oxidation mit Chlor vom Metall abgelöst werden [Gl. (3)]^[19]. Weitergehende Untersuchungen betrafen Bis(phosphino)phenylen-Halbsandwichkomplexe des Eisens, die mit Tris(vinyl)phosphan zu einem neungliedrigen Triphosphamacrocyclus reagieren [Gl. (4)]^[20].



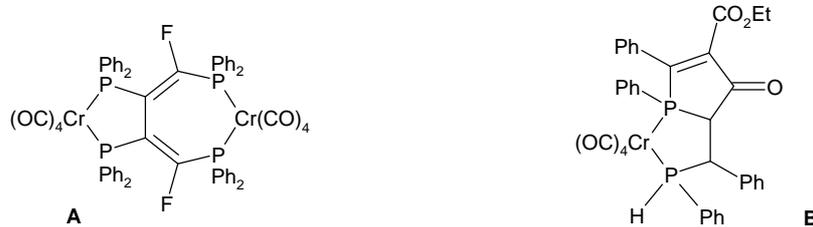
Die Koordination des Mehrfachbindungssystems und/oder des *primär-/sekundär*-Phosphans an ein Metallzentrum bedingt eine Aktivierung, die sich in mildereren Reaktionsbedingungen und einer höheren Chemoselektivität des Hydrophosphinierungsschrittes niederschlägt. Weiterhin ermöglicht die Einführung chiraler Komplexliganden die Übertragung von Stereoinformation.

Grundlegende Arbeiten auf diesem Gebiet gehen auf *Huttner* zurück, der über die Bildung von Vinylphosphanliganden durch die basenkatalysierte Reaktion von $C_5H_5(OC)_2Mn(PPhH_2)$ mit Acetylenen berichtet^[21]. Nach dieser Methode ist auch der Aufbau von Chelatphosphanliganden am Metall möglich, was durch die Reaktion von Bis(diphenylphosphan)Chrom- oder Eisenkomplexen mit Acetylendicarbonsäuremethylester belegt ist. Doppelte basenkatalysierte Hydrophosphinierung dieses elektronenarmen Alkins führt zu einem *trans*-stereospezifischen Aufbau des Chelatphosphanliganden [Gl. (5)]^[22, 23a].

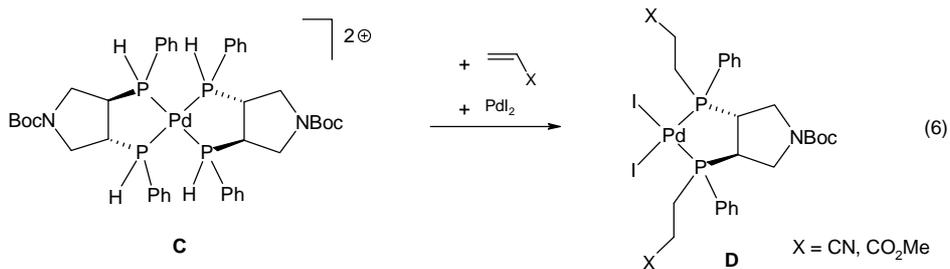


Mit Bis(trifluormethyl)acetylen kann aus dem Bis(diphenylphosphan)chromkomplex der bemerkenswerte bicyclische Zweikernkomplex **A** aufgebaut werden, mit $(OC)_4Cr(PH_2Ph)_2$ und Phenylacetylen-carbonsäureethylester wird der Chelatphos-

phankomplex **B** gebildet, der zwei deutlich unterschiedliche Donorzentren aufweist^[23b].

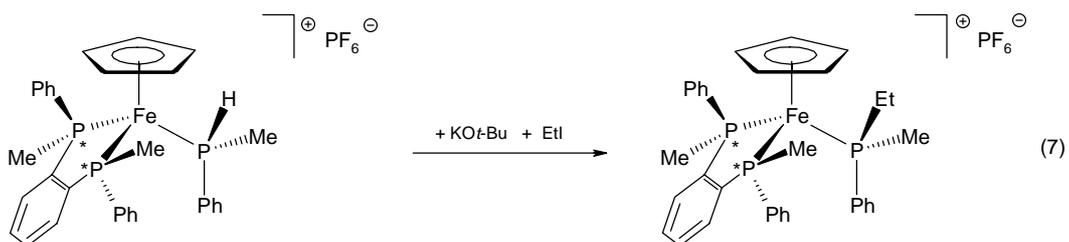


Untersuchungen zur Reaktivität von (3*R*,4*R*)-3,4-Bis(phenylphosphino)-pyrrolidin-Pd(II)-Komplexen **C** ergaben eine Additionsneigung der P-H-Funktion gegenüber Acrylsäurederivaten [Gl. (6)]^[24]. Bei Zusatz von PdI₂ sind die einkernigen Pd(II)-Neutralkomplexe **D** erhältlich, deren Diastereomere vollständig auftrennbar sind.



In diesem Zusammenhang gelang auch eine PdCl₂-katalysierte Hydrophosphinierung des freien P-H-funktionellen Liganden mit Acrylnitril.

Ein Beispiel für die Übertragung von Stereoinformation durch die Einführung chiraler Komplexliganden am Übergangsmetallfragment ist der von *Wild* durchgeführte enantioselektive Wasserstoff/Ethyl-Austausch an Eisen-kordiniertem Methylphenylphosphan, wobei ein durch Deprotonierung gebildetes Ferriophosphan als Intermediat fungiert [Gl. (7)]^[25].

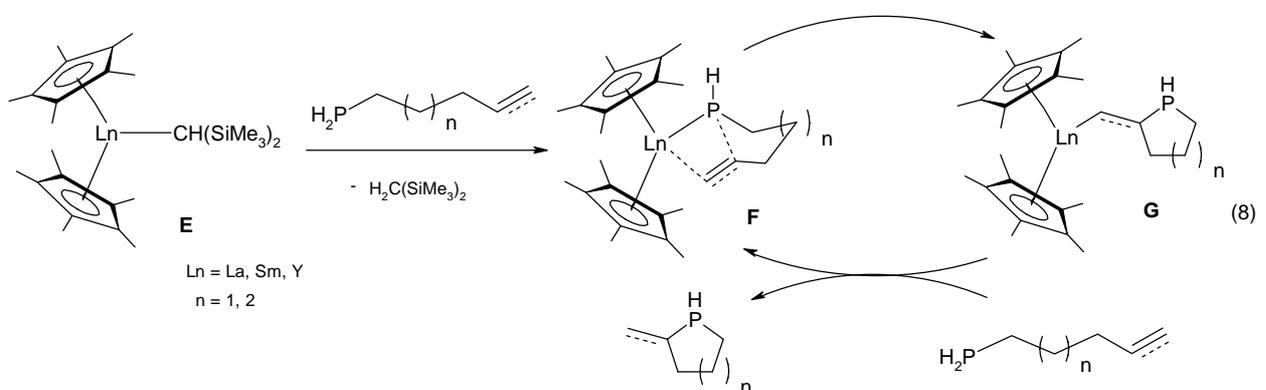


3. Metallkatalysierte Hydrophosphinierungsreaktionen

Als diesbezüglich erstes Beispiel wird die Hydrophosphinierung von Formaldehyd mit PH_3 zu Tris-(hydroxymethyl)phosphan in der Literatur beschrieben^[26]. Hierbei fungiert $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{Cl})_4]$ als Katalysator, das nach neueren Erkenntnissen *in situ* zu einer katalytisch aktiven $\text{Pt}(0)$ -Spezies umgewandelt wird^[27].

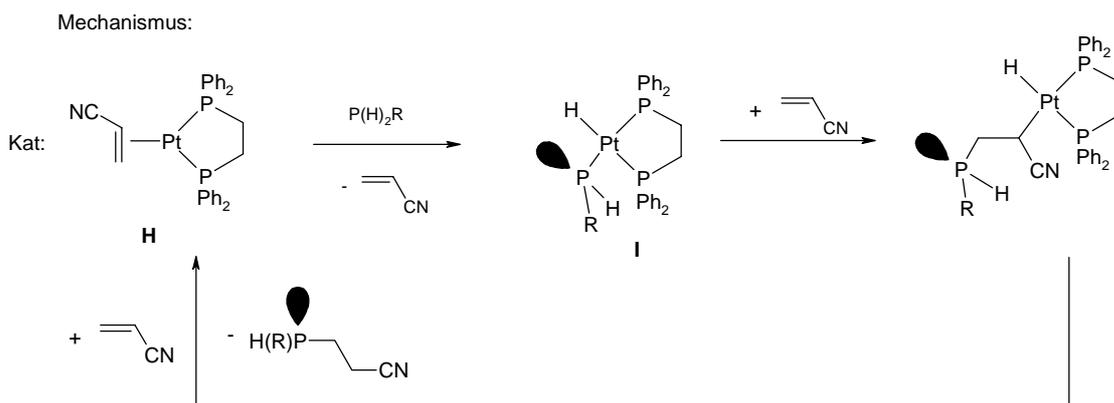
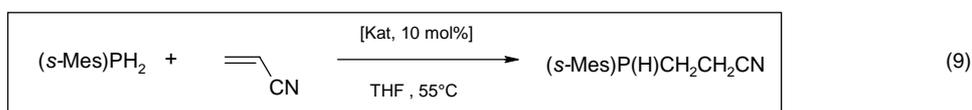
Auch die in Gl. (1) skizzierte Hydrophosphinierung von Acrylsäureethylester mit PH_3 erfährt durch $\text{Pd}(0)$ -Katalyse eine enorme Steigerung der Chemoselektivität. Unter milderen Reaktionsbedingungen entsteht überwiegend das *tertiäre* Phosphan $\text{P}[(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Et}]_3$ neben dem in der Seitenkette alkylierten Produkt^[28]. Mechanistische Untersuchungen ergaben, dass der aus $[\text{Pt}(\text{norbornen})_3]$ und dem Hydrophosphinierungsprodukt $\text{P}[(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Et}]_3$ gebildete elektronisch ungesättigte Komplex $\{[\text{EtO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2]_3\text{P}\}_2\text{Pt}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Et})$ als katalytisch aktive Spezies fungiert.

Aufbauend auf Versuche zur Organolanthanid-vermittelten Cyclisierung von Aminoalkenen und -alkinen berichteten *Marks et al.* über entsprechende intramolekulare Hydrophosphinierungsreaktionen [Gl. (8)]^[29]. Dabei schließt sich der zur Abspaltung des Alkyliganden führenden Protonierung des Hydrocarbylpräkatalysators **E** die Bildung der elektronisch ungesättigten Phosphanido-Lanthanspezies **F** an [Gl (8)]. Intramolekulare Insertion der C-C-Doppel-/Dreifachbindung in die Metall-Phosphorbindung führt zum Aufbau des cyclischen Phosphans in **G**, das infolge Protonolyse durch das freie *primär*-Phosphan abgelöst wird, womit sich die Phosphanido-Lanthanspezies **F** regeneriert.



Die Produktpalette der nach dieser Methode hergestellten Phospholane und Phosphorinane ist beachtlich. Bei der Verwendung von Phosphinoalkinen lassen sich exocyclische Vinylphosphane synthetisieren. Im Falle der Bildung von Diastereomeren findet sich eine maximale Selektivitätsrate von 2:1.

Detaillierte Untersuchungen zur Platin-katalysierten Hydrophosphinierung von Acrylnitril mit *primär*- und *sekundär*-Phosphanen sprechen für das Auftreten der dreifach koordinierten Pt(0)-Verbindung **H** als katalytisch aktive Spezies^[30]. Gl. (9) illustriert die Bildung des *sekundär*-Phosphans (s-Mes)P(H)[(CH₂)₂CN] aus Acrylnitril und Supermesitylphosphan, die als Schlüsselschritte die oxidative Addition von (s-Mes)PH₂ über die P-H-Funktion an das Pt-Zentrum und die Insertion der C-C-Doppelbindung in die Pt-P-Bindung der entstehenden Hydrido-Phosphanido-Pt(II)-Verbindung **I** beinhaltet. Reduktive C-H-Eliminierung unter C-H-Bindungsabspaltung und Koordination von Acrylnitril führt zur Abspaltung des *sekundär*-Phosphans R(H)P(CH₂)₂CN und Rückbildung des Katalysators. Weiterhin wurden auch Untersuchungen zur Diastereoselektivität dieses Katalyseprozesses durch Verwendung von Menthylmesitylphosphan durchgeführt, die Hinweise auf die diastereoselektive Entstehung der zu **I** analogen Pt-Phosphanidoverbindung liefert^[30c].

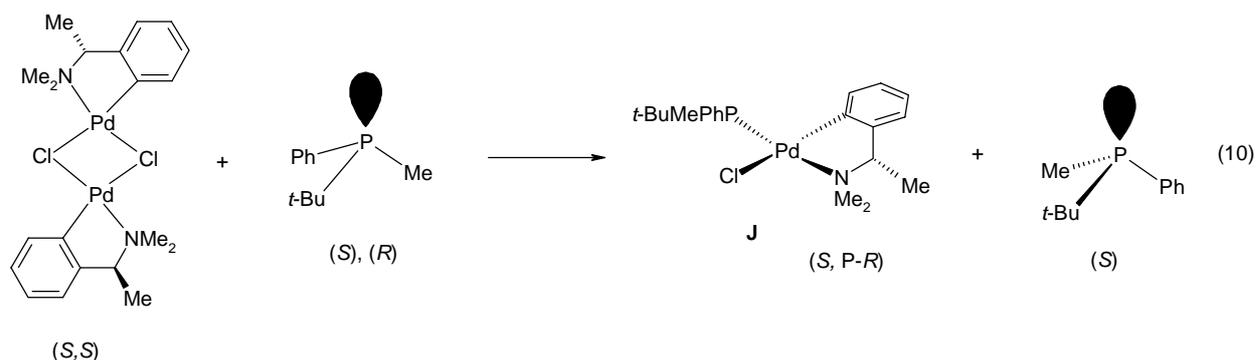


Durch Einführung chiraler Chelatphosphanliganden wie CHIRAPHOS oder *R*-Tol-BINAP in die Pt(II)-Komplexe gelang es außerdem, stereochemische Information auf das Phosphoratom zu übertragen und so beachtliche Selektivitäten zu erzielen^[30d].

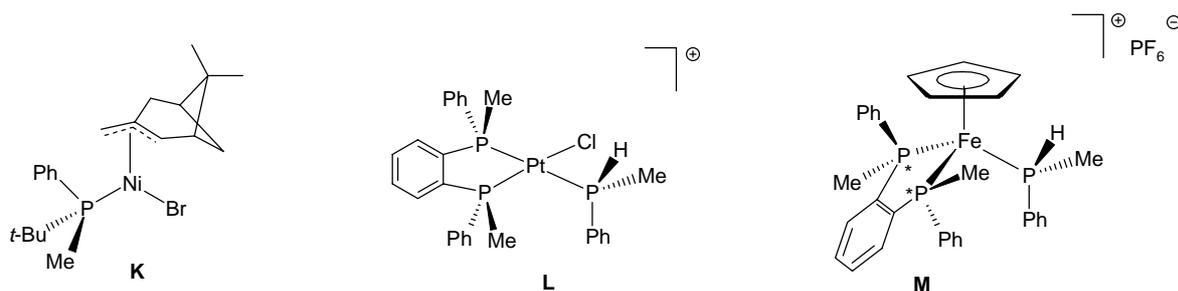
3. Racematspaltung P-chiraler Phosphane über Metallkomplexe

Neben den konventionellen Methoden^[31,32,33] spielen Übergangsmetallkomplexe eine wesentliche Rolle bei der Auftrennung von racemischen Gemischen P-chiraler Phosphane.

So gelingt die Trennung racemischer *tertiär*-Phosphane nach *Chan* über fraktionierende Kristallisation diastereomerer *tertiär*-Phosphan-Pt(II)-komplexe mit einem (+)-Desoxyephedrin-Komplexliganden^[34]. *Otsuka et al.* verwendeten zur Racematspaltung Pd(II)-Komplexe mit optisch reinem 1-Phenylethylamin- oder *sec*-Butylisonitril-Liganden^[35]. Bei dieser kinetischen Racematspaltung wird selektiv nur das *R*-Enantiomer an den Komplex gebunden, während das *S*-Enantiomer in Lösung verbleibt [Gl. (10)].



Durch Umsetzung des *tertiär*-Phosphan-Palladiumkomplexes **J** mit dppe konnte das *R*-Enantiomer freigesetzt werden. Weiterhin eignen sich auch der enantiomerenreine (+)-(1*R*,5*R*)- π -pinenyl-Ni(II)-Komplex **K**^[36] sowie die Phenylen-(1,2)-bis(methylphenylphosphino)-substituierten Pt(II)- bzw. Fe(II)-Komplexe **L**^[37] und **M**^[25], um racemische Gemische von *sekundär*- bzw. *tertiär*-Phosphanen aufzutrennen. Hierbei wurden jedoch keine Versuche zur Ablösung des koordinierten Phosphans unternommen.



Bei der Durchsicht der Literatur fällt auf, dass bisher nur eine begrenzte Anzahl von metallassistierten bzw. metallkatalysierten Hydrophosphinierungsreaktionen, mit diastereo- bzw. enantioselektivem Verlauf bekannt ist. In der vorliegenden Arbeit wird daher erstmals der Versuch unternommen, die synthetischen Möglichkeiten der Hydrophosphinierung von organischen Mehrfachbindungssystemen mittels kationischer *primär*-Phosphan-Halbsandwichkomplexe des Eisens auf breiter Basis zu erfassen.

Literatur

- [1] a) D. J. Darensbourg, F. Joo, M. Kannisto, A. Katho, J. H. Reibenspies, D. J. Daigle, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 202. – b) T. Bartik, B. B. Bann, B. Bartik, B. E. Hansom, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 164. – c) G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Interscience, New York / London / Sydney / Toronto **1972**. – d) K. M. Pietrusiewicz, M. Zalblocha, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1375.
- [2] a) J. Seyden-Penne, *Chiral Auxiliaries and Ligands in Asymmetric Synthesis*; Wiley: New York **1995**; Chapter 7. – b) *Catalytic Asymmetric Synthesis*; Ojima, I., Ed.; Wiley-VCH: New York **1993**. – c) J. Holz, M. Quirnbach, U. Schmidt, D. Heller, R. Sturmer, A. Börner, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8031.
- [3] a) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445. – b) W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106. – c) A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932. – d) T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 566. – e) M. Kitamura, T. Ohkuma, S. Inoue, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 629.
- [4] a) H. Tye, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 275. – b) A. Alexakis, C. Benheim, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2579. – c) B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4545. – d) I. V. Kamarov, A. Börner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1237.

- [5] J. Meisenheimer, L. Lichtenstadt, *Chem. Ber.* **1911**, *44*, 456.
- [6] a) W. J. Stec, *Organophosphorus Chem.* **1982**, *13*, 145. – b) G. Zon, *Prog. Med. Chem.* **1982**, *19*, 205.
- [7] a) M. Eto, *Organophosphorus Pesticides: Organic and Biological Chemistry*; CRC Press: Cleveland, OH, **1974**. – b) C. Fest, K. J. Schmidt, *The Chemistry of Organophosphorus Pesticides*; Springer: Berlin, **1982**.
- [8] a) P. A. Frey *Adv. Enzymol. Relat. Areas Mol. Biol.* **1989**, *62*, 119. – b) W. J. Stec, *Antisense Research and Applications*; Crooke, S. T., Leblau B., Eds.; CRC Press: London, **1993**, 251.
- [9] a) J. D. Morrison, Ed. *Asymmetric Synthesis*; Academic Press, Inc.: Orlando, FL, **1985**, Vol. I – V. – b) B. Bosnich, *Top. Inorg. Organomet. Stereochem.* **1981**, *12*, 119. – c) R. D. Merrill, *CHEMTECH*, **1981**, 1918. – d) W. S. Knowles, *Acc. Chem Res.* **1983**, *16*, 106. – e) H. B. Kagan, *Comprehensive Organometallic Chemistry*; G. Wilkinson, F. Gordon, A. Stone, Eds.; Pergamon Press: New York, **1982**, Vol. 8, 464.
- [10] M. J. de Girard, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1882**, *94*, 215; **1886**, *102*, 1113; *Ann. Chim. Phys., Ser.6* **1884**, *2*, 5.
- [11] W. Wolfsberger, *Chem. Ztg.* **1988**, *112*, 53.
- [12] a) F. G. Mann, I. T. Millar, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4453. – b) A. R. Stiles, F. F. Rust, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3282.
- [13] M. M. Rauhut, I. Hechenbleikner, H. A. Currier, F. C. Schaeffer, V. P. Wystrach, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1103.
- [14] M. M. Rauhut, H. A. Currier, A. M. Semsel, V. P. Wystrach, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 5138.
- [15] a) W. Wolfsberger, *Chem. Ztg.* **1990**, *114*, 53. – b) R. C. Hinton, F. G. Mann, D. Todd, *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 365. – c) R. C. Hinton, F. G. Mann, D. Todd, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5454.
- [16] U. Klabunde, *US Pat.* 3 702 336 (7. 11. 1972).
- [17] a) R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, 263. – b) R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 367. – c) R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, H. Peters, O. Stelzer, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3624. – d) R. Bartsch, S. Hietkamp, H. Peters, O. Stelzer, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3304.

- [18] a) B. N. Diel, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4700. – b) B. N. Diel, P. F. Brandt, R. C. Haltiwanger, M. L. J. Hackney, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2811.
- [19] a) S.J. Coles, P. G. Edwards, J. S. Fleming, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 1139. – b) P. G. Edwards, J. S. Fleming, S. S. Liyanage, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4563. – c) P. G. Edwards, J. S. Fleming, S. S. Liyanage, S. Sudantha, S.J. Coles, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 1801. – d) P. G. Edwards, J. S. Fleming, S. S. Liyanage, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 193.
- [20] a) P. G. Edwards, A. J. Price, *Chem. Commun.* **2000**, 899. – b) P. G. Edwards, M. L. Whatton, R. Haigh, *Organometallics*, **2000**, *19*, 2652.
- [21] G. Huttner, H. D. Müller, P. Friedrich, U. Kölle, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1254.
- [22] W. Malisch, F.-J. Rehmann, H. Jehle, J. Reising, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 107.
- [23] P. M. Treichel, W. K. Wong, J. C. Calabrese, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, C20. – b) P. M. Treichel, W. K. Wong, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, C5.
- [24] U. Nagel, B. Rieger, A. Bublewitz, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 223.
- [25] G. T. Crisp, G. Salem, S. B. Wild, *Organometallics*, **1989**, *8*, 2360.
- [26] M. Reuter, L. Orthner, *Ger Pat.* 1 035 135 (1958).
- [27] J W. Ellis, K. N. Harrison, P.A. T. Hoye, A. G. Orpen, P. G. Pringle, M. B. Smith, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3026.
- [28] E. Costa, P. G. Pringle, K. Worboys, *Chem. Commun.* **1998**, 49.
- [29] a) M. R. Douglass, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1824. – b) M. R. Douglass, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10221.
- [30] a) D. K. Wicht, I. V. Kourkine, B. M. Lew, J. M. Nthenge, D. S. Glueck, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5039. – b) D. K. Wicht, I. V. Kourkine, I. Kovacic, D. S. Glueck, T. E. Concolino, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1999**, *18*, 5381. – c) D. K. Wicht, I. Kovacic, D. S. Glueck, L. M. Liable-Sands, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1999**, *18*, 5141. – d) I. Kovacic, D. K. Wicht, N. S. Grewa, D. S. Glueck, C. D. Incarvito, I. A. Guzej, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2000**, *19*, 950.
- [31] H. Brunner, W. Pieronczyk, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1979**, *18*, 620.
- [32] H. Takaya, S. Akutagawa, R. Noyori, *Org. Synth.* **1989**, *67*, 20.

- [33] a) K. F. Kumli, W. E. McEwan, C. A. Vander Werf, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 248. – b) W. E. McEwan, K. F. Kumli, A. Blade-Font, M. Zanger, C. A. Vander Werf, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2378. – c) L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann, P. Beck, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 161. – d) D. P. Young, W. E. McEwan, D. C. Velez, J. W. Johnson, C. A. Vander Werf, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *7*, 359. – e) L. Horner, M. Jordan, *Phosphorus, Sulfur* **1980**, *8*, 225.
- [34] T. H. Chan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 895.
- [35] a) K. Tani, L. D. Brown, J. Ahmed, J. A. Ibers, M. Yokota, A. Nakamura, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7876. – b) S. Otsuka, A. Nakamura, T. Kano, K. Tani, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *88*, 4301.
- [36] C. Krüger, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3574.
- [37] A. Bader, G. Salem, A. C. Willis, S. B. Wild, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 1227.

Kapitel A

Kationische *primär*-Phosphan-Halbsand-
wichkomplexe des Eisens

I. Kenntnisstand und Aufgabenstellung

Diese Arbeit befasst sich vorzugsweise mit dem Hydrophosphinierungspotential von kationischen *primär*-Phosphan-Eisenkomplexen des Typs $\{C_5H_5(L)_2Fe[P(R)H_2]\}BF_4$ (L = CO, Chelatphosphan; R = Alkyl, Aryl), von denen zu Beginn dieser Arbeit kaum Vertreter bekannt waren.

Während Komplexsalze des Typs $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(R)H_2]\}BF_4$ (R = *t*-Bu, Ph, Mes) problemlos durch thermisch induzierten CO/Phosphan-Austausch aus $[C_5H_5(OC)_3Fe]BF_4$ darstellbar sind^[1], resultieren die C_5Me_5 -Derivate über diesen Syntheseweg nur in sehr schlechten Ausbeuten, so dass für diese neue Verfahren zu konzipieren sind. Verwendung von 2-Pyridylphosphan schafft den Zugang zu neuartigen Eisenkomplexen mit Hybridliganden^[2], für die eine Tautomerie unter P-N-Protonenverschiebung zu erwarten ist. Untersuchungen an Wolframkomplexen des Typs $\{C_5R_5(OC)_3W[PH_2(2-py)]\}BF_4$ liefern erste Hinweise für dieses Verhalten^[3].

Weiterhin besteht Interesse an Bis(*primär*-Phosphan)-Eisenkomplexen, die sich zum Aufbau von chiralen Chelatphosphanliganden eignen sollten. Allerdings versagt in diesem Fall die für die Darstellung von Bis(*sekundär*-Phosphan)-Eisenkomplexen wie z.B. $[C_5H_5(OC)Fe(PHPh_2)_2]BF_4$ praktizierte Methode^[4] des thermischen CO/Phosphan-Austausches an $[C_5H_5(OC)_3Fe]BF_4$ aufgrund einer zu geringen Donoraktivität der *primären* Phosphane.

PH_3 -Eisenkomplexe würden einen dreifachen Hydrophosphinierungsschritt gestatten, weshalb ein einfacher Weg zur Koordination von PH_3 an das kationische Eisenfragment $[C_5Me_5(OC)_2Fe]BF_4$ gesucht wurde, der auch der schwierigen Handhabbarkeit von PH_3 Rechnung trägt.

Im Hinblick auf eine enantioselektive metallkatalysierte Hydrophosphinierungsreaktion ist es nötig, Stereoinformation auf das *primäre* Phosphoratom zu übertragen, wozu sich chirale Chelatphosphanliganden eignen. In Analogie zur bereits bekannten Synthese von $[C_5H_5(CHIRAPHOS)Fe(PPhH_2)]BF_4$ ^[5] stehen in dieser Arbeit entsprechende *primär*-Phosphan-Eisenkomplexe mit dem preiswerteren *DIOP*-Liganden im Vordergrund.

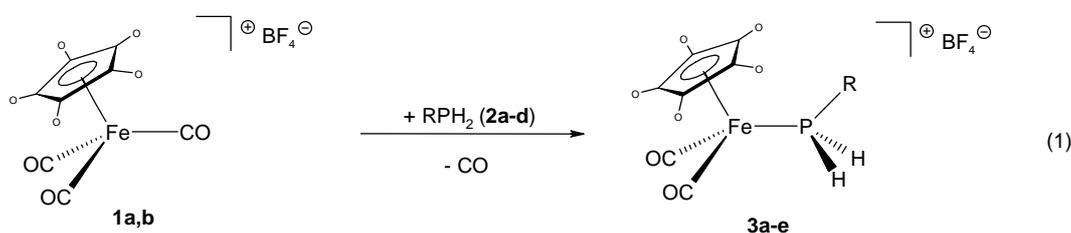
II. Präparative Ergebnisse

1. Kationische *primär*-Phosphan-Eisenkomplexe und *sekundäre* Ferriophosphate

1.1. *Primär-Phosphan-Eisenkomplexe* $\{C_5R_5(OC)_2Fe[P(R')H_2]\}BF_4$ ($R = H, Me, R' = \text{Alkyl, Aryl}$)

Als leicht zugängliches Ausgangsmaterial für die geplanten Hydrophosphinierungsreaktionen sind die *primär*-Phosphan-Eisenkomplexe **3a-e** anzusehen, die aus den kationischen Halbsandwich-Eisenkomplexen **1a,b** und den *primären* Phosphanen **2a-d** durch CO/Phosphan-Austausch in Acetonitril bei 70 °C darstellbar sind [Gl. (1)].

Wie das Beispiel von **3d,e** zeigt, verdoppelt sich die Reaktionszeit durch den Elektronenreichtum des Metallfragmentes im C_5Me_5 -Vertreter **3d** im Vergleich zum C_5H_5 -Vertreter **3e** von 48 h auf bis zu 96 h.

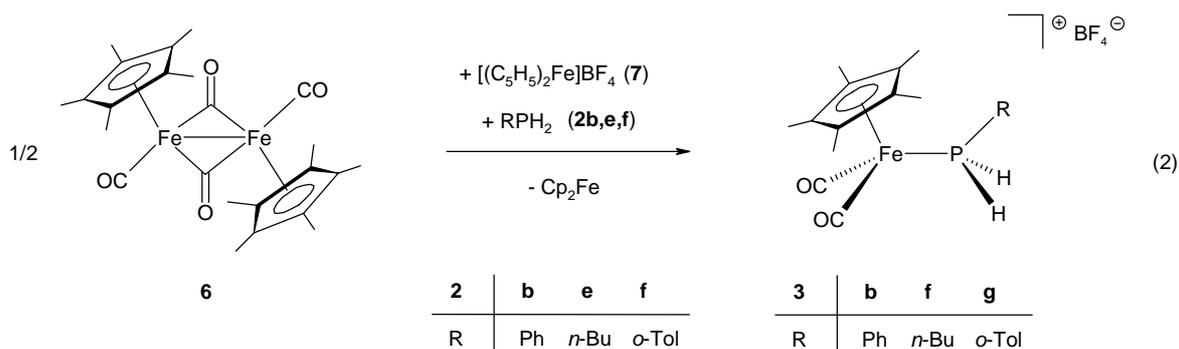


1	a	b	2	a	b	c	d	3	a	b	c	d	e
—	H	Me	R	<i>t</i> -Bu	Ph	Mes	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	R	<i>t</i> -Bu	Ph	Mes	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄
—								—	Me	Me	Me	Me	H

3a-e fallen in Ausbeuten von 86-93% in Form gelber mikrokristalliner Pulver an, sind nahezu luftstabil und unter Schutzgasatmosphäre unbegrenzt lagerfähig. Aufgrund des salzartigen Charakters besitzen sie gute Löslichkeit in polaren Solventien wie Acetonitril, Aceton oder Dichlormethan, sehr schlechte dagegen in Diethylether, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen.

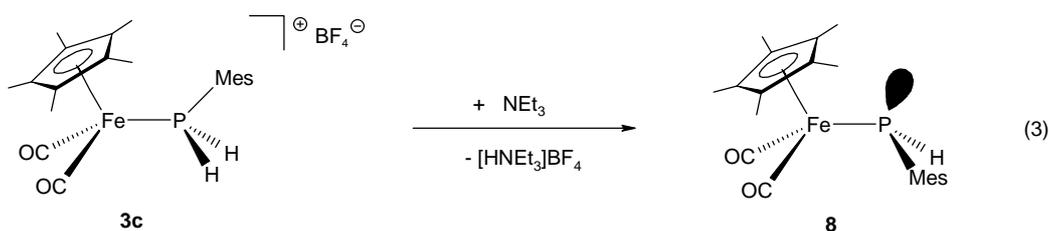
Auch der analoge *sekundär*-Phosphan-Eisenkomplex $[C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)(Me)Ph]]BF_4$ (**5**) ist über die in Gl. (1) beschriebene Methode durch die Umsetzung von **1b** mit PhP(H)Me (**4**) in einer Ausbeute von 97% erhältlich.

Als alternative Syntheseroute zur Darstellung der *primär*-Phosphan-Eisenkomplexe **3** wurde in Anlehnung an die Darstellung kationischer Solvenskomplexe des Typs $[\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{L})]\text{X}$ (R = H, Me; L = z. B. Aceton, MeCN, THF; X = BF_4^- , PF_6^-)^[7] die oxidative Spaltung des dimeren Eisenkomplexes **6** durch Ferroceniumtetrafluoroborat **7** in Gegenwart der *primären* Phosphane **2b,e,f** in Dichlormethan durchgeführt [Gl. (2)].



Die *primär*-Phosphankomplexe **3b,f,g** werden in nahezu quantitativer Ausbeute und hoher Reinheit problemlos isoliert, da entstandenes Ferrocen durch Waschen mit Diethylether leicht vom Produkt abtrennbar ist. Als Intermediat wird bei dieser Reaktion der vermutlich Solvens-stabilisierte 16-Valenzelektronen-Komplex $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]$ postuliert, der bei Anwesenheit eines *primären* Phosphans sofortige elektronische Absättigung erfährt. Bei Verwendung von (*s*-Mes)PH₂ lässt sich keine Bildung des entsprechenden *primär*-Phosphankomplexes beobachten, was durch den hohen sterischen Anspruch des Supermesitylsubstituenten erklärbar ist.

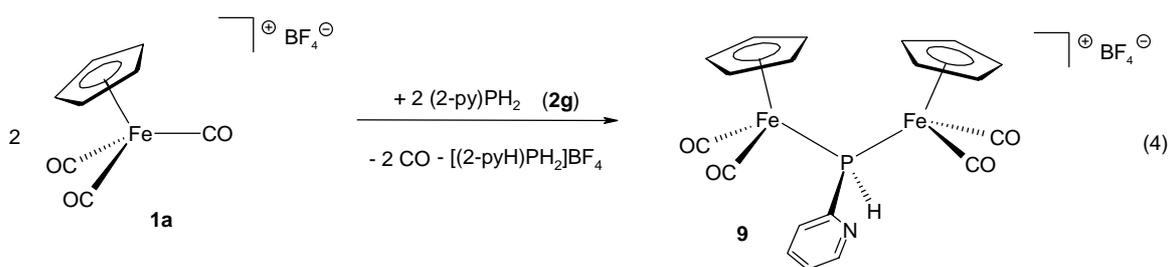
Die *primär*-Phosphankomplexe **3** sind als korrespondierende Säure der *sekundären* Ferriophosphane $\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{P}(\text{R}')\text{H}$ aufzufassen. Tatsächlich lässt sich eine Deprotonierung mit Triethylamin durchführen, wie beispielhaft an der Überführung des *primär*-Phosphankomplexes **3c** in das korrespondierende Ferriophosphan **8** nachgewiesen [Gl. (3)], welches in Form eines in Diethylether, Toluol oder *n*-Pentan gut löslichen leuchtend orangefarbenen Feststoffs isoliert wird.



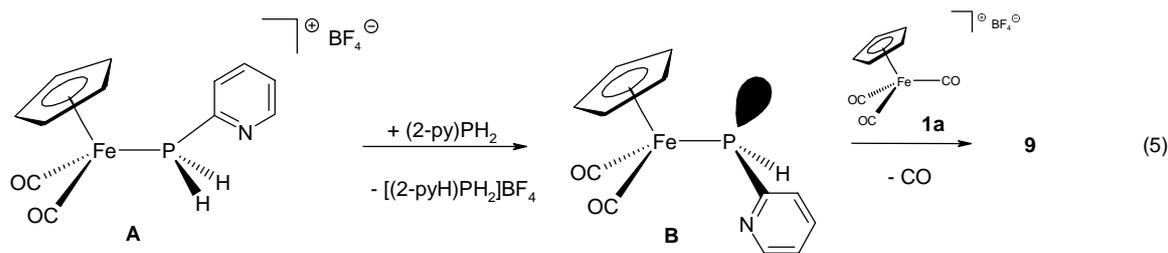
8 lässt sich im Gegensatz zu den extrem instabilen Cyclopentadienylvertretern $C_5H_5(OC)_2Fe-P(R)H$ ($R = t\text{-Bu, Ph, Mes}$)^[1,9] sowohl in Lösung, als auch in festem Zustand unter Schutzgasatmosphäre über mehrere Monate ohne Zersetzung lagern. Ein Grund dafür ist die im Vergleich zum C_5H_5 -Vertreter signifikant höhere Elektrodendichte am Metallatom, die infolge einer verstärkten Fe-CO-Rückbindung und damit festeren CO-Koordination eine Aggregation zu Phosphanido-verbrückten Zweikernkomplexen unterbindet. Weiterhin lässt sich weder ein thermisch noch ein photochemisch induzierter CO/ PMe_3 -Austausch an $C_5Me_5(OC)_2Fe-P(H)Mes$ (**8**) durchführen.

1.2. *Kationische 2-Pyridyl-Phosphan-Eisenkomplexe* $\{[C_5H_5(OC)_2Fe]_2P(H)2\text{-py}\}BF_4$ (**9**) und $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(2\text{-py-H})H]\}BF_4$ (**10**)

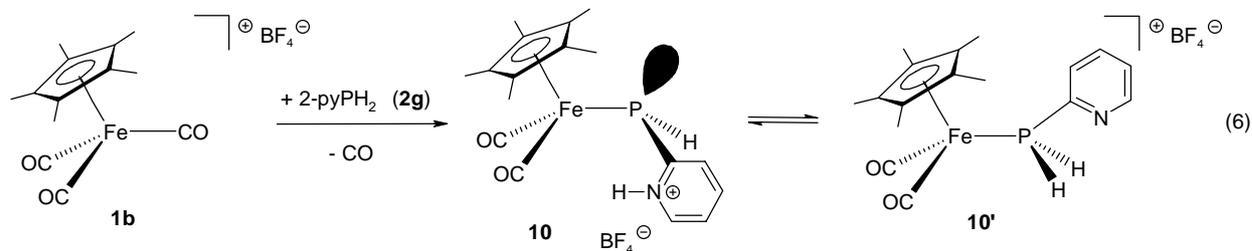
Beim Versuch, an dem kationischen Eisenkomplex **1a** thermisch CO gegen 2-Pyridylphosphan (**2g**) auszutauschen, beobachtet man die Bildung des Komplexes **9**, in dem zwei Eisenfragmente durch einen 2-Pyridylphosphanidoliganden verbrückt sind [Gl. (4)]. **9** entsteht in Form eines orange-grünen mikrokristallinen Pulvers in einer Ausbeute von 42%.



Der Aufbau von **9** erklärt sich über die primäre Bildung des einkernigen 2-Pyridylphosphan-Eisenkomplexes **A** durch CO/Phosphan-Austausch und dessen Deprotonierung durch freies 2-Pyridylphosphan zum Ferrio-pyridylphosphan **B**, das anschließend mit **1a** unter CO-Verdrängung weiterreagiert [Gl. (5)]. Die mäßige Ausbeute an **9** ist auf die schwierige Abtrennung des im Deprotonierungsschritt gebildeten Salzes $[(2\text{-pyH})PH_2]BF_4$ durch fraktionierende Kristallisation zurückzuführen.



Setzt man dagegen den Pentamethylcyclopentadienylvertreter **1b** unter den Bedingungen von Gl. (4) mit 2-Pyridylphosphan **2g** um, so lässt sich die kationische Ferriosphanspezies **10** in einer Ausbeute von 44 % als tieforangefarbenes, mikrokristallines Pulver isolieren [Gl. (6)]. **10** zeigt eine zu **3a-g** vergleichbare Löslichkeit.



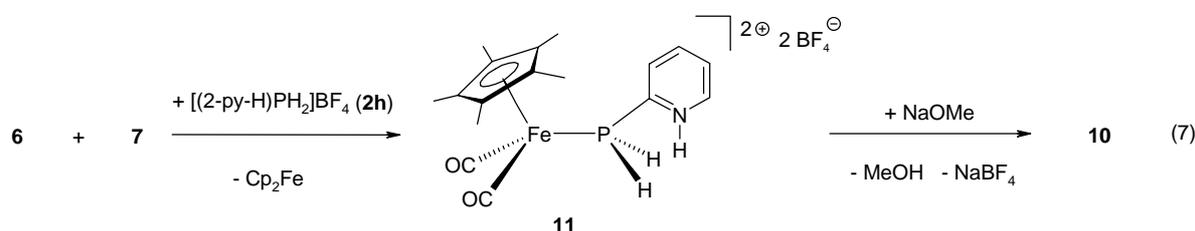
Das IR-Festkörperspektrum von **10** zeigt lediglich die für eine Phosphanido-Eisen-Verbindung typischen $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1986 und 1951 cm^{-1} . Weiterhin belegen das $^{31}\text{P-VACP/MAS-NMR}$ -Spektrum mit einer Resonanz in dem für Phosphanido-Verbindungen typischen Bereich bei -61.30 ppm , sowie die Kristallstrukturanalyse das ausschließliche Vorliegen von **10** als Phosphanidospezies in festem Zustand.

Die Bildung der einkernigen Verbindung **10** ist auf die größere Donorfähigkeit des C_5Me_5 -Liganden und die daraus resultierende festere Koordination der CO-Liganden am Eisen erklärbar, wodurch Weiterreaktion von **1b** zu einer zweikernigen Spezies vom Typ **9** verhindert wird.

Spektroskopische Untersuchungen in $[\text{D}_3]\text{-Acetonitril}$ und $[\text{D}_2]\text{-Methylenchlorid}$ ergeben, dass **10** in Lösung im dynamischen Gleichgewicht mit dem entsprechenden kationischen primär-Phosphankomplex **10'** steht [Gl. (6)]. Aufgrund der Ergebnisse von Gl. (6) ist der Pyridyl-Stickstoff in der Lage, die P-H-Funktion zu deprotonieren und somit ein Tautomerengleichgewicht zu induzieren. Die Moleküldynamik äußert sich in den NMR-Spektren (^1H , ^{13}C , ^{31}P) in einer deutlichen Signalverbreiterung. Außerdem finden sich im IR-Lösungsspektrum in CH_3CN drei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden bei

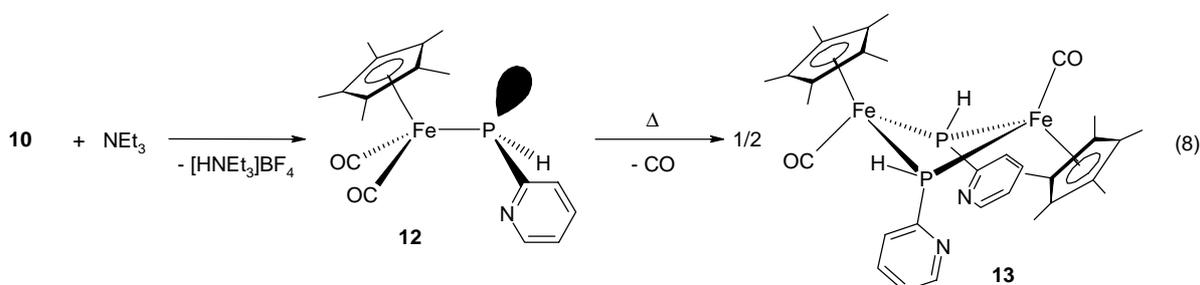
2035, 1995 und 1958 cm^{-1} , die eindeutig für das gleichzeitige Vorliegen von **10** und **10'** in Lösung sprechen.

Der Versuch, **10** über die oxidative Spaltung des dimeren Eisenkomplexes $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]$ (**6**) mit Ferroceniumtetrafluoroborat **7** in Anwesenheit von (2-py)PH₂ (**2g**) darzustellen [vgl. Gl. (2)] gelingt nicht und führt nur zur Isolierung undefinierter Zersetzungsprodukte. **10** wird aber bei Verwendung des Pyridyliumsalzes [(2-py-H)PH₂]BF₄ (**2h**) zugänglich, wobei zunächst der dikationische 2-Pyridyliumphosphan-Eisenkomplex **11** entsteht [Gl. (7)], aus dem **10** problemlos durch Deprotonierung mit NaOMe erhältlich ist.



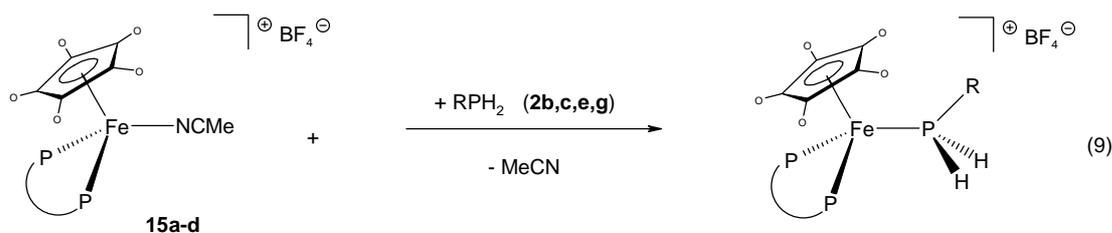
Der dikationische Eisenkomplex **11** fällt in Form eines hellgelben Pulvers an und unterscheidet sich von den *primär*-Phosphankomplexen **3** durch eine deutlich schlechtere Löslichkeit in dipolar aprotischen Lösungsmitteln. So ist **11** kaum löslich in Dichlormethan, mäßig löslich in Acetonitril und unlöslich in Diethylether bzw. Kohlenwasserstoffen.

Durch Umsetzung von **10** mit Triethylamin lässt sich das korrespondierende Ferriopyridylphosphan **12** darstellen [Gl. (8)], welches in Form eines tieforangefarbenem Öls isoliert wird und sich als sehr gut löslich in Diethylether, *n*-Pentan oder Toluol erweist.



12 aggregiert unter CO-Abspaltung nach 72 h Erhitzen in siedendem Toluol zum zweifach phosphanido-verbrückten Zweikernkomplex **13**, was im Einklang mit dem

In **15a-d** lässt sich bei Raumtemperatur in Dichlormethan der Acetonitril-Ligand problemlos durch die *primär*-Phosphane **2b,c,e,g** substituieren. Nach einer Reaktionszeit von 2 - 48 h entstehen die kationischen Komplexe **16a-g**, die nach Aufarbeitung in Ausbeuten von >90% in Form gelber Kristallpulver isoliert werden und kurzzeitig an Luft bei Raumtemperatur handhabbar sind [Gl. (9)].

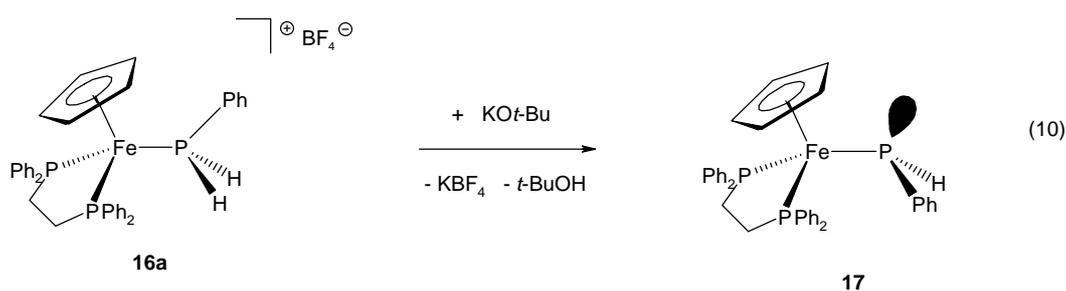


		16						
		a	b	c	d	e	f	g
2		dppe	dppe	DIOP	DIOP	DIOP	CHIRAPHOS	CHIRAPHOS
	R	Ph	Ph	<i>n</i> -Bu	Ph	2-py	Ph	Mes
		H	Me	H	H	H	H	H

Die Reversibilität des Ligandaustausches nach Gl. (9) zeigt sich an der Rückbildung der Acetonitrilkomplexe **15a-d** beim Lösen von **16a-g** in Acetonitril. Die hieraus ableitbare schwache Koordination des *primär*-Phosphans schafft aussichtsreiche Bedingungen bezüglich einer Ablösung des P-organischen Produktes vom Metall.

Die pyridyl-substituierte Verbindung **16e** liegt in Lösung ausschließlich als *primär*-Phosphankomplex vor, ein dynamisches Tautomerengleichgewicht wie im Falle des Biscarbonylvertreterers **10/10'** wird nicht beobachtet.

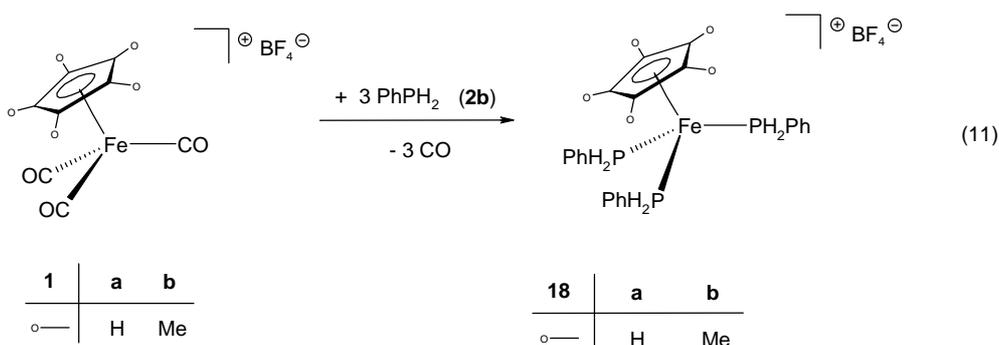
Eine Deprotonierung des Phenylphosphankomplexes **16a** gelingt im Gegensatz zu **3c,10** nur mit KO*t*-Bu [Gl. (10)]. Die dppe-substituierte Phosphanido-Spezies **17** fällt als violettes, extrem luftempfindliches Pulver an und kann unter Schutzgasatmosphäre in Festsubstanz über mehrere Monate hinweg gelagert werden.



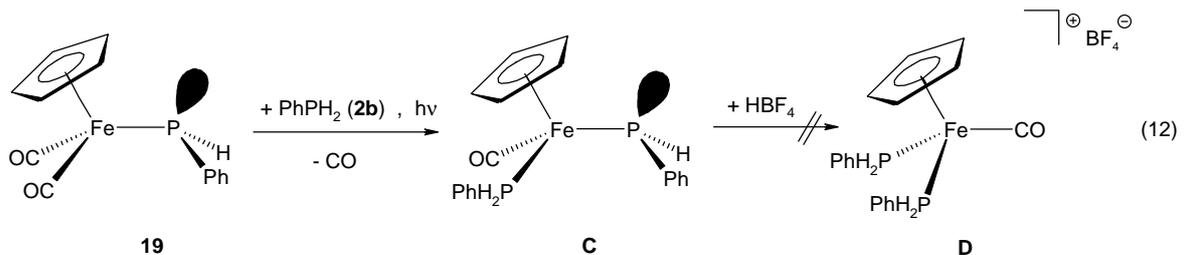
Wird der DIOP-substituierte Phenylphosphankomplex **16d** auf die gleiche Weise umgesetzt, so findet überwiegend Zersetzung unter Bildung des freien DIOP-Liganden und verschiedenen C₅H₅-Fe-Verbindungen unbekannter Struktur statt.

2. Bis-(*primär*-Phosphan)-Eisenkomplexe [C₅H₅(L)Fe(PRH₂)₂]BF₄ (R = *t*-Bu, Ph, Mes, L = MeCN, EtNC, *t*-BuNC, PH₂Ph PPh₃)

Bis-*primär*/sekundär-Phosphan-Eisenkomplexe spielen eine Rolle in der metallassistierten Synthese von Chelatphosphankomplexen, wie das Beispiel der stereoselektiven Reaktion von [C₅H₅(OC)Fe(PHPh₂)₂]BF₄ mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu [C₅H₅(OC)Fe-P(Ph)₂CH(CO₂Me)CH(CO₂Me)P(Ph)₂]BF₄ zeigt^[5]. Die analogen Bis-*primär*-Phosphankomplexe sollten sich in gleicher Weise zur Synthese von Chelatphosphanen am Metall eignen, die vier stereogenen Zentren und reaktive P-H-Funktionen aufweisen. Während der Bis(*sekundär*-Phosphan)-Komplex [C₅H₅(OC)Fe(PHPh₂)₂]BF₄ leicht durch thermischen CO/Ph₂PH-Austausch erhältlich ist, versagt diese Methode beim Einsatz von *primären* Phosphanen. So reagiert **1a** mit einem dreifachen Überschuß an PhPH₂ (**2b**) in siedendem Acetonitril nur zum einfach substituierten *primär*-Phosphankomplex [C₅H₅(OC)₂Fe(PhPH₂)]BF₄. Bei photochemischer Aktivierung in Dichlormethan liefern die Eisenkomplexe **1a,b** mit **2b** die Tris(*primär*-Phosphan)-Komplexe **18a,b** [Gl. (11)]. Die Bildung der Bis-(*primär*-Phosphan)-Komplexe [C₅R₅(OC)Fe(PH₂Ph)₂]BF₄ ist selbst bei exakter Einhaltung der 1:2-Stöchiometrie nicht realisierbar.

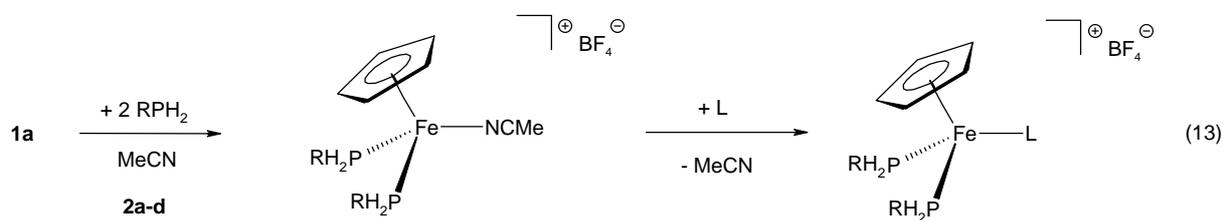


Einen Zugang zum Bis-(phenylphosphan)komplex $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})\text{Fe}(\text{PH}_2\text{Ph})_2]\text{BF}_4$ (**D**) eröffnet sich ausgehend vom Ferriophosphan **19**, für das CO/PhPH₂-Austausch erwartet wird^[1] [Gl. (12)]. Protonierung des dabei erwarteten Substitutionsprodukts **C** würde gewünschtes **D** liefern. Eine zu Gl. (12) entsprechende Reaktionssequenz ist im Falle von PMe_3 als Donor bereits realisiert^[8].



Die Umsetzung von **19** mit **2b** in Benzol führt nur unter UV-Bestrahlung zu einer Reaktion. Versetzen der Reaktionslösung mit etherischer HBF_4 -Lösung liefert ein Gemisch verschiedener kationischer Phosphor-Eisenverbindungen von bislang noch unbekannter Struktur.

Erfolgreicher verläuft die Photoreaktion von **1a** mit 2 Äquivalenten *primär*-Phosphan in Acetonitril, die zunächst die Acetonitrilkomplexe **20a-d** liefert. Eine weitere Abwandlung von **20a-d** erreicht man durch die Umsetzung mit Triphenylphosphan, *tert*-Butyl- oder Ethylisonitril in Dichlormethan bei Raumtemperatur erreicht [Gl. (13)]. Einleiten von Kohlenmonoxid in eine Dichlormethan-Lösung von **20b** führt dagegen nicht zur Substitution des Acetonitrilliganden.



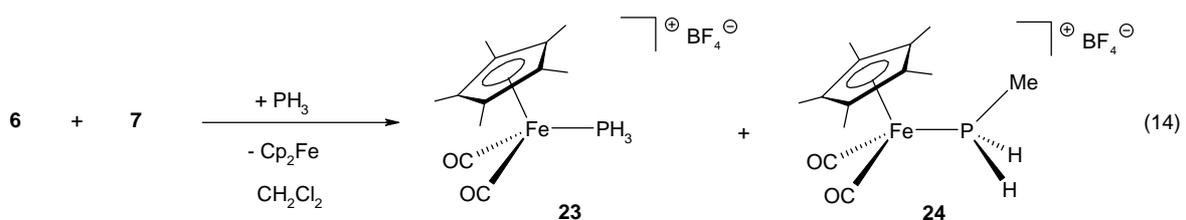
20	a	b	c	d	21	a	b	c	d	e	f	g
R	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	Mes	R	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	Ph	Mes	Mes
					L	EtNC	<i>t</i> -BuNC	EtNC	<i>t</i> -BuNC	PPh ₃	EtNC	<i>t</i> -BuNC

Nach einer Reaktionszeit von 48 h können die kationischen Bis-(*primär*-Phosphan)-Isonitril- bzw. -Triphenylphosphan-Komplexe **21a-g** in sehr guten Ausbeuten erhalten

werden. **21a-d** fallen als violette, **21e-g** als gelb-orange Pulver an, die gute Löslichkeit in Dichlormethan bzw. Acetonitril aufweisen und kurzzeitig an Luft handhabbar sind. Allerdings beobachtet man bei **21a-g** in Acetonitril bei Raumtemperatur eine langsame Rückbildung von **20a-d**, die bei -24 °C weitgehend unterbleibt. Die Reaktion von **20c** mit PMe₃ ergibt ein Gemisch von Mono-, Bis- und Tris-(trimethylphosphan)-Eisenkomplexen {C₅H₅[*p*-F-C₆H₄(H)₂P]_nFe(PMe₃)_{3-n}}BF₄ (n = 0-2), sowie weitere Produkte unbekannter Struktur.

3. Versuche zur Darstellung von [C₅Me₅(OC)₂Fe(PH₃)]BF₄

Im Hinblick auf die geplanten Hydrophosphinierungsreaktionen erscheint es interessant, den PH₃-Komplex [C₅Me₅(OC)₂Fe(PH₃)]BF₄ darzustellen, der die schrittweise Durchführung von drei unterschiedlichen Hydrophosphinierungsschritten verspricht. Der Einsatz von PH₃ bei der Synthese sollte sich durch Koordination von PCl₃ bzw. P(OMe)₃ und anschließende Hydrierung der hierbei erwarteten Komplexe vermeiden lassen. Während der Trimethylphosphitkomplex {C₅Me₅(OC)₂Fe[P(OMe)₃]}BF₄ (**22**) über die oxidative Spaltung von [C₅Me₅(OC)₂Fe]₂ (**6**) mit [(C₅H₅)₂Fe]BF₄ (**7**) in Gegenwart von Trimethylphosphit erhältlich ist, entstehen bei der analogen Reaktion mit PCl₃ lediglich Zersetzungsprodukte. Der Versuch einer nachfolgenden heterogenen Hydrierung von **22** mit LiAlH₄ in THF bleibt selbst in der Siedehitze ohne Erfolg. Bei der direkten Reaktion von **6** und **7** mit PH₃ in Dichlormethan wird zwar die Bildung des PH₃-Komplexes **23** beobachtet, allerdings zusammen mit dem Methylphosphan-komplex **24** (70:30) [Gl. (14)].



Das Gemisch aus **23** und **24** fällt in Form eines hellgelben Pulvers an, das sich unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur problemlos lagern lässt. Als Erklärung

für die Bildung von **24** bietet sich die Reaktion von PH_3 mit Dichlormethan zu $\text{H}_2\text{PCH}_2\text{Cl}$ an, das durch PH_3 einem Cl/H-Austausch zu Methylphosphan und anschließender Koordination an das kationische Komplexfragment unterliegt. Die Verwendung von Methanol, Nitrobenzol oder *o*-Dichlorbenzol als Reaktionsmedium unterbindet diese Nebenreaktion, fördert aber neben **23** die Bildung zahlreicher strukturell nicht aufgeklärter Nebenprodukte.

III. Spektroskopische Befunde

$\{C_5R_5(OC)_2Fe[P(H)_2R]\}BF_4$ ($R = H, Me; R' = Me, n-Bu, t-Bu, Ph, o-Tol, Mes, p-F-C_6H_4, 2-py, [H-2-py]BF_4$) (**3a-g, 5, 8, 10, 24**), $[C_5Me_5(OC)_2Fe(PR_3)]BF_4$ ($R = H, OMe$) (**22, 23**), $\{[C_5H_5(OC)_2Fe]_2P(H)2-py\}BF_4$ (**10**)

Zusammensetzung und Konstitution der Phosphan-Eisenkomplexe **3a-g, 8, 10, 22, 23** folgt aus den spektroskopischen Daten. Alle NMR-Resonanzen zeigen die geforderten Intensitäten (1H -NMR) und liegen im erwarteten Verschiebungsbereich.

Das charakteristischste 1H -NMR-spektroskopische Merkmal der *primär*-Phosphan-Eisenkomplexe **3a-g, 5, 8, 10** und **23** ist die Resonanz des P-H-Wasserstoffs, der im Bereich von 6.17 – 4.26 ppm als Dublettresonanz mit der charakteristisch großen $^1J(PH)$ -Kopplung von 407.9 bis 358.9 Hz auftritt. Bei **3g** wird in $[D_6]$ -Aceton ein langsamer H/D-Austausch für die P-H-Protonen beobachtet. Im Falle der *n*-Butyl-Verbindung **3f** treten noch zwei zusätzliche $^3J(HPCH)$ -Kopplungen von 7.5 und 6.3 Hz zu den magnetisch nicht äquivalenten Methylenprotonen auf. Die P-H-Funktion des *sekundär*-Phosphankomplexes **5** tritt als dq-Signal bei 5.82 ppm mit einer $^1J(PH)$ - und einer $^3J(HPCH)$ -Kopplungskonstante von 384.1 bzw. 6.2 Hz auf. Die P-H-Protonen des PH_3 -Komplexes **23** lassen sich als Dublettsignal bei 4.26 ppm mit einer $^1J(PH)$ -Kopplungskonstante von 383.3 Hz beobachten. Ein weiteres Charakteristikum stellt die Resonanz der C_5Me_5 -Protonen dar, die zwischen 1.97 und 1.80 ppm auftritt und sofern auflösbar bei den Aryl- bzw. Butylphosphankomplexen eine $^4J(PFeCCH)$ -Kopplung von 1.3-3.1 Hz aufweist. Der Cyclopentadienylvertreter **3e** liefert für die C_5H_5 -Protonen ein Dublettsignal bei 5.42 ppm mit einer $^3J(PFeCH)$ -Kopplungskonstanten von 2.2 Hz. Die Signale der Protonen der Arylsubstituenten von **3b, e, g** treten als Multiplettsignale im erwarteten Bereich auf. Bei **3d** treten die Signale der verschiedenen Protonen isoliert auf, wobei für H-2 ein ddd-Signal [$^3J(HCCH) = 8.4$ Hz, $^3J(PCCH) = 5.5$ Hz, $^4J(FCCCH) = 5.3$ Hz] und für H-3 ein dd-Signal [$^3J(HCCH) = 8.4$ Hz, $^3J(FCCH) = 8.4$ Hz] beobachtet wird. Die Arylprotonen des Mesitylsubstituenten von **3c** treten als Singulettsignal bei 6.91 ppm in Resonanz. Das N-H-Proton der dikationischen Verbindung **11** lässt sich aufgrund schneller Protonenaustauschprozesse in CD_3CN nicht beobachten. Der Trimethylphosphitkomplex **22** zeigt für die P-gebundenen Methoxygruppen ein Signal

bei 3.80 ppm, welches mit einer ${}^3J(\text{POCH})$ -Kopplung von 11.7 Hz zu einem Dublett aufspaltet. Die Protonen der *tertiär*-Butylgruppe von **3a** erscheinen als Dublettsignal bei 1.32 ppm [${}^3J(\text{PCCH}) = 18.0$ Hz], während die Methylenprotonen des *n*-Butylsubstituenten von **3f** bei 1.95 - 1.78 ppm und 1.68 - 1.54 ppm als Multipllett bzw. bei 1.43 ppm als Sextett [${}^3J(\text{HCCH}) = 7.1$ Hz] auftreten. Für die endständige Methylgruppe von **3f** wird entsprechend ein Triplettsignal bei 0.91 ppm mit gleicher Kopplungskonstante beobachtet. Beim *sekundär*-Phosphanliganden von **5** erscheint die Methylgruppe als dd-Signal bei 1.83 ppm [${}^2J(\text{PCH}) = 12.4$ Hz, ${}^3J(\text{HPCH}) = 6.2$ Hz].

In den ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **3a-g**, **11**, **23**, **24** sind die magnetisch äquivalenten Kohlenstoffatome der Carbonylliganden bei charakteristischen Tieffeldbereich von 211.75 – 209.05 ppm als Dublettsignale mit ${}^2J(\text{PFeC})$ -Kopplungen von 21.7 bis 19.0 Hz zu beobachten. Eine Ausnahme stellt der 2-Pyridylphosphankomplex **10** dar, dessen Carbonyl-Kohlenstoffatome aufgrund dynamischer Prozesse als breites Singulett bei 210.05 ppm auftreten. Die Carbonylkohlenstoffatome des Trimethylphosphitkomplexes **22** zeigen eine ungewöhnlich große ${}^2J(\text{PFeC})$ -Kopplungskonstante von 36.5 Hz, was auf die im Vergleich zu den Verbindungen **3a-g** veränderte elektronische Situation am Phosphoratom zurückgeführt werden kann. Für den *sekundär*-Phosphankomplex **5** liefern die diastereotopen Carbonylliganden zwei Dublettsignale bei 212.50 bzw. 212.24 ppm mit ${}^2J(\text{PFeC})$ -Kopplungskonstanten von 21.4 und 22.1 Hz. Die Signale der Kohlenstoffatome der Aryl- bzw. des *t*-Butylsubstituenten von **3a-c,g**, **5** sind sowohl in der chemischen Verschiebung als auch in der Größe der Kopplungskonstanten mit den bereits bekannten Cyclopentadienylvertretern vergleichbar, weshalb an dieser Stelle auf eine detaillierte Diskussion verzichtet wird. Der *n*-Butylsubstituent von **3f** liefert 3 Dublettsignale bei 20.91 [${}^1J(\text{PC}) = 33.4$ Hz], 32.57 [${}^2J(\text{PCC}) = 8.2$ Hz] und 23.97 ppm [${}^3J(\text{PCCC}) = 11.8$ Hz], sowie ein Singulettsignal für die endständige Methylgruppe bei 13.72 ppm. Die *p*-F-C₆H₄-Substituenten von **3d,e** zeigen typische dd-Signale, die anhand von **3d** diskutiert werden. Das Phosphor-gebundene Kohlenstoffatom C-1 tritt bei 118.23 ppm in Resonanz, wobei die ${}^1J(\text{PC})$ -Kopplung 58.1 Hz und die ${}^4J(\text{FCCCC})$ -Kopplung 3.3 Hz beträgt. C-2 wird dem dd-Signal bei 135.20 ppm zugeordnet [${}^3J(\text{FCCC}) = 12.0$ Hz, ${}^2J(\text{PCC}) = 8.9$ Hz] und C-3 bei 116.76 ppm zeigt das gleiche Aufspaltungsmuster [${}^2J(\text{FCC}) = 21.9$ Hz, ${}^3J(\text{PCCC}) = 12.6$ Hz]. Das Fluor-gebundene Kohlenstoffatom bei 164.71 ppm zeigt eine charakteristisch große ${}^1J(\text{FC})$ -Kopplung von 250.5 Hz, wobei

die zusätzlich zu beobachtende $^4J(\text{PCCCC})$ -Kopplung mit 2.9 Hz im üblichen Rahmen liegt. Die Aryl-Kohlenstoffatome des 2-Pyridyl-Substituenten von **10** und **11** unterscheiden sich teilweise signifikant in ihren chemischen Verschiebungen, entsprechend dem Vorliegen eines P-gebundenen Pyridyl- bzw. Pyridiniumsubstituenten. Auch sind aufgrund des angesprochenen Protonentransfers zwischen Phosphor und Stickstoff nur breite Singulettsignale für **10/10'** bei 156.68 (C-6), 148.33 (C-2), 137.76 (C-4), 130.52 (C-3) und 126.50 (C-5) ppm zu beobachten. Im Falle der dikationischen Verbindung **11** liegen für C-2, C-3 C-4 und C-6 diskrete Dublettsignale vor, die bei 147.25, 134.06, 146.36 und 148.62 ppm mit Kopplungskonstanten von $^1J(\text{PC}) = 43.1$ Hz, $^2J(\text{PCC}) = 12.4$ Hz, $^3J(\text{PCCC}) = 2.6$ Hz und $^3J(\text{PCNC}) = 7.9$ Hz auftreten. C-5 tritt bei 130.50 ppm als Singulettsignal in Resonanz. Die Methylgruppen des sekundär-Phosphankomplexes **5** bzw. des primär-Phosphankomplexes **24** erscheinen als Dublettsignale bei 13.72 [$^1J(\text{PC}) = 34.2$ Hz] (**5**) und 3.67 ppm [$^1J(\text{PC}) = 36.5$ Hz] (**24**). Entsprechend treten die Kohlenstoffatome der Methoxygruppen des Trimethylphosphitkomplexes **22** als Dublettsignale bei 55.75 ppm mit einer $^2J(\text{POC})$ -Kopplung von 8.3 Hz in Resonanz.

Für die tertiären Ringkohlenstoffatome der C_5Me_5 -Vertreter werden Singulettsignale in einem Bereich von 100.88 - 98.78 ppm beobachtet, während die Kohlenstoffatome der Methylgruppen des C_5Me_5 -Liganden, sofern aufgelöst, als Dublettsignale im Bereich von 9.78 - 8.20 ppm mit $^3J(\text{PFeCC})$ Kopplungen von bis zu 2.1 Hz erscheinen. Der C_5H_5 -Ligand in **3e** tritt als Singulettsignal bei 88.59 ppm auf.

Die $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aller Verbindungen liefern erwartungsgemäß Singulettsignale. Die primär-Phosphankomplexe **3b-e**, **g**, **11**, die eine P-gebundene Aryleinheit aufweisen sind durch eine deutliche Hochfeldverschiebung ihrer ^{31}P -NMR-Resonanz charakterisiert [-13.76 (**3b**); -25.40 (**3g**); -41.40 (**3c**); -14.70 (**3e**), -29.80 (**3f**) bzw. -10.46 (**10**) ppm], während der Wert für die P-alkylierten Verbindungen **3a,f** eine deutliche Abweichung zeigt, was die Sonderstellung des *t*-Butyl-Substituenten hervorhebt [25.71 (**3a**) bzw. -18.58 ppm (**3f**)]. Die ^{31}P -Resonanz des Methylphosphankomplexes **24** erscheint bei -35.91 ppm, die des PH_3 -Komplexes **23** mit extremer Hochfeldverschiebung bei -92.52 ppm. Der Trimethylphosphitkomplex **22** zeigt hingegen eine Tieffeldverschiebung von 160.61 ppm. Überraschenderweise findet sich in CD_3CN für **10** und **11** eine nahezu identische Verschiebung bei -10.46 bzw.

-12.74 ppm. Im Festkörperspektrum zeigt **10** ein Signal im für Phosphanidoverbindungen typischen Hochfeldbereich [-61.30 ppm].

Die **IR-Lösungsspektren** von **3a-g**, **8**, **10**, **22**, **23** zeigen die für ein $C_5R_5(OC)_2Fe$ -Fragment typischen $\nu(CO)$ -Banden im Bereich von 2055 bis 2031 cm^{-1} bzw. 2012 bis 1991 cm^{-1} , die gegenüber dem Ausgangskomplex $[C_5Me_5(OC)_3Fe]BF_4$ (**1b**) um ca. 70 cm^{-1} niederfrequent verschoben sind. Der Cyclopentadienylvertreter **3e** zeigt aufgrund der vergleichsweise geringeren Elektronendichte am Eisenatom die $\nu(CO)$ -Banden bei 2060 und 2015 cm^{-1} . **10** hingegen zeigt in Lösung drei $\nu(CO)$ -Banden (2035, 1995, 1958 cm^{-1}) von vergleichbarer Intensität, was ein *primär*-Phosphan-Eisen-Komplex/Ferriophosphan-Gleichgewicht anzeigt. Wird **10** als Feststoff in KBr vermessen, so finden sich nur zwei $\nu(CO)$ -Banden bei 1986 und 1951 cm^{-1} , die dem Ferriophosphan-Tautomer **10** zuzuordnen sind.



Die **1H -NMR-Spektren** der Tris-*primär*-Phosphankomplexe **18a,b** zeigen als signifikantes Merkmal das Auftreten von Signalen höherer Ordnung für die P-H-Gruppierungen bei 5.49 (**18a**) und 5.44 ppm (**18b**), wobei die $|^1J(PH) + 2x\ ^3J(PFePH)|$ -Kopplung einen Wert von 353.3 (**18a**) bzw. 358.2 Hz (**18b**) erreicht. Die Signale der C_5H_5 -Protonen von **18a** erscheinen als Quartett bei 4.64 ppm mit einer $^3J(PFeCH)$ -Kopplung von 2.2 Hz, während die Protonen des C_5Me_5 -Liganden von **18b** als Singulettsignal bei 1.51 ppm erscheinen. Die Kohlenstoffatome der Phenylsubstituenten im **^{13}C -NMR-Spektrum** zeigen ebenfalls Signale höherer Ordnung, die einen "inversen Dacheffekt" aufweisen und bei den erwarteten chemischen Verschiebungen auftreten. Für den Cyclopentadienylliganden von **18a** beobachtet man ein Quartettsignal bei 81.38 ppm mit einer $^2J(PFeC)$ -Kopplung von 1.1 Hz.

Die **^{31}P -NMR-Resonanzen** liegen im erwarteten Bereich bei -8.45 (**18a**) bzw. 2.91 (**18b**) ppm und unterscheiden sich aufgrund des unterschiedlichen Cyclopentadienylsubstituenten um ca. 10 ppm.

$\{C_5H_5[R(H)_2P]_2Fe(L)\}BF_4$ ($R = t\text{-Bu}, Ph, p\text{-F-C}_6\text{H}_4, Mes; L = MeCN, EtNC, t\text{-BuNC}, PPh_3$) (**20a-d, 21a-g**)

Auch bei den Bis(*primär*-Phosphan)-Eisenkomplexen **20a-d, 21a-g** liefern die P-H-Protonen in den **1H -NMR-Spektren** Signale höherer Ordnung und treten in Form von zwei Paaren von Dublettsignalen auf, die aufgrund magnetisch inäquivalenter Protonenpaare zwischen 6.17 und 4.29 ppm erscheinen. Die $|^1J(PH) + ^3J(PFePH)|$ -Kopplungen erreichen Werte von 331.8 bis 366.9 Hz und ähneln damit den Werten von *primär*-Phosphankomplexen. Die Protonen des C_5H_5 -Liganden erscheinen als Triplettsignale zwischen 4.73 und 4.16 ppm, wobei die Werte der $^3J(PFeCH)$ -Kopplungen zwischen 2.0 und 2.4 Hz liegen. Die Lage der Signale der Phosphorsubstituenten und deren Aufspaltungsmuster unterscheiden sich kaum von denen der *primär*-Phosphankomplexe **3a-g**, sodass eine Diskussion entfallen kann. Im Falle von **20c** gelang es jedoch, die vollständig aufgelösten Signale der Aryl-Protonen des $p\text{-F-C}_6\text{H}_4$ -Substituenten zu erhalten, wobei H-2 bei 7.60 ppm als ddd-Signal mit einer $^3J(PCCH)$ -Kopplung von 11.1 Hz, einer $^3J(HCCH)$ -Kopplung von 8.5 Hz und einer $^4J(FCCCH)$ -Kopplung von 5.6 Hz auftritt. H-3 ist bei 7.21 ppm als Triplettsignal mit einer $^3J(HCCH)$ - bzw. $^3J(FCCH)$ -Kopplung von jeweils 8.5 Hz zu beobachten. Die Methylgruppe der Acetonitrilkomplexe **20a-d** erscheint als Singulettsignal zwischen 2.02 und 1.87 ppm, ebenfalls ist die *t*-Bu-Gruppe der *tert.*-Butylisonitrilkomplexe **21b, d, g** als Singulettsignal zwischen 1.42 und 1.18 ppm zu beobachten. Die Methylengruppe der Ethylisonitrilkomplexe **21a, c, f** tritt als Quartettsignal zwischen 3.67 und 3.49 ppm in Resonanz, wobei sich typische $^3J(HCCH)$ -Kopplungen von 7.1 Hz finden und für **21f** eine zusätzliche Triplettaufspaltung mit einer $^5J(PFeCNCH)$ -Kopplung von 1.7 Hz beobachtet wird.

In den **^{13}C -NMR-Spektren** treten für sämtliche Verbindungen virtuelle Triplettsignale für die Kohlenstoffatome der Phosphorsubstituenten auf, wobei der Abstand der äußeren Linien der Summe der Kopplungskonstanten zu den verschiedenen Phosphoratomen entspricht. So ist beispielsweise für das tertiäre Kohlenstoffatom der *tert.*-Butylgruppe von **20a** bei 31.87 ppm ein virtuelles Triplettsignal zu beobachten, bei dem sich die Summe der Kopplungskonstanten aus $|^1J(PC) + ^3J(PFePC)|$ zu 14.5 Hz addiert. Ebenso erscheint bei 30.27 ppm ein vt-Signal mit $|^2J(PCC) + ^4J(PFePCC)|$ von 1.7 Hz, das den Methylgruppen des *tert.*-Butylsubstituenten zuge-

ordnet werden kann. Auch für die aromatischen Phosphorsubstituenten ergibt sich das aus einem ABX-Spinsystem resultierende Aufspaltungsmuster, welches anhand von **20b** beispielhaft diskutiert wird. Für die *ortho*-Kohlenstoffatome findet man bei 133.30 ppm ein virtuelles Triplettssignal, welches als Abstand der äußeren Linien [${}^2J(\text{PCC}) + {}^4J(\text{PFePCC})$] 4.5 Hz zeigt. Sogar das *para*-Kohlenstoffatom bei 131.07 ppm zeigt diesen Effekt mit einer $|{}^4J(\text{PCCCC}) + {}^6J(\text{PFePCCCC})|$ -Kopplungskonstante von 1.4 Hz. Ebenso lassen sich die *meta*- ($\delta = 129.73$ ppm) und die *ipso*-Kohlenstoffatome ($\delta = 126.57$ ppm) als vt-Signale beobachten [$|{}^3J(\text{PCCC}) + {}^5J(\text{PFePCCC})| = 5.2$ Hz(*m*-C), $|{}^1J(\text{PC}) + {}^3J(\text{PFePC})| = 23.8$ Hz(*i*-C)]. Bei **20c** kommt noch zusätzlich die Aufspaltung der Signale der aromatischen Kohlenstoffatome zu Dubletts von virtuellen Triplets durch Kopplung mit dem Fluoratom hinzu [${}^1J(\text{FC}) = 248.5$ Hz, ${}^2J(\text{FCC}) = 21.7$ Hz, ${}^3J(\text{FCCC}) = 8.7$ Hz, ${}^4J(\text{FCCCC}) = 3.5$ Hz]. Ähnliche Aufspaltungsmuster für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Kohlenstoffatome ergeben sich für den Triphenylphosphankomplex **21e**. Das zusätzliche Phosphoratom scheint für diese Kohlenstoffatome keine Rolle zu spielen, wohl aber für das *ipso*-Kohlenstoffatom, das als virtuelles Triplett von Dubletts bei 128.00 ppm auftritt und eine [${}^1J(\text{PC}) + {}^3J(\text{PFePC}) = 25.5$ Hz] bzw. ${}^3J(\text{PFePC})$ -Kopplung von 2.7 Hz aufweist. In ähnlicher Weise sind die *ipso*-Kohlenstoffatome des Triphenylphosphanliganden beeinflusst, die als dt-Signal bei 134.34 ppm mit Kopplungskonstanten von ${}^1J(\text{PC}) = 42.4$ Hz und ${}^3J(\text{PFePC}) = 1.7$ Hz erscheinen. Die beiden *primären* Phosphanliganden haben auch keinen weiteren Einfluß auf das Aufspaltungsmuster der *ortho*-, *meta* und *para*-Kohlenstoffatome des Triphenylphosphanliganden. Bei den Acetonitrilkomplexen **20a-d** tritt der Nitrilkohlenstoff als breites Singulettssignal zwischen 136.10 und 133.89 ppm in Resonanz. Der Isonitrilkohlenstoff von **21a-d, f, g** erscheint ebenfalls als breites Singulettssignal zwischen 162.83 und 159.66 ppm. Die Ethylisonitrilkomplexe **21a, c, f** zeigen die Kohlenstoffatome der Ethylgruppe erwartungsgemäß in den Bereichen um 42 ppm (CH_2) bzw. 16 ppm (CH_3). Ebenfalls zwei Singulettssignale erhält man für die *tert*-Butylgruppen in den *t*-Butylisonitrilkomplexen **21b, d, g**, die ein verbreitertes Signal um 59 ppm für das tertiäre Kohlenstoffatom bzw. ein scharfes Singulett bei ca. 31 ppm für die Methylgruppen zeigen. Die Signale der C_5H_5 -Kohlenstoffatome erscheinen für **20a-d** als Triplettssignale zwischen 79.08 und 77.53 ppm mit einer ${}^2J(\text{PFeC})$ -Kopplung von 1.4 bis 1.7 Hz. Eine leichte Tieffeldver-

schiebung zu 80.93 bis 82.36 ppm findet sich beim Übergang zu den Isonitrilkomplexen **21a-d, f, g**, wobei auch der Wert der $^2J(\text{PFeC})$ -Kopplung auf 1.0 bis 1.1 Hz fällt. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Acetonitrilkomplexe **20a-d** enthalten Singuettsignale, die sich in der chemischen Verschiebung kaum von denen der bekannten *primär*-Phosphankomplexe $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[\text{P}(\text{H})_2\text{R}]\}\text{BF}_4$ ($\text{R} = t\text{-Bu, Ph, Mes, } p\text{-F-C}_6\text{H}_4$) unterscheiden [27.25 (**20a**), -12.52 (**20b**), -13.73 (**20c**), -36.56 ppm (**20d**)]. Auch beim Übergang zu den Isonitrilkomplexen **21a-d, f, g** weichen die chemischen Verschiebungen nur minimal von denen von **20a-d** ab [31.18 (**21a**), 31.58 (**21b**), -10.60 (**21c**), -9.88 (**21d**), -39.12 (**21f**), -37.81 (**21g**)]. **21e** zeigt für den Ph_3P -Liganden ein Triplett-signal bei 70.39 ppm und für die *primär*-Phosphanliganden ein Dublettsignal bei 5.97 ppm, wobei in beiden Fällen die $^2J(\text{PFeP})$ -Kopplungskonstante 58.3 Hz beträgt.

$[\text{C}_5\text{R}_5(\text{P}_{[2]})\text{Fe}(\text{NCMe})]\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{H, Me, P}_{[2]} = \text{dppe, DIOP, CHIRAPHOS}$) (**15a-d**)

Im ^1H -NMR-Spektrum der Acetonitril-Komplexe **15a-d** findet sich die C_5H_5 - bzw. C_5Me_5 -Resonanz bei relativ hohem Feld um 4.34 - 3.90 ppm (**15a, c, d**) als Singulett bzw. 1.28 ppm (**15b**) als Triplett mit $^2J(\text{PFeC})$ -Kopplungen von 1.4 bis 1.7 Hz. Die Protonen der P-gebundenen Methylengruppen von **15a-c** erscheinen als komplexe Multipletts bei 3.20 bis 2.17 ppm, die der diastereotopen Methinprotonen von **15c** im Bereich von 3.46 - 3.05 ppm und die von **15d** im Bereich von 2.24 - 2.07 ppm. Die diastereotopen Methylgruppen des DIOP- bzw. CHIRAPHOS-Liganden unterscheiden sich in ihren chemischen Verschiebungen deutlich voneinander, und können im Fall von **15c** als Singulettssignale bei 1.17 und 1.09 ppm, im Falle von **15d** bei 1.12 bzw. 0.99 ppm als dd-Signale [$^3J(\text{PCCH}) = 11.3$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 6.7$ Hz und $^3J(\text{PCCH}) = 11.3$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 6.1$ Hz] detektiert werden.

Die C_5H_5 -Signale von **15a,c,d** treten im ^{13}C -NMR-Spektrum bei relativ hohem Feld (80.32 – 78.47 ppm) auf. Im Falle von **15c,d** resultiert ein Triplettssignal mit einer $^2J(\text{PFeC})$ -Kopplung von 1.0 Hz. Die quartären Kohlenstoffatome des C_5Me_5 -Liganden in **15b** erscheinen bei 87.90 ppm als Triplettresonanz mit vergleichbarer $^2J(\text{PFeC})$ -Kopplung. Die Signale des Acetonitrilkohlenstoffs liegen zwischen 137.43 und 134.51 ppm, wobei im Falle von **15d** ein Triplettssignal mit einer $^3J(\text{PFeNC})$ -Kopplung von 2.1 Hz beobachtet wird. Für die dppe-Komplexe **15a, b** ergeben die Phenylsubstituenten Multiplettsignale im Bereich von 136.48 – 128.52 ppm. Für die chiralen Chelatphosphan-Komplexe **15c,d** finden sich für die 4 Phenylgruppen je-

weils ein getrennter Signalsatz. So treten in einigen Fällen die *ipso*-Kohlenstoffatome als dd-Signale zwischen 142.23 und 130.48 ppm auf, wobei die $^1J(\text{PC})$ -Kopplung zwischen 43.8 und 30.0 Hz, ebenso wie die $^3J(\text{PFePC})$ -Kopplung, zwischen 5.0 und 0.7 Hz variiert. Die *ortho*-, *meta*- und *para*-Kohlenstoffatome treten durchweg als Dublettsignale auf, die im bekannten Bereich von metallkoordinierten, P-Phenyleinheiten liegen. In den dppe-Komplexen **15a**, **b** werden für die Brücken-Kohlenstoffatome bei 27.15 (**15a**) bzw. 28.56 ppm (**15b**) virtuelle Triplettsignale beobachtet, deren $|^1J(\text{PC}) + ^2J(\text{PC})|$ -Kopplung 21.1 bzw. 20.0 Hz beträgt. Für den DIOP-Komplex **15c** finden sich für die diastereotopen P-gebundenen Methylengruppen jeweils Dublettsignale bei 31.65 bzw. 28.45 ppm [$^1J(\text{PC}) = 24.1$ Hz, $^1J(\text{PC}) = 18.6$ Hz], wobei das tieffeldverschobene Signal eine zusätzliche $^3J(\text{PFePC})$ -Kopplung von 4.5 Hz zeigt. Entsprechend erscheinen die Methin-Protonen des DIOP-Liganden bei 78.68 ppm als dd-Signal [$^2J(\text{PCC}) = 8.6$ Hz, $^3J(\text{PCCC}) = 2.0$ Hz], und bei 75.39 ppm als Dublettsignal [$^2J(\text{PCC}) = 12.4$ Hz]. Das an den beiden Sauerstoffatomen gebundene quartäre Kohlenstoffatom erscheint als scharfes Singulett bei 108.79 ppm. Die daran gebundenen diastereotopen Methylgruppen treten bei 26.42 und 26.22 ppm in Resonanz. Für die Brückenatome in **15d** werden dd-Signale bei 43.13 und 36.49 ppm beobachtet, mit Kopplungskonstanten von $^1J(\text{PC}) = 26.6$, 27.6 Hz und $^2J(\text{PCC}) = 18.0$, 15.2 Hz. Die Kohlenstoffatome der ebenfalls diastereotopen Methylgruppen der Brücke treten bei 15.63 bzw. 14.35 ppm als dd-Signale in Resonanz [$^2J(\text{PCC}) = 15.7$ / 16.7 Hz und $^3J(\text{PCCC}) = 5.7$ Hz].

Die Phosphoratome von **15a**, **b** ergeben im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett-Signal bei 97.31 bzw. 89.70 ppm. Demgegenüber liefern die diastereotopen Phosphoratome der chiralen DIOP- und CHIRAPHOS-Chelatliganden in **15c,d** ein AB-System in Form von zwei Dublett-Signalen bei 54.41 bzw. 52.75 ppm [$^2J(\text{PFeP}) = 48.6$ Hz] (**15c**) und 102.75 bzw. 94.73 ppm [$^2J(\text{PFeP}) = 48.6$ Hz] (**15d**).

$[\text{C}_5\text{R}_5(\text{P}_{[2]})\text{Fe}[\text{P}(\text{H})_2\text{R}']\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}' = n\text{-Bu}, \text{Ph}, \text{Mes}, 2\text{-py}$; $\text{P}_{[2]} = \text{dppe}, \text{DIOP}, \text{CHIRAPHOS}$) (**16a-g**)

Da sich die ^1H -NMR-Spektren im Wesentlichen nur durch die Signale des primär-Phosphanliganden von denen von **15a-d** unterscheiden, werden an dieser Stelle nur die signifikanten Unterschiede diskutiert. Der P-H-Wasserstoff von **16a** tritt als dt-

Signal bei 4.79 ppm mit einer $^1J(\text{PH})$ -Kopplung von 346.3 Hz, sowie einer $^3J(\text{PFePH})$ -Kopplung von 5.4 Hz auf. Beim C_5Me_5 -Vertreter **16b** erscheint dieses Signal bei 5.38 ppm als Dublett von Multipletts mit einer $^1J(\text{PH})$ -Kopplung von 341.5 Hz, wobei die $^3J(\text{PFePH})$ -Wechselwirkung als Signal höherer Ordnung mit einem "inversen Dacheffekt" erscheint. Die beiden diastereotopen Wasserstoffe am Phosphor der chiralen Chelatphosphankomplexe **16c-g** weisen deutlich unterschiedliche Verschiebungswerte ($\Delta\delta = 0.50$ ppm) und $^1J(\text{PH})$ -Kopplungen ($\Delta J = 40.9$ Hz) auf. Weiterhin lassen sich teilweise für **16a-g** verschiedene $^3J(\text{PFePH})$ -Kopplungen beobachten, deren Werte von 13.3 Hz (**16g**) bis 2.8 Hz (**16e**) variieren. Bei **16e-g** lassen sich auch geminale $^2J(\text{HPH})$ -Kopplungen mit Werten von 5.3 bis 6.4 Hz beobachten. Die Protonen des C_5Me_5 -Liganden von **16b** erscheinen bei 1.36 ppm als Dublettsignal mit einer $^4J(\text{PFeCCH})$ -Kopplung von 1.1 Hz. Für **16c-e** treten die C_5H_5 -Signale als Quartettsignal bei 4.31 - 4.17 ppm auf, wobei die $^3J(\text{PFeCH})$ -Kopplung zwischen 1.5 und 1.9 Hz variiert. Für **16a, f, g** erscheint der Cyclopentadienylligand als dt-Signal bei 4.49 bis 4.11 ppm. In jedem Fall ist die $^3J(\text{PFeCH})$ -Kopplung zu dem *primären* Phosphanliganden größer (2.6 bzw. 2.2 Hz) als die $^3J(\text{PFeCH})$ -Kopplung zu den Chelat-Phosphoratomen (1.5 bis 1.3 Hz).

Ebenso lassen sich in den ^{13}C -NMR-Spektren im Vergleich zu **15a-d** keine signifikanten Änderungen der Signallagen und Aufspaltungsmuster für die Chelatphosphanliganden erkennen, mit der Ausnahme, dass das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms der Phenylsubstituenten noch zusätzlich mit einer $^3J(\text{PFePC})$ -Kopplung von bis zu 4.8 Hz aufspaltet. Auch die Signale der Brückenkohlenstoffatome erfahren eine zusätzliche Aufspaltung durch eine $^3J(\text{PFePC})$ -Kopplung von ähnlicher Größenordnung. Ähnliches gilt für die Aufspaltung der Kohlenstoffsignale des *primär*-Phosphanliganden, wo sich $^3J(\text{PFePC})$ -Kopplungen von bis zu 5.1 Hz beobachten lassen. Die restlichen Signale des *primär*-Phosphanliganden bleiben von den Phosphoratomen des Chelatphosphanliganden unbeeinflusst und erscheinen in dem von den Bis-Carbonylkomplexen **3a-g** bekannten Verschiebungsbereich. Die tertiären Kohlenstoffatome des C_5Me_5 -Liganden von **16b** treten bei 90.03 ppm als Singulettresonanz auf, die der Methylgruppen bei 9.95 ppm als Dublettresonanz [$^4J(\text{PFeCCH}) = 1.7$ Hz]. Der Cyclopentadienylligand von **16c,d,g** erscheint als Singulettsignal zwischen 81.73 und 81.34 ppm, bei **16e, f** ist das entsprechende Signal durch eine $^2J(\text{PFeC})$ -Kopplung mit 0.7 Hz zum Dublett aufgespalten. Für **16a** jedoch

beobachtet man ein td-Signal bei 81.24 ppm, wobei zwei verschieden große ${}^2J(\text{PFeC})$ -Kopplungskonstanten von 1.0 bzw. 0.8 Hz auftreten.

Für die dppe-Komplexe **16a,b** zeigt das ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Dublettsignale bei 95.74 (**16a**) bzw. 92.83 ppm (**16b**) mit ${}^2J(\text{PFeP})$ -Kopplungen von 55.9 (**16a**) bzw. 45.0 Hz (**16b**). Die Phosphoratome des *primär*-Phosphanliganden erscheinen bei -3.59 (**16a**) bzw. 4.85 (**16b**) ppm als Triplettssignale. Für die DIOP-Komplexe **16c-e** erscheint das Phosphoratom des *primär*-Phosphans als dd-Signal bei -6.17 (**16c**), -7.05 (**16d**) bzw. -3.21 (**16e**) ppm mit jeweils zwei verschiedenen ${}^2J(\text{PFeP})$ -Kopplungen zu den Chelatphosphan-Phosphoratomen zwischen 60.1 und 45.6 Hz. Die diastereotopen Phosphoratome des DIOP-Liganden erscheinen jeweils als dd-Signal im Bereich von 53.46 bis 45.94 ppm mit zwei geminalen ${}^2J(\text{PFeP})$ -Kopplungen, wovon eine aus der Wechselwirkung mit dem *primär*-Phosphanliganden (siehe oben) resultiert, die andere mit einer Größe von 45.9 bis 44.3 Hz durch die Wechselwirkung mit dem zweiten Chelatphosphan-Phosphoratom zustande kommt.

$\{[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{P}(\text{H})2\text{-py}\}\text{BF}_4$ (**9**) und $\{[(\mu^2\text{-PH}(2\text{-py}))][\text{Fe}(\text{CO})\text{C}_5\text{Me}_5]\}_2$ (**13**)

In den ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren finden sich die die Resonanzen der C_5H_5 -Protonen von **9** bei 5.22 ppm als Dublettsignal [${}^3J(\text{PFeCH}) = 1.7$ Hz], die des C_5Me_5 -Liganden von **13** als Singulettssignal bei 1.54 ppm. Die Resonanz der P-H-Protonen von **9** tritt als Dublettsignal bei 5.69 ppm mit einer ${}^1J(\text{PH})$ -Kopplung von 323.4 Hz auf, wobei diese Kopplung um ca. 60 Hz niedriger ausfällt als bei den *primär*-Phosphankomplexen **3a-g**. Die P-H-Protonen von **13** ergeben das typische Aufspaltungsmuster eines AA'XX'-Spinsystems bei 3.81 ppm.

Die Resonanzen der diastereotopen Carbonyl-Kohlenstoffatome von **9** treten in den ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren als Dublettsignale um 212 ppm mit einer ${}^2J(\text{PFeC})$ -Kopplung von ca. 20 Hz auf, wohingegen bei **13** die Carbonylgruppe als Triplett-Resonanz bei 226.24 ppm mit einer ${}^2J(\text{PFeC})$ -Kopplung von 18.3 Hz erscheint. Auch die Kohlenstoffatome C-2, C-3, C-4 und C-6 des Pyridylsubstituenten erscheinen als Triplettssignale im Bereich von 168.71 bis 121.51 ppm und besitzen unterschiedlich große Kopplungskonstanten zum Phosphoratom.

Im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum findet sich die Resonanz des Phosphido-Phosphors von **9** bei -2.09 ppm. Das Dublettsignal im "off resonance"-Spektrums belegt eindeutig das

Vorliegen einer P-H-Einheit. In **9** erscheint die Resonanz des Brücken-Phosphors bei -12.09 ppm, wobei dieses Signal im "off resonance"-Spektrum als Signal höherer Ordnung (AA'XX') mit "inversem Dacheffekt" erscheint.

Die **IR-Lösungsspektren** zeigen für **9** zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2029 bzw. 1996 cm^{-1} , für **13** eine Bande bei 1918 cm^{-1} mit jeweils starker Intensität.

$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-P(H)R}$ ($R = \text{Mes}, 2\text{-py}$) (**8, 12**) und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{dppe})\text{Fe-P(H)Ph}$ (**17**)

Auffällig in den **$^1\text{H-NMR-Spektren}$** von **8, 12, 17** ist die im Vergleich zu den kationischen Vorstufen um 0.51 bis 0.29 ppm zu höherem Feld verschobene Resonanz der C_5H_5 - bzw. C_5Me_5 -Protonen bei 4.20 (**17**) bzw. 1.46 (**8**) / 1.33 ppm (**12**), die in allen Fällen als verbreiterte Singulettsignale zu beobachten sind. Die fluktuierende Struktur von **12** ist am stark verbreiterten Dublettsignal für das P-H-Proton bei 3.58 ppm zu erkennen. Die Ausbildung eines trivalenten Phosphors in **8, 12, 17** dokumentiert sich gegenüber den korrespondierenden *primär*-Phosphankomplexen in der Verringerung der $^1\text{J}(\text{PH})$ -Kopplung auf 186.6 bis 158.6 Hz, was in etwa dem Wert von freien sekundären Organophosphanen entspricht. Der δ -Wert für den P-H-Wasserstoff nimmt um 2.22 bis 1.78 ppm gegenüber dem der kationischen Ausgangsverbindungen ab.

In den **$^{13}\text{C-NMR-Spektren}$** von **8, 12, 17** erscheinen die Carbonyl-Liganden als Dublettsignale bei 219.44 und 216.36 ppm mit $^2\text{J}(\text{PFeC})$ -Kopplungen von 3.8 und 2.4 Hz (**8**), bzw. als stark verbreitertes Singulettsignal bei 217.17 ppm (**12**), was wiederum einen Beleg für die trivalente Natur des Phosphoratoms darstellt. Die tertiären Kohlenstoffatome des C_5Me_5 -Liganden von **8, 12** treten bei 95.43 bzw. 96.11 ppm als Dublettsignale mit $^2\text{J}(\text{PFeC})$ -Kopplungen von jeweils 1.1 Hz auf, die Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylliganden in **17** als Triplettsignal bei 79.57 ppm mit einer $^2\text{J}(\text{PFeC})$ -Kopplung von 1.1 Hz.

Im **$^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$** erscheint die Phosphor-Resonanz von **8, 12** bei -91.95 bzw. -46.89 ppm, was im Vergleich zu **3c, 10** einer Hochfeldverschiebung von 51.55 bzw. 36.43 ppm entspricht und sich aus der trivalenten Natur des Phosphoratoms erklärt.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des chiralen dppe-Phosphanido-Komplexes **17** zeigt deutliche Temperaturabhängigkeit, wie in Abb.1 skizziert. Bei 22 °C erscheinen die Signale der dppe-Phosphoratomme als verbreitertes Singulettsignal bei 103.07 ppm, während das Signal für das chirale Phosphanido-Phosphoratom als Triplett bei -

51.91 ppm mit einer ${}^2J(\text{PFeP})$ -Kopplung von 6.1 Hz zu erkennen ist. Mit fallender Temperatur ist eine Verbreiterung (0 °C) der dppe-Signale, bis hin zu einer Aufspaltung zu einem Dublettsignal [${}^2J(\text{PFeP}) = 6.1 \text{ Hz}$] (-10 °C) zu beobachten, während sich das Signal des Phosphanido-Phosphors kaum verändert und die ${}^2J(\text{PFeP})$ -Kopplungskonstante der Triplettaufspaltung den gleichen Wert behält. Dieses dynamische Verhalten ist mit einem in Relation zur NMR-Zeitskala schnell ablaufenden Inversionsprozess am Phosphanido-Phosphoratom erklärbar. Bei -50 °C findet sich für das dppe-Phosphoratom eines ABX-Spinsystems mit starkem Dacheffekt (linker Teil), bei dem zwei verschiedene ${}^2J(\text{PFeP})$ -Kopplungen von 29.8 und 10.9 Hz auftreten, wobei die ${}^2J(\text{PFeP})$ -Kopplung von 10.9 Hz aus der Wechselwirkung mit dem Phosphanido-Phosphoratom resultiert. Der rechte Teil zeigt lediglich die ${}^2J(\text{PFeP})$ -Kopplung von 29.8 Hz zum dppe-Phosphoratom.

Dieser Befund ist mit dem Einfrieren der Inversion am Phosphido-Phosphoratom ab ca. -20°C erklärbar, da eine auf der NMR-Zeitskala verlangsamte Inversion ein diskretes stereogenes Zentrum und somit chemisch und magnetisch unterschiedliche dppe-Phosphoratome schafft, von denen nur ein dppe-Phosphoratom mit dem Phosphanido-Phosphoratom koppelt.

Diese Interpretation wird durch die Spektrensimulation der D-NMR-Spektren mit Hilfe des Programms "Windaisy" bestätigt, deren Ergebnis in Abb. 2 skizziert ist und gute Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren zeigt.

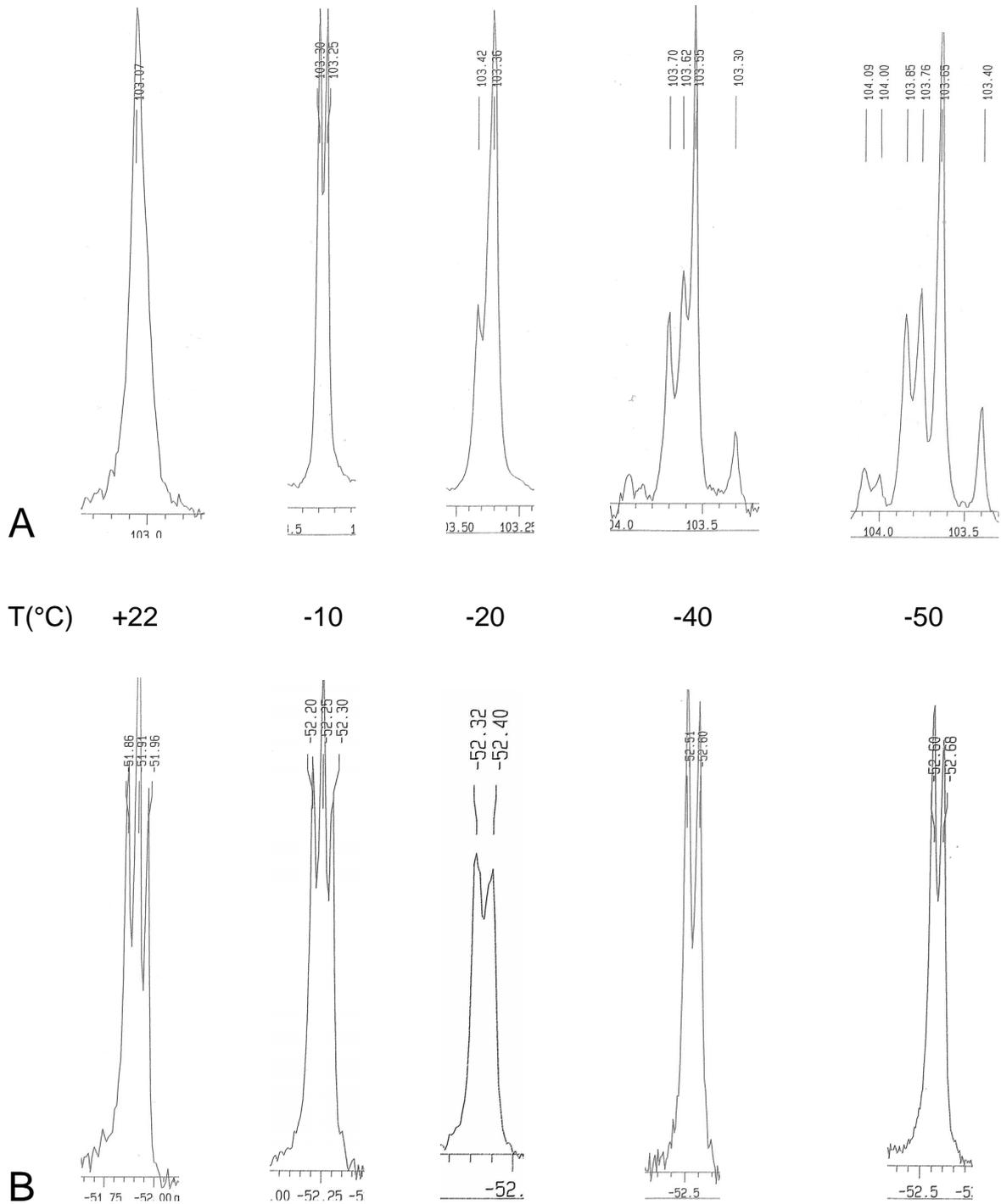


Abb. 1.: Temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **17**

A: Signale der Phosphoratome des 1,2-Bis-diphenylphosphinoethanliganden

B: Signale des Phosphanido-Phosphoratoms

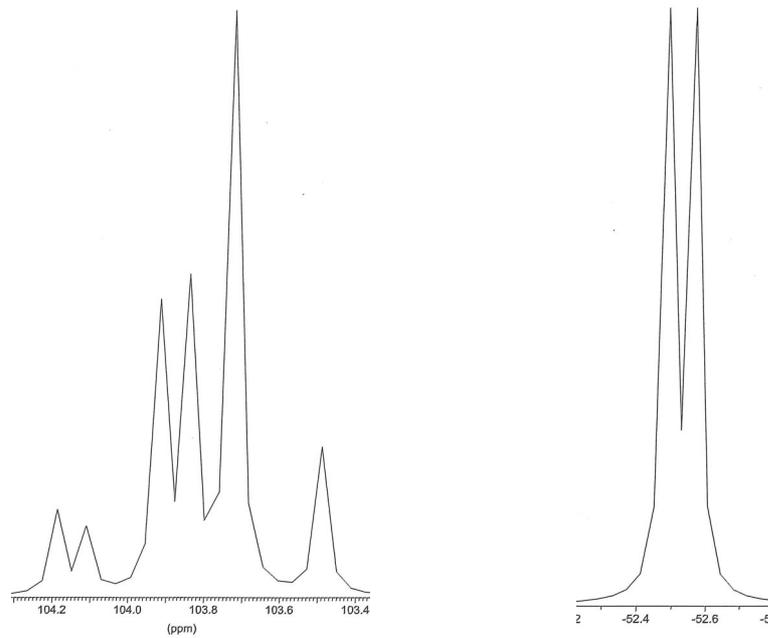


Abb. 2.: Simuliertes ^{31}P -NMR-Spektrum von **17**

In den **IR-Spektren** von **8**, **12** sind die $\nu(\text{CO})$ -Banden im Bereich von 1996 bis 1930 cm^{-1} zu beobachten. Dies bedeutet eine niederfrequente Verschiebung von ca. 50 cm^{-1} gegenüber den kationischen Eduktkomplexen **3c**, **10**, was auf die deutlich veränderte elektronische Situation am Eisenatom zurückzuführen ist.

IV. Spektroskopische Daten

1. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2t-Bu]\}BF_4$ (**3a**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 4.60 [d, $^1J(PH)$ = 358.9 Hz, 2 H, HP], 1.86 [s, 15 H, (H₃C)₅C₅], 1.32 ppm [d, $^3J(PCCH)$ = 18.0 Hz, 9 H, (H₃C)₃C].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 100.6 MHz): δ = 211.41 [d, $^2J(PFeC)$ = 20.1 Hz, CO], 99.52 [s, $\underline{C}_5(CH_3)_5$], 30.02 [d, $^1J(PC)$ = 33.2 Hz, $\underline{C}(CH_3)_3$], 28.55 [d, $^2J(PCC)$ = 3.0 Hz, $(\underline{C}H_3)_3C$], 8.20 ppm [s, $(\underline{C}H_3)_5C_5$].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = 25.71 ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(PH)$ = 2408 (w); $\nu(CO)$ = 2031 (vs), 1995 (vs) cm⁻¹.

2. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**3b**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.75 - 7.55 (m, 5 H, H₅C₆), 5.84 [d, $^1J(PH)$ = 387.7 Hz, 2 H, HP], 1.93 ppm [d, $^4J(PFeCCH)$ = 2.0 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 100.6 MHz): δ = 210.30 [d, $^2J(PFeC)$ = 21.1 Hz, CO], 132.40 [d, $^2J(PCC)$ = 10.6 Hz, *o*-C], 131.71 [d, $^4J(PCCCC)$ = 2.0 Hz, *p*-C], 129.35 [d, $^3J(PCCC)$ = 11.1 Hz, *m*-C], 122.06 [d, $^1J(PC)$ = 56.3 Hz, *i*-C], 99.61 [s, $\underline{C}_5(CH_3)_5$], 8.30 ppm [d, $^3J(PFeCC)$ = 1.0 Hz, (H₃ \underline{C})₅C₅].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -13.76 ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(PH)$ = 2447 (w); $\nu(CO)$ = 2035 (vs), 1996 (vs) cm⁻¹.

3. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Mes]\}BF_4$ (**3c**)

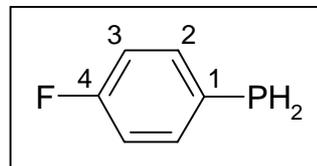
1H -NMR (CDCl₃, 300.4 MHz): δ = 6.91 (s, 2 H, *m*-H), 5.64 [d, $^1J(PH)$ = 385.3 Hz, 2 H, HP], 2.36 (s, 6 H, *o*-CH₃), 2.26 (s, 3 H, *p*-CH₃), 1.97 ppm [s, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 100.6 MHz): δ = 209.81 [d, $^2J(PFeC)$ = 20.1 Hz, CO], 141.14 (s, *p*-C), 139.37 [d, $^2J(PCC)$ = 8.0 Hz, *o*-C], 129.16 [d, $^3J(PCCC)$ = 9.1 Hz, *m*-C], 116.66 [d, $^1J(PC)$ = 70.4 Hz, *i*-C], 98.78 [s, $\underline{C}_5(CH_3)_5$], 20.54 [d, $^3J(PCCC)$ = 10.1 Hz,

o -CH₃], 20.16 (s, p -CH₃), 8.31 ppm [s, (H₃C)₅C₅].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -41.40 ppm (s).

IR (CH₃CN): ν (PH) = 2366 (w); ν (CO) = 2034 (vs), 1996 (vs) cm⁻¹.



4. {C₅Me₅(OC)₂Fe[P(H)₂(p -F-C₆H₄)]}BF₄ (**3d**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.70 [ddd, ³J(HCCH) = 8.4 Hz, ³J(PCCH) = 5.5 Hz, ⁴J(FCCCH) = 5.3 Hz, 2 H, H-2], 7.28 [dd, ³J(HCCH) = 8.4 Hz, ³J(FCCH) = 8.4 Hz, 2 H, H-3], 5.81 [d, ¹J(PH) = 390.1 Hz, 2 H, HP], 1.87 ppm [d, ⁴J(PFeCCH) = 1.3 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): δ = 210.40 [d, ²J(PFeC) = 21.1 Hz, CO], 164.71 [dd, ¹J(FC) = 250.5 Hz, ⁴J(PCCCC) = 2.9 Hz, C-4], 135.20 [dd, ³J(FCCC) = 12.0 Hz, ²J(PCC) = 8.9 Hz, C-2], 118.23 [dd, ¹J(PC) = 58.1 Hz, ⁴J(FCCCC) = 3.3 Hz, C-1], 116.76 [dd, ²J(FCC) = 21.9 Hz, ³J(PCCC) = 12.6 Hz, C-3], 99.79 [s, C₅(CH₃)₅], 8.42 ppm [d, ³J(PFeCC) = 1.7 Hz, (CH₃)₅C₅].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -14.70 ppm (s).

¹⁹F-NMR (CD₃CN, 376.5 MHz): δ = -108.8 (s, Ar-F), -147.0 ppm (s, br, BF₄).

IR (CH₃CN): ν (PH) = 2288 (w); ν (CO) = 2044 (vs), 1998 (vs) cm⁻¹.

5. {C₅H₅(OC)₂Fe[P(H)₂(p -F-C₆H₄)]}BF₄ (**3e**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.77 - 7.66 (m, 2 H, H-2), 7.33 - 7.25 (m, 2 H, H-3), 6.17 [d, ¹J(PH) = 407.9 Hz, 2 H, HP], 5.42 ppm [d, ³J(PFeCH) = 2.2 Hz, 5 H, H₅C₅].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 100.6 MHz): δ = 209.05 [d, ²J(PFeC) = 26.2 Hz, CO], 165.90 [dd, ¹J(FC) = 251.5 Hz, ⁴J(PCCCC) = 3.0 Hz, C-4], 136.31 [dd, ³J(FCCC) = 12.1 Hz, ²J(PCC) = 9.1 Hz, C-2], 119.97 [dd, ¹J(PC) = 60.4 Hz, ⁴J(FCCCC) = 4.0 Hz, C-1], 117.88 [dd, ²J(FCC) = 22.1 Hz, ³J(PCCC) = 13.1 Hz, C-3], 88.59 ppm (s, br, C₅H₅).

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -29.80 ppm (s).

¹⁹F-NMR (CD₃CN, 376.5 MHz): δ = -108.5 (s, Ar-F), -151.0 ppm (s, BF₄).

IR (CH₃CN): ν (PH) = 2225 (w); ν (CO) = 2060 (vs), 2015 (vs) cm⁻¹.

6. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2n-Bu]\}BF_4$ (**3f**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 4.51 [ddd, $^1J(PH)$ = 374.2 Hz, $^3J(HCPH)$ = 7.5 Hz, $^3J(HCPH)$ = 6.3 Hz, 2 H, HP], 1.95 - 1.78 (m, 2 H, PCH₂), 1.86 [d, $^4J(PFeCCH)$ = 1.8 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅], 1.68 - 1.54 (m, 2 H, H₂C), 1.43 [sextett, $^3J(HCCH)$ = 7.1 Hz, 2 H, H₂CCH₃], 0.91 ppm [t, $^3J(HCCH)$ = 7.1 Hz, 3 H, H₃CCH₂].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): δ = 211.75 [d, $^2J(PFeC)$ = 21.7 Hz, CO], 100.51 [s, C₅(CH₃)₅], 32.57 [d, $^2J(PCC)$ = 8.2 Hz, CH₂CH₂P], 23.97 [d, $^3J(PCCC)$ = 11.8 Hz, CH₂CH₃], 20.91 [d, $^1J(PC)$ = 33.4 Hz, PCH₂], 13.72 (s, CH₃), 9.54 ppm [d, $^3J(PFeCC)$ = 1.7 Hz, (CH₃)₅C₅].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -18.58 ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(PH)$ = 2304 (w); $\nu(CO)$ = 2041 (s), 1995 (vs) cm⁻¹.

7. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2o-Tol]\}BF_4$ (**3g**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.55 - 7.31 (m, 4 H, Ar-H), 5.71 [d, $^1J(PH)$ = 385.4 Hz, 2 H, HP], 2.45 (s, 3 H, o-CH₃), 1.91 ppm [d, $^4J(PFeCCH)$ = 2.0 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): δ = 211.67 [d, $^2J(PFeC)$ = 20.7 Hz, CO], 141.95 [d, $^2J(PCC)$ = 6.2 Hz, o-CCH₃], 134.02 [d, $^3J(PCCC)$ = 13.8 Hz, m-C], 133.35 [d, $^4J(PCCCC)$ = 3.1 Hz, p-C], 132.41 [d, $^2J(PCC)$ = 8.3 Hz, o-C], 127.95 [d, $^3J(PCCC)$ = 12.4 Hz, m-C], 122.95 [d, $^1J(PC)$ = 55.5 Hz, i-C], 100.88 [s, C₅(CH₃)₅], 21.46 [d, $^3J(PCCC)$ = 7.2 Hz, o-CH₃], 9.56 ppm [d, $^3J(PFeCC)$ = 1.7 Hz, (CH₃)₅C₅].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -25.40 ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(PH)$ = 2304 (w); $\nu(CO)$ = 2042 (s), 1997 (vs) cm⁻¹.

8. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)(Me)Ph]\}BF_4$ (**5**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.67 - 7.52 (m, 5 H, H₅C₆), 5.82 [dq, $^1J(PH)$ = 384.1 Hz, $^3J(HPCH)$ = 6.2 Hz, 1 H, HP], 1.83 [dd, $^2J(PCH)$ = 12.4 Hz, $^3J(HPCH)$ = 6.2 Hz, 3 H, H₃CP], 1.80 ppm [d, $^4J(PFeCCH)$ = 1.5 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): δ = 212.50 [d, $^2J(PFeC)$ = 21.4 Hz, CO], 212.24 [d, $^2J(PFeC)$ = 22.1 Hz, CO], 132.87 [d, $^4J(PCCCC)$ = 2.7 Hz, p-C], 132.38 [d,

$^2J(\text{PCC}) = 10.0 \text{ Hz}$, $o\text{-C}$], $130.58 \text{ [d, } ^3J(\text{PCCC}) = 11.0 \text{ Hz}$, $m\text{-C}$], $130.57 \text{ [d, } ^1J(\text{PC}) = 53.1 \text{ Hz}$, $i\text{-C}$], $100.84 \text{ [s, } \underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5]$, $13.72 \text{ [d, } ^1J(\text{PC}) = 34.2 \text{ Hz}$, $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)]$, $9.60 \text{ ppm [d, } ^3J(\text{PFeCC}) = 1.4 \text{ Hz}$, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5]$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = 25.26 \text{ ppm (s)}$.

IR (CH_3CN): $\nu(\text{PH}) = 2289 \text{ (w)}$; $\nu(\text{CO}) = 2036 \text{ (vs)}$, $1988 \text{ (vs)} \text{ cm}^{-1}$.

9. $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-P(H)Mes}$ (**8**)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.4 MHz): $\delta = 6.85 \text{ (s, 2 H, } m\text{-H)}$, $3.86 \text{ [d, } ^1J(\text{PH}) = 171.2 \text{ Hz}$, $1 \text{ H, HP}]$, $2.66 \text{ (s, 6 H, } o\text{-CH}_3)$, $2.10 \text{ (s, 3 H, } p\text{-CH}_3)$, $1.46 \text{ ppm [s, 15 H, } (\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5]$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 75.45 MHz): $\delta = 219.44 \text{ [d, } ^2J(\text{PFeC}) = 3.8 \text{ Hz}$, $\text{CO}]$, $216.36 \text{ [d, } ^2J(\text{PFeC}) = 2.4 \text{ Hz}$, $\text{CO}]$, $142.00 \text{ [d, } ^2J(\text{PCC}) = 12.0 \text{ Hz}$, $o\text{-C}]$, $139.33 \text{ [d, } ^1J(\text{PC}) = 38.6 \text{ Hz}$, $i\text{-C}]$, $135.45 \text{ (s, } p\text{-C)}$, $129.18 \text{ [d, } ^3J(\text{PCCC}) = 2.4 \text{ Hz}$, $m\text{-C}]$, $95.43 \text{ [d, } ^2J(\text{PFeC}) = 1.1 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5]$, $23.78 \text{ [d, } ^3J(\text{PCCC}) = 11.4 \text{ Hz}$, $o\text{-CH}_3]$, $21.11 \text{ (s, } p\text{-CH}_3)$, $9.07 \text{ ppm [d, } ^3J(\text{PFeCC}) = 7.9 \text{ Hz}$, $(\text{H}_3\underline{\text{C}})_5\text{C}_5]$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = -91.95 \text{ ppm (s)}$.

IR (Toluol): $\nu(\text{PH}) = 2275 \text{ (w)}$; $\nu(\text{CO}) = 1988 \text{ (vs)}$, $1930 \text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$.

10. $\{[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{P(H)2-py}\}\text{BF}_4$ (**9**)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 8.67 - 7.38 \text{ [m, 4 H, } \text{H}_4\text{C}_5\text{N}]$, $5.69 \text{ [d, } ^1J(\text{PH}) = 323.4 \text{ Hz}$, $1 \text{ H, HP}]$, $5.22 \text{ ppm [d, } ^3J(\text{PFeCH}) = 1.7 \text{ Hz}$, $10 \text{ H, } \text{H}_5\text{C}_5]$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 100.6 MHz): $\delta = 212.03 \text{ [d, } ^2J(\text{PFeC}) = 20.0 \text{ Hz}$, $\text{CO}]$, $211.51 \text{ [d, } ^2J(\text{PFeC}) = 19.1 \text{ Hz}$, $\text{CO}]$, $164.87 \text{ [d } ^1J(\text{PC}) = 52.5 \text{ Hz}$, $\text{C-2}]$, $150.98 \text{ [d } ^3J(\text{PCNC}) = 16.3 \text{ Hz}$, $\text{C-6}]$, $137.54 \text{ (s, br, C-4)}$, $125.08 \text{ [d } ^2J(\text{PCC}) = 17.1 \text{ Hz}$, $\text{C-3}]$, $124.77 \text{ [d } ^4J(\text{PCCCC}) = 1.9 \text{ Hz}$, $\text{C-5}]$, $87.89 \text{ ppm (s, } \text{C}_5\text{H}_5)$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 162.0 MHz): $\delta = -2.09 \text{ ppm (s)}$.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN , 376.5 MHz): $\delta = -151.1 \text{ ppm (s)}$.

IR (CH_3CN): $\nu(\text{PH}) = 2202 \text{ (w)}$; $\nu(\text{CO}) = 2029 \text{ (vs)}$, $1996 \text{ (vs)} \text{ cm}^{-1}$.

11. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2\text{-py}]\}BF_4$ (**10**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 8.69 - 7.51 (m, 4 H, H₄C₅N), 5.77 [d, br, $^1J(PH)$ = 383.9 Hz, 2 H, HP], 1.86 ppm [d, $^4J(PFeCCH)$ = 1.7 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 100.6 MHz): δ = 210.05 (s, br, CO), 156.68 (s, br, C-6), 148.33 (s, br, C-2), 137.76 (s, br, C-4), 130.52 (s, br, C-3), 126.56 (s, br, C-5), 100.45 [s, br, $\underline{C}_5(CH_3)_5$], 9.50 ppm [d, $^3J(PFeCC)$ = 2.8 Hz, ($\underline{C}H_3$)₅C₅].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -10.46 ppm (s, br).

^{31}P VACP/MAS: δ = -61.30 (s), -68.96 ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(PH)$ = 2385 (w); $\nu(CO)$ = 2035 (s), 1995 (vs), 1958 (s) cm⁻¹.

IR (KBr): $\nu(PH)$ = 2360 (w); $\nu(CO)$ = 1986 (s), 1951 (vs) cm⁻¹.

12. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2(2\text{-py-H})]\}(BF_4)_2$ (**11**)

1H -NMR¹ (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 8.89 [d, $^3J(HCCH)$ = 5.9 Hz, 1 H, H-6], 8.64 [tt, $^3J(HCCH)$ = 7.9 Hz, $^4J(P/HCCCH)$ = 1.8 Hz, 1 H, H-4], 8.21 [t, $^3J(HCCH)$ = 7.9 Hz, 1 H, H-3], 8.15 (m, 1 H, H-5), 6.08 [d, br, $^1J(PH)$ = 407.1 Hz, 2 H, HP], 1.90 ppm [d, $^4J(PFeCCH)$ = 2.4 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): δ = 210.03 [d, $^2J(PFeC)$ = 19.0 Hz, CO], 148.62 [d, $^3J(PCNC)$ = 7.9 Hz, C-6], 147.25 [d, $^1J(PC)$ = 43.1 Hz, C-2], 146.36 [d, $^3J(PCCC)$ = 2.6 Hz, C-4], 134.06 [d, $^2J(PCC)$ = 12.4 Hz, C-3], 130.50 (s, C-5), 101.89 [s, $\underline{C}_5(CH_3)_5$], 9.63 ppm [d, $^3J(PFeCC)$ = 1.7 Hz, ($\underline{C}H_3$)₅C₅].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -12.74 ppm (s).

^{31}P VACP/MAS: δ = -12.16 ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(PH)$ = 2360 (w); $\nu(CO)$ = 2046, 2002 (vs) cm⁻¹

¹ Das Signal des N-H-Protons konnte aufgrund dynamischer Protonentransferprozesse nicht detektiert werden

 $[(2\text{-py-H})PH_2]BF_4$ (**2h**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 11.18 (s, br, 1 H, HN), 8.66 [dd, $^3J(HCCH)$ = 5.5 Hz, $^4J(HCCCH)$ = 0.9 Hz, 1 H, H-6], 8.40 [tdd, $^3J(HCCH)$ = 8.1 Hz, $^4J(PCCCH)$ = 1.2

Hz, $^4J(\text{HCCCH}) = 0.9$ Hz, 1 H, H-4], 8.13 [dd, $^3J(\text{HCCH}) = 8.1$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 2.8$ Hz, 1 H, H-3], 7.91 (m, 1 H, H-5), 4.31 ppm [d, $^1J(\text{PH}) = 237.0$ Hz, 2 H, HP].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = -129.35$ ppm (s).

13. $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-P(H)2-py}$ (12)

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.4 MHz): $\delta = 8.44$ [dm, $^3J(\text{HCCH}) = 4.0$ Hz, 1 H, H-6], 7.50 [dd, $^3J(\text{HCCH}) = 7.8$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 0.8$ Hz, 1 H, H-3], 6.85 [tt, $^3J(\text{HCCH}) \sim ^3J(\text{HCCH}) = 7.6$ Hz, $^4J(\text{HCCCH}) \sim ^4J(\text{PCCCH}) = 1.8$ Hz, 1 H, H-4], 6.52 [ddd, $^3J(\text{HCCH}) = 7.5$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 4.8$ Hz, $^4J(\text{HCCCH}) = 0.9$ Hz, 1 H, H-5], 3.58 [d, br, $^1J(\text{PH}) = 158.6$ Hz, 1 H, HP], 1.51 ppm [s, 15 H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 75.45 MHz): $\delta = 217.17$ (s, br, CO), 174.93 [d, $^1J(\text{PC}) = 22.1$ Hz, C-2], 149.57 [d, $^2J(\text{PCC}) = 11.0$ Hz, C-3], 133.62 (s, C-5), 128.59 [d, $^3J(\text{PCNC}) = 5.8$ Hz, C-6], 119.84 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 1.1$ Hz, C-4], 96.11 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 1.1$ Hz, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 9.32 ppm [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = -46.89$ ppm (s).

IR (Pentan): $\nu(\text{PH}) = 2249$ (m), $\nu(\text{CO}) = 1996$ (vs), 1952 (vs) cm^{-1} .

14. $\{[(\mu^2\text{-PH(2-py)})][\text{Fe}(\text{CO})\text{C}_5\text{Me}_5]\}_2$ (13)

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.4 MHz): $\delta = 8.51 - 6.59$ (m, 8 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 3.81 [$^1J(\text{PH}) + ^3J(\text{PFePH}) = 283.2$ Hz, 2 H, HP], 1.54 ppm [s, 30 H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 75.45 MHz): $\delta = 226.24$ [t, $^2J(\text{PFeC}) = 18.3$ Hz, CO], 168.71 [vt, $|^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{CPFeP})| = 16.6$ Hz, C-2], 147.42 [t, $^3J(\text{PCNC}) = 4.1$ Hz, C-6], 135.20 [vt, $^3J(\text{PCCC}) = 4.5$ Hz, C-4], 127.22 [vt, $^2J(\text{PCC}) = 14.8$ Hz, C-3], 121.51 (s, C-5), 90.12 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 9.74 ppm [s, $(\text{H}_3\underline{\text{C}})_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = -12.09$ ppm (s).

IR (Toluol): $\nu(\text{PH}) = 2274$ (m), $\nu(\text{CO}) = 1918$ (vs) cm^{-1} .

15. $[C_5H_5(dppe)Fe(NCMe)]BF_4$ (**15a**)

1H -NMR (CD₃CN, 400.1 MHz): $\delta = 7.84 - 7.35$ (m, 20 H, H₅C₆), 4.34 [t, $^3J(PFeCH) = 1.4$ Hz, 5 H, H₅C₅], 2.57 - 2.32 (m, 4 H, CH₂CH₂), 1.88 ppm (s, 3 H, H₃C).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 100.6 MHz): $\delta = 136.48 - 128.52$ (m, C₆H₅, CN), 78.47 (s, C₅H₅), 27.15 [vt, $|^1J(PC) + ^2J(PC)| = 21.1$ Hz, CH₂CH₂], 2.41 ppm (s, CH₃).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 162.0 MHz): $\delta = 97.31$ ppm (s).

16. $[C_5Me_5(dppe)(MeCN)Fe]BF_4$ (**15b**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 7.62 - 7.39$ (m, 20 H, H₅C₆), 2.32 - 2.00 (m, 4 H, H₂C), 1.95 (s, 3 H, H₃C), 1.28 ppm [s, br, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 134.93 - 129.27$ (m, C₆H₅, CN), 87.90 [t, $^2J(PFeC) = 1.0$ Hz, C₅(CH₃)₅], 28.56 [vt, $|^1J(PC) + ^2J(PC)| = 20.0$ Hz, CH₂CH₂], 9.68 [s, (CH₃)₅C₅], 1.52 ppm (s, CH₃).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 89.70$ ppm (s).

17. $\{C_5H_5[(-)DIOP](MeCN)Fe\}BF_4$ (**15c**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 8.05 - 7.24$ (m, 20 H, H₅C₆), 3.90 [t, $^3J(PFeCH) = 1.7$ Hz, 5 H, H₅C₅], 3.46 - 3.38 (m, 1 H, HC), 3.20 - 2.98 (m, 2 H, H₂C), 3.11 - 3.05 (m, 1 H, HC), 2.36 - 2.17 (m, 2 H, H₂C), 1.95 (s, 3 H, H₃CCN), 1.17 (s, 3 H, H₃C), 1.09 ppm (s, 3 H, H₃C).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 142.23$ [dd, $^1J(PC) = 42.4$ Hz, $^3J(PFePC) = 5.0$ Hz, *i*-C], 139.29 [d, $^1J(PC) = 43.8$ Hz, *i*-C], 137.43 (s, CH₃CN), 134.63 [d, $^2J(PCC) = 11.7$ Hz, *o*-C], 134.39 [d, $^2J(PCC) = 10.0$ Hz, *o*-C], 132.55 [d, $^4J(PCCCC) = 2.1$ Hz, *p*-C], 131.46 [dd, $^1J(PC) = 33.8$ Hz, $^3J(PFePC) = 1.7$ Hz, *i*-C], 131.37 [d, $^4J(PCCCC) = 2.4$ Hz, *p*-C], 130.75 [d, $^2J(PCC) = 8.3$ Hz, *o*-C], 130.48 [d, $^1J(PC) = 39.3$ Hz, *i*-C], 130.03 [d, $^4J(PCCCC) = 2.4$ Hz, *p*-C], 129.95 [d, $^4J(PCCCC) = 2.3$ Hz, *p*-C], 129.79 [d, $^2J(PCC) = 8.7$ Hz, *o*-C], 129.78 [d, $^3J(PCCC) = 9.9$ Hz, *m*-C], 129.39 [d, $^3J(PCCC) = 9.3$ Hz, *m*-C], 129.05 [d, $^3J(PCCC) = 9.0$ Hz, *m*-C], 128.93 [d, $^3J(PCCC) = 9.3$ Hz, *m*-C], 108.79 [s, C(CH₃)₂], 80.26 [t, $^2J(PFeC) = 1.0$ Hz, C₅H₅], 78.68 [dd, $^2J(PCC) =$

8.6 Hz, $^3J(\text{PCCC}) = 2.0$ Hz, CH], 75.39 [d, $^2J(\text{PCC}) = 12.4$ Hz, CH], 31.65 [dd, $^1J(\text{PC}) = 24.1$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 4.5$ Hz, CH₂], 28.45 [d, $^1J(\text{PC}) = 18.6$ Hz, CH₂], 26.42 [s, (CH₃)C], 26.22 [s, (CH₃)C], 1.11 ppm (s, H₃CCN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 54.41$ [d, $^2J(\text{PFeP}) = 48.6$ Hz], 52.75 ppm [d, $^2J(\text{PFeP}) = 48.6$ Hz].

18. $\{C_5H_5[(2S,3S)\text{-}(-)\text{-CHIRAPHOS}]\text{Fe}(\text{NCMe})\}\text{BF}_4$ (**15d**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 7.70 - 7.29$ (m, 20 H, H₅C₆), 4.21 [t, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.4$ Hz, 5 H, H₅C₅], 2.24 - 2.07 (m, 2 H, HC), 1.95 (s, 3 H, H₃CCN), 1.12 [dd, $^3J(\text{PCCH}) = 11.3$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 6.7$ Hz, 3 H, H₃CCH], 0.99 ppm [dd, $^3J(\text{PCCH}) = 11.3$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 6.1$ Hz, 3 H, H₃CCH].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 136.12$ [dd, $^1J(\text{PC}) = 42.8$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 0.7$ Hz, *i*-C], 135.60 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.3$ Hz, σ -C], 134.75 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.0$ Hz, σ -C], 134.51 [t, $^3J(\text{PFeNC}) = 2.1$ Hz, CN], 133.30 [dd, $^1J(\text{PC}) = 40.3$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 3.4$ Hz, *i*-C], 133.29 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.0$ Hz, σ -C], 132.57 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.2$ Hz, σ -C], 132.45 [dd, $^1J(\text{PC}) = 30.0$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 0.7$ Hz, *i*-C], 132.10 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C], 131.68 [dd, $^1J(\text{PC}) = 37.8$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 1.5$ Hz, *i*-C], 131.27 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C], 131.01 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C], 130.86 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C], 129.95 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.2$ Hz, *m*-C], 129.73 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.0$ Hz, *m*-C], 129.47 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.6$ Hz, *m*-C], 129.23 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.0$ Hz, *m*-C], 80.32 [t, $^2J(\text{PFeC}) = 1.0$ Hz, C₅H₅], 43.13 [dd, $^1J(\text{PC}) = 26.6$ Hz, $^2J(\text{PCC}) = 18.0$ Hz, PCHMe], 36.49 [dd, $^1J(\text{PC}) = 27.6$ Hz, $^2J(\text{PCC}) = 15.2$ Hz, PCHMe], 15.63 [dd, $^2J(\text{PCC}) = 15.7$ Hz, $^3J(\text{PCCC}) = 5.7$ Hz, CH₃CHP], 14.35 [dd, $^2J(\text{PCC}) = 16.7$ Hz, $^3J(\text{PCCC}) = 5.7$ Hz, CH₃CHP], 1.75 ppm (s, CH₃CN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 102.75$ [d, $^2J(\text{PFeP}) = 48.6$ Hz], 94.73 ppm [d, $^2J(\text{PFeP}) = 48.6$ Hz].

19. $[C_5H_5(\text{dppe})\text{Fe}[P(\text{H})_2\text{Ph}]\text{BF}_4$ (**16a**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 7.72 - 6.52$ (m, 25 H, C₆H₅), 4.79 [dt, $^1J(\text{PH}) = 346.3$ Hz, $^3J(\text{PFePH}) = 5.4$ Hz, 2 H, HP], 4.49 [dt, $^4J(\text{PFeCH}) = 2.2$ Hz, $^4J(\text{PFeCH}) =$

1.3 Hz, 5 H, H₅C₅], 2.69 - 2.39 ppm [m, 4 H, (CH₂)₂].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): δ = 138.83 [dd, ¹J(PC) = 38.3 Hz, ³J(PFePC) = 3.8 Hz, *i*-C_{dpppe}], 138.65 [ddd, ¹J(PC) = 29.9 Hz, ³J(PFePC) = 3.9 Hz, ³J(PFePC) = 1.8 Hz, *i*-C_{dpppe}], 133.18 [vt, |^βJ(PCC) + ⁴J(PFePCC)| = 4.8 Hz, *o*-C_{dpppe}], 132.78 [d, ²J(PCC) = 8.9 Hz, *o*-C], 132.27 [vt, |^βJ(PCC) + ⁴J(PFePCC)| = 4.8 Hz, *o*-C_{dpppe}], 131.86 [vt, |[†]J(PCCCC) + ⁶J(PFePCCCC)| = 1.0 Hz, *p*-C_{dpppe}], 131.28 [vt, |[†]J(PCCCC) + ⁶J(PFePCCCC)| = 1.1 Hz, *p*-C_{dpppe}], 131.04 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.4 Hz, *p*-C], 130.22 [vt, |^βJ(PCCC) + ⁵J(PFePCCC)| = 4.8 Hz, *m*-C_{dpppe}], 132.83 [vt, |^βJ(PCCC) + ⁵J(PFePCCC)| = 4.8 Hz, *m*-C_{dpppe}], 129.69 [d, ³J(PCCC) = 10.3 Hz, *m*-C], 127.99 [dt, ¹J(PC) = 47.9 Hz, ³J(PFePC) = 2.1 Hz, *i*-C], 81.24 [td, ²J(PFeC) = 1.0 Hz, ²J(PFeC) = 0.8 Hz, C₅H₅], 27.77 ppm [vtd, |[†]J(PC) + ³J(PFePC)| = 21.7 Hz, ³J(PFePC) = 1.4 Hz, (CH₂)₂].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = 95.74 [d, ²J(PFeP) = 55.9 Hz, PPh₂], -3.59 ppm [t, ²J(PFeP) = 55.9 Hz, P(H)₂Ph].

20. [C₅Me₅(dppe)Fe[P(H)₂Ph]BF₄ (16b)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.68-6.52 (m, 22 H, C₆H₅), 7.10 [t, ³J(HCCH) = 7.5 Hz, 1 H, *p*-H], 6.69 [td, ³J(HCCH) = 7.5 Hz, ³J(PCCH) = 2.0 Hz, 2 H, *m*-H], 5.38 [dm, ¹J(PH) = 341.5 Hz, 2 H, HP], 2.59 - 2.39 [m, 2 H, (CH₂)], 1.90 - 1.72 [m, 2 H, (CH₂)], 1.36 ppm [d, ⁴J(PFeCCH) = 1.1 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): δ = 138.94 [dd, ¹J(PC) = 31.4 Hz, ³J(PFePC) = 4.8 Hz, *i*-C_{dpppe}], 135.63 [ddd, ¹J(PC) = 42.4 Hz, ³J(PFePC) = 3.1 Hz, ³J(PFePC) = 1.4 Hz, *i*-C_{dpppe}], 134.22 [vt, |^βJ(PCC) + ⁴J(PFePCC)| = 5.2 Hz, *o*-C_{dpppe}], 133.79 [d, ²J(PCC) = 11.4 Hz, *o*-C], 133.72 [vt, |^βJ(PCC) + ⁴J(PFePCC)| = 4.5 Hz, *o*-C_{dpppe}], 132.18 [vt, |[†]J(PCCCC) + ⁶J(PFePCCCC)| = 1.1 Hz, *p*-C_{dpppe}], 131.19 [vt, |[†]J(PCCCC) + ⁶J(PFePCCCC)| = 1.0 Hz, *p*-C_{dpppe}], 130.82 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.7 Hz, *p*-C], 130.37 [vt, |^βJ(PCCC) + ⁵J(PFePCCC)| = 4.5 Hz, *m*-C_{dpppe}], 129.29 [vt, |^βJ(PCCC) + ⁵J(PFePCCC)| = 4.8 Hz, *m*-C_{dpppe}], 129.09 [d, ³J(PCCC) = 9.3 Hz, *m*-C], 125.78 [d, ¹J(PC) = 41.3 Hz, *i*-C], 90.03 [s, C₅(CH₃)₅], 30.89 [ddd, ¹J(PC) = 22.2 Hz, ²J(PCC) = 20.0 Hz, ³J(PFePC) = 2.0 Hz, (CH₂)₂], 9.95 ppm [d, ³J(PFeCC) = 1.7 Hz, (CH₃)₅C₅].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = 92.83 [d, ²J(PFeP) = 45.0 Hz, PPh₂], 4.85

ppm [t, $^2J(\text{PFeP}) = 45.0 \text{ Hz}$, $\text{P}(\text{H})_2\text{Ph}$].

21. $\{\text{C}_5\text{H}_5[(4R,5R)\text{-}(-)\text{-DIOP}]\text{Fe}[\text{P}(\text{H})_2n\text{-Bu}]\}\text{BF}_4$ (**16c**)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300.4 MHz): $\delta = 7.84 - 7.13$ (m, 20 H, H_5C_6), 4.33 [dm, $^1J(\text{PH}) = 320.8 \text{ Hz}$, 2 H, HP], 4.17 [q, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.8 \text{ Hz}$, 5 H, H_5C_5], 3.38 - 3.29 (m, 2 H, HC), 3.24 - 3.11 (m, 2 H, $\text{H}_2\text{C}_{\text{DIOP}}$), 2.52 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 13.6 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 10.5 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCH}) = 2.0 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{H}_2\text{C}_{\text{DIOP}}$], 2.34 [dd, $^2J(\text{HCH}) = 15.6 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 8.4 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{H}_2\text{C}_{\text{DIOP}}$], 1.77 - 1.24 (m, 6 H, $\text{H}_2\text{C}_{n\text{-Bu}}$), 1.29 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{DIOP}}$), 1.27 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{DIOP}}$), 0.90 ppm [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.3 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}_{n\text{-Bu}}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75.45 MHz): $\delta = 141.67$ [dd, $^1J(\text{PC}) = 45.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PFePC}) = 4.5 \text{ Hz}$, *i*-C], 139.28 [dd, $^1J(\text{PC}) = 41.7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PFePC}) = 2.1 \text{ Hz}$, *i*-C], 134.19 [d, $^2J(\text{PCC}) = 11.4 \text{ Hz}$, *o*-C], 133.02 [dd, $^1J(\text{PC}) = 36.2 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PFePC}) = 3.5 \text{ Hz}$, *i*-C], 132.74 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4 \text{ Hz}$, *p*-C], 132.69 [dd, $^2J(\text{PCC}) = 9.0 \text{ Hz}$, $^4J(\text{PFePCC}) = 1.4 \text{ Hz}$, *o*-C], 131.64 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4 \text{ Hz}$, *p*-C], 130.58 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.0 \text{ Hz}$, *p*-C], 130.51 [dd, $^1J(\text{PC}) = 33.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PFePC}) = 5.5 \text{ Hz}$, *i*-C], 130.32 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.0 \text{ Hz}$, *p*-C], 130.09 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.6 \text{ Hz}$, *m*-C], 130.08 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.3 \text{ Hz}$, *o*-C], 129.85 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.7 \text{ Hz}$, *o*-C], 129.53 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.9 \text{ Hz}$, *m*-C], 129.49 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.3 \text{ Hz}$, *m*-C], 129.30 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.0 \text{ Hz}$, *m*-C], 109.75 [s, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$], 81.34 (s, C_5H_5), 78.77 [dd, $^2J(\text{PCC}) = 8.6 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PCCC}) = 2.0 \text{ Hz}$, CH], 74.27 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.3 \text{ Hz}$, CH], 34.79 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.6 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{P}$], 31.30 [dd, $^1J(\text{PC}) = 25.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PFePC}) = 5.1 \text{ Hz}$, PCH_2], 30.72 [dd, $^1J(\text{PC}) = 21.1 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PFePC}) = 3.1 \text{ Hz}$, PCH_2], 26.92 [s, $\underline{\text{C}}(\text{H}_3)\text{C}$], 26.87 [s, $\underline{\text{C}}(\text{H}_3)\text{C}$], 24.16 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.0 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$], 22.83 [ddd, $^1J(\text{PC}) = 29.0 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PFePC}) = 3.1 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PFePC}) = 0.7 \text{ Hz}$, PCH_2], 13.68 ppm (s, CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 52.36$ [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 60.1 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PFeP}) = 44.3 \text{ Hz}$, PPh_2], 47.83 [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 55.9 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PFeP}) = 44.3 \text{ Hz}$, PPh_2], -6.17 ppm [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 60.1 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PFeP}) = 55.9 \text{ Hz}$, $\text{P}(\text{H})_2n\text{-Bu}$].

22. $\{\text{C}_5\text{H}_5[(-)\text{-DIOP}]\text{Fe}[\text{P}(\text{H})_2\text{Ph}]\}\text{BF}_4$ (**16d**)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300.4 MHz): $\delta = 7.80 - 6.87$ (m, 25 H, H_5C_6), 6.16 [dt, br, $^1J(\text{PH}) =$

368.1 Hz, $^3J(\text{PFePH}) = 7.2$ Hz, 1 H, HP], 5.79 [dt, br, $^1J(\text{PH}) = 327.2$ Hz, $^3J(\text{PFePH}) = 5.6$ Hz, 1 H, HP], 4.16 [q, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.5$ Hz, 5 H, H₅C₅], 3.45 - 3.33 (m, 1 H, HC), 3.26 - 3.19 (m, 1 H, HC), 3.11 - 2.95 (m, 2 H, H₂C), 2.25 - 2.08 (m, 2 H, H₂C), 1.20 (s, 3 H, H₃C), 1.18 ppm (s, 3 H, H₃C).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 141.48$ (m, C₆H₅), 109.00 [s, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$], 81.37 (s, C₅H₅), 78.35 [dd, $^2J(\text{PCC}) = 8.4$ Hz, $^3J(\text{PCCC}) = 2.0$ Hz, CH], 74.86 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.3$ Hz, CH], 30.72 [dm, $^1J(\text{PC}) = 21.7$ Hz, CH₂], 30.19 [dm, $^1J(\text{PC}) = 26.3$ Hz, CH₂], 26.09 [s, ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)C], 25.98 ppm [s, ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)C].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 53.46$ [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 56.1$ Hz, $^2J(\text{PFeP}) = 45.6$ Hz, PPh₂], 45.94 [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 56.1$ Hz, $^2J(\text{PFeP}) = 45.6$ Hz, PPh₂], -3.21 ppm [t, $^2J(\text{PFeP}) = 56.1$ Hz, P(H)₂Ph].

23. {C₅H₅[-DIOP]Fe[P(H)₂2-py]}BF₄ (16e)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 8.57 - 6.81$ (m, 24 H,), 5.96 [dddd, $^1J(\text{PH}) = 354.8$ Hz, $^3J(\text{PFePH}) = 7.7$ Hz, $^2J(\text{HPH}) = 6.4$ Hz, $^3J(\text{PFePH}) = 2.8$ Hz, 1 H, HP], 5.46 [ddt, $^1J(\text{PH}) = 338.0$ Hz, $^2J(\text{HPH}) = 6.4$ Hz, $^3J(\text{PFePH}) = 3.4$ Hz, 1 H, HP], 4.31 [q, $^2J(\text{PFeC}) = 1.9$ Hz, 5 H, H₅C₅], 3.51 - 3.41 (m, 1 H, HC), 3.44 - 3.11 (m, 2 H, H₂C), 3.34 - 3.21 (m, 1 H, HC), 2.61 - 2.31 (m, 2 H, H₂C), 1.25 (s, 3 H, H₃C), 1.21 ppm (s, 3 H, H₃C).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 151.75 - 125.79$ (m, H₄C₅N, C₆H₅), 109.68 [d, $^4J(\text{PCCOC}) = 0.8$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$], 82.23 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7$ Hz, C₅H₅], 79.18 [dd, $^2J(\text{PCC}) = 8.4$ Hz, $^3J(\text{PCCC}) = 2.2$ Hz, CH], 75.36 [d, $^2J(\text{PCC}) = 11.0$ Hz, CH], 32.03 [dm, $^1J(\text{PC}) = 22.4$ Hz, CH₂], 30.80 [dm, $^1J(\text{PC}) = 24.7$ Hz, CH₂], 26.87 [s, ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)C], 26.76 ppm [s, ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)C].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 52.65$ [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 54.9$ Hz, $^2J(\text{PFeP}) = 45.9$ Hz], 46.27 [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 54.9$ Hz, $^2J(\text{PFeP}) = 45.9$ Hz], -7.05 ppm [t, $^2J(\text{PFeP}) = 54.9$ Hz].

24. $\{C_5H_5[(2S,3S)-(-)-CHIRAPHOS]Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**16f**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.91 - 7.26 (m, 21 H, 4x H₅C₆, *p*-H), 7.08 [td, $^3J(HCCH)$ = 7.7 Hz, $^4J(PCCCH)$ = 2.0 Hz, 2 H, *m*-H], 6.54 [dd, $^3J(PCCH)$ = 11.9 Hz, $^3J(HCCH)$ = 7.7 Hz, 2 H, *o*-H], 4.72 [dt, $^1J(PH)$ = 343.9 Hz, $^2J(HPH)$ = 5.7 Hz \approx $^3J(PFePH)$ = 5.7 Hz, 1 H, HP], 4.38 [dtd, $^1J(PH)$ = 349.0 Hz, $^2J(HPH)$ \approx $^3J(PFePH)$ = 5.7 Hz, $^3J(PFePH)$ = 2.6 Hz, 1 H, HP], 4.32 [dt, $^3J(PFeCH)$ = 2.6 Hz, $^3J(PFeCH)$ = 1.5 Hz, 5 H, H₅C₅], 2.53 - 2.40 (m, 1 H, HC), 2.22 - 2.07 (m, 1 H, HC), 0.97 [dd, $^3J(PCCH)$ = 11.9 Hz, $^3J(HCCH)$ = 7.0 Hz, 3 H, H₃CCH], 0.90 ppm [dd, $^3J(PCCH)$ = 11.7 Hz, $^3J(HCCH)$ = 6.6 Hz, 3 H, H₃CCH].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): δ = 135.19 [d, $^2J(PCC)$ = 10.0 Hz, *o*-C], 135.04 [dd, $^1J(PC)$ = 40.2 Hz, $^3J(PFePC)$ = 1.7 Hz, *i*-C], 133.68 [dt, $^1J(PC)$ = 43.8 Hz, $^3J(PFePC)$ = 4.5 Hz, *i*-C], 133.67 [d, $^2J(PCC)$ = 9.0 Hz, *o*-C], 133.52 [d, $^2J(PCC)$ = 8.6 Hz, *o*-C], 133.19 [dd, $^2J(PCC)$ = 8.8 Hz, $^4J(PFePCC)$ = 1.4 Hz, *o*-C], 132.95 [dd, $^1J(PC)$ = 48.3 Hz, $^3J(PFePC)$ = 1.7 Hz, *i*-C], 132.69 [dd, $^1J(PC)$ = 35.1 Hz, $^3J(PFePC)$ = 6.2 Hz, *i*-C], 132.68 [d, $^2J(PCC)$ = 8.3 Hz, *o*-C], 132.00 [d, $^4J(PCCCC)$ = 2.4 Hz, *p*-C], 131.63 [d, $^4J(PCCCC)$ = 2.4 Hz, *p*-C], 131.57 [d, $^4J(PCCCC)$ = 2.4 Hz, *p*-C], 131.01 [d, $^4J(PCCCC)$ = 2.4 Hz, *p*-C], 132.00 [d, $^4J(PCCCC)$ = 2.4 Hz, *p*-C], 130.73 [d, $^4J(PCCCC)$ = 2.4 Hz, *p*-C], 130.43 [d, $^3J(PCCC)$ = 9.0 Hz, *m*-C], 130.13 [d, $^3J(PCCC)$ = 8.9 Hz, *m*-C], 129.57 [d, $^3J(PCCC)$ = 9.0 Hz, *m*-C], 129.47 [d, $^3J(PCCC)$ = 9.6 Hz, *m*-C], 129.42 [d, $^3J(PCCC)$ = 10.0 Hz, *m*-C], 127.65 [dt, $^1J(PC)$ = 47.5 Hz, $^3J(PFePC)$ = 2.1 Hz, *i*-C], 81.73 [q, $^2J(PFeC)$ = 0.7 Hz, C₅H₅], 42.74 [ddd, $^1J(PC)$ = 28.0 Hz, $^2J(PCC)$ = 17.7 Hz, $^3J(PFePC)$ = 1.4 Hz, CH], 37.12 [ddd, $^1J(PC)$ = 29.3 Hz, $^2J(PCC)$ = 14.0 Hz, $^3J(PFePC)$ = 1.2 Hz, CH], 15.65 [dd, $^2J(PCC)$ = 15.5 Hz, $^3J(PCCC)$ = 5.2 Hz, CH₃], 13.96 ppm [dd, $^2J(PCC)$ = 16.9 Hz, $^3J(PCCC)$ = 5.1 Hz, CH₃].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = 99.06 [dd, $^2J(PFeP)$ = 51.5 Hz, $^2J(PFeP)$ = 46.2 Hz, PPh₂], 88.92 [dd, $^2J(PFeP)$ = 51.5 Hz, $^2J(PFeP)$ = 46.2 Hz, PPh₂], -1.43 ppm [t, $^2J(PFeP)$ = 51.5 Hz, P(H)₂Ph].

25. $\{C_5H_5[(2S,3S)-(-)-CHIRAPHOS]Fe[P(H)_2Mes]\}BF_4$ (**16g**)

1H -NMR (CD₂Cl₂, 300.4 MHz): δ = 7.93 - 7.27 (m, 20 H, H₅C₆), 6.73 [d, $^4J(PCCCH)$ =

3.1 Hz, 2 H, *m*-H), 4.84 [ddd, $^1J(\text{PH}) = 339.0$ Hz, $^3J(\text{PFePH}) = 13.3$ Hz, $^2J(\text{HPH}) = 5.3$ Hz, 1 H, HP], 4.73 [dm, $^1J(\text{PH}) = 334.2$ Hz, 1 H, HP], 4.11 [dt, $^3J(\text{PFeCH}) = 2.4$ Hz, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.5$ Hz, 5 H, H₅C₅], 2.06 (m, 2 H, HC), 1.38 (s, 6 H, *o*-CH₃), 1.26 (s, *p*-CH₃), 1.14 [ddd, $^3J(\text{PCCH}) = 12.3$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 5.5$ Hz, $^4J(\text{PCCCH}) = 1.4$ Hz, 3 H, H₃CCH], 0.93 ppm [dd, $^3J(\text{PCCH}) = 11.5$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 5.7$ Hz, 3 H, H₃CCH].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₂Cl₂, 75.45 MHz): $\delta = 140.85$ [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C_{Mes}], 140.40 [d, $^2J(\text{PCC}) = 6.9$ Hz, *o*-C_{Mes}], 134.70 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.7$ Hz, *o*-C_{Ph}], 134.56 [dd, $^1J(\text{PC}) = 38.9$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 2.0$ Hz, *i*-C_{Ph}], 133.50 [dd, $^2J(\text{PCC}) = 7.9$ Hz, $^4J(\text{PFePCC}) = 1.0$ Hz, *o*-C_{Ph}], 132.80 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.9$ Hz, *o*-C_{Ph}], 132.66 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.6$ Hz, *o*-C_{Ph}], 131.67 [ddd, $^1J(\text{PC}) = 36.6$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 3.8$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 1.7$ Hz, *i*-C_{Ph}], 131.64 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C_{Ph}], 131.30 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C_{Ph}], 131.29 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C_{Ph}], 130.52 [dt, $^1J(\text{PC}) = 42.0$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 4.1$ Hz, *i*-C_{Ph}], 130.45 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.3$ Hz, *p*-C_{Ph}], 129.86 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.9$ Hz, *m*-C], 129.77 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.6$ Hz, *m*-C], 129.67 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.6$ Hz, *m*-C], 128.93 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.0$ Hz, *m*-C], 128.85 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.3$ Hz, *m*-C], 128.32 [dd, $^1J(\text{PC}) = 32.4$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 5.9$ Hz, *i*-C_{Ph}], 124.24 [ddd, $^1J(\text{PC}) = 49.0$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 2.4$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 1.7$ Hz, *i*-C_{Mes}], 80.83 (s, C₅H₅), 40.19 [ddd, $^1J(\text{PC}) = 27.6$ Hz, $^2J(\text{PCC}) = 15.8$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 1.1$ Hz, CH], 39.34 [dd, $^1J(\text{PC}) = 28.6$ Hz, $^2J(\text{PCC}) = 13.8$ Hz, CH], 21.00 [d, $^5J(\text{PCCCCC}) = 1.1$ Hz, *p*-CH₃], 20.89 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.2$ Hz, *o*-CH₃], 15.39 [dd, $^2J(\text{PCC}) = 15.2$ Hz, $^3J(\text{PCCC}) = 5.5$ Hz, H₃CCH], 14.42 ppm [dd, $^2J(\text{PCC}) = 16.5$ Hz, $^3J(\text{PCCC}) = 5.1$ Hz, H₃CCH].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): $\delta = 98.65$ [t, $^2J(\text{PFeP}) = 46.2$ Hz, PPh₂], 86.78 [t, $^2J(\text{PFeP}) = 46.2$ Hz, PPh₂], -28.50 ppm [t, $^2J(\text{PFeP}) = 46.2$ Hz, P(H)₂Mes].

26. C₅H₅(dppe)Fe-P(H)Ph (17)

^1H -NMR (C₆D₆, 300.4 MHz): $\delta = 7.68$ -6.70 (m, 25 H, C₆H₅), 4.20 (s, br, 5 H, H₅C₅), 2.57 [d, $^1J(\text{PH}) = 186.6$ Hz, 1 H, HP], 2.02 - 1.86 ppm (m, 4 H, CH₂CH₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C₆D₆, 75.45 MHz): $\delta = 154.17$ - 124.17 (m, C₆H₅), 79.57 [t, $^2J(\text{PFeC}) = 1.1$ Hz, C₅H₅], 27.92 - 26.03 (s, br, CH₂CH₂).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C₆D₅CD₃, -50°C, 121.5 MHz): $\delta = 103.93$ [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 29.8$ Hz,

$^2J(\text{PFeP}) = 10.9 \text{ Hz}$, PPh_2], 103.53 [d, $^2J(\text{PFeP}) = 29.8 \text{ Hz}$, PPh_2], -52.64 [d, $^2J(\text{PFeP}) = 10.9 \text{ Hz}$, PPhH].

27. $\{C_5H_5[Ph(H)_2P]_3Fe\}BF_4$ (**18a**)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 7.71 - 7.40$ (m, 15 H, H_5C_6), 5.69 [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 353.3 \text{ Hz}$, 6 H, HP], 4.64 ppm [q, $^3J(\text{PFeCH}) = 2.2 \text{ Hz}$, 5 H, H_5C_5].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 133.52$ (m, *o*-C), 131.78 (m, *p*-C), 130.19 (m, *m*-C), 127.08 [d, $^1J(\text{PC}) = 55.8 \text{ Hz}$, *i*-C], 81.38 ppm [q, $^2J(\text{PFeC}) = 1.1 \text{ Hz}$, C_5H_5].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = -8.45$ ppm (s).

28. $\{C_5Me_5[Ph(H)_2P]_3Fe\}BF_4$ (**18b**)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 7.43 - 7.25$ (m, 15 H, H_5C_6), 5.44 [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 358.2 \text{ Hz}$, 6 H, HP], 1.51 ppm [s, 15 H, $(H_3C)_5C_5$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 132.58$ (m, *o*-C), 130.36 (s, *p*-C), 128.44 (m, *m*-C), 123.73 [d, $^1J(\text{PC}) = 51.3 \text{ Hz}$, *i*-C], 88.15 [s, $\underline{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 7.79 ppm [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = 2.91$ ppm (s).

29. $\{C_5H_5[t\text{-Bu}(H)_2P]_2Fe(\text{NCMe})\}BF_4$ (**20a**)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 5.03$ [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 334.0 \text{ Hz}$, 2 H, HP], 4.51 [t, $^3J(\text{PFeCH}) = 2.0 \text{ Hz}$, 5 H, H_5C_5], 4.34 [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 331.8 \text{ Hz}$, 2 H, HP], 1.95 (s, CH_3CN), 1.35 ppm [d, $^3J(\text{PCCH}) = 15.2 \text{ Hz}$, 18 H, $((H_3C)_3\text{CP})_2$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 136.10$ (s, br, CN), 77.53 [t, $^2J(\text{PFeC}) = 1.4 \text{ Hz}$, C_5H_5], 31.87 [vt, $|^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{PFePC})| = 14.5 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 30.27 [vt, $|^2J(\text{PCC}) + ^4J(\text{PFePCC})| = 1.7 \text{ Hz}$, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$], 1.75 ppm (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CN}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = 27.25$ ppm (s).

30. $\{C_5H_5[Ph(H)_2P]_2Fe(\text{NCMe})\}BF_4$ (**20b**)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 7.58 - 7.41$ (m, 10 H, H_5C_6), 6.11 [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 355.5 \text{ Hz}$, 2 H, HP], 5.73 [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 354.4 \text{ Hz}$, 2 H,

HP], 4.46 [t, ${}^3J(\text{PFeCH}) = 2.4$ Hz, 5 H, H_5C_5], 1.87 ppm [t, ${}^5J(\text{PFeNCCH}) = 1.7$ Hz, 3 H, H_3CCN].

${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 134.55$ (s, br, CN), 133.30 [vt, ${}^{\beta}J(\text{PCC}) + {}^4J(\text{PFePCC}) = 4.5$ Hz, *o*-C], 131.07 [vt, ${}^{\dagger}J(\text{PCCCC}) + {}^6J(\text{PFePCCCC}) = 1.4$ Hz, *p*-C], 129.73 [vt, ${}^{\beta}J(\text{PCCC}) + {}^5J(\text{PFePCCC}) = 5.2$ Hz, *m*-C], 126.57 [vt, ${}^{\dagger}J(\text{PC}) + {}^3J(\text{PFePC}) = 23.8$ Hz, *i*-C], 78.62 [t, ${}^2J(\text{PFeC}) = 1.7$ Hz, C_5H_5], 3.97 ppm (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CN}$).

${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = -12.52$ ppm (s).

31. $\{\text{C}_5\text{H}_5[\textit{p}\text{-F-C}_6\text{H}_4(\text{H})_2\text{P}]_2\text{Fe}(\text{NCMe})\}\text{BF}_4$ (20c)

${}^1\text{H}$ -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 7.60$ [ddd, ${}^3J(\text{PCCH}) = 11.1$ Hz, ${}^3J(\text{HCCH}) = 8.5$ Hz, ${}^4J(\text{FCCCH}) = 5.6$ Hz, 4 H, H-2], 7.21 [dd, ${}^3J(\text{HCCH}) = 8.5$ Hz, ${}^3J(\text{FCCH}) = 8.5$ Hz, 2 H, H-3], 6.17 [${}^1J(\text{PH}) + 2\cdot{}^3J(\text{PFePH}) = 352.1$ Hz, 2 H, HP], 5.79 [${}^1J(\text{PH}) + 2\cdot{}^3J(\text{PFePH}) = 344.4$ Hz, 2 H, HP], 4.51 [t, ${}^3J(\text{PFeCH}) = 2.4$ Hz, 5 H, H_5C_5], 1.99 ppm (s, 3 H, H_3CCN).

${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 163.73$ [dvt, ${}^1J(\text{FC}) = 248.5$ Hz, ${}^{\dagger}J(\text{PCCCC}) + {}^6J(\text{PFePCCCC}) = 1.5$ Hz, C-4], 134.87 [dvt, ${}^3J(\text{FCCC}) = 8.7$ Hz, ${}^{\beta}J(\text{PCC}) + {}^4J(\text{PFePCC}) = 5.5$ Hz, C-2], 133.89 (s, br, CN), 121.39 [vtd, ${}^{\dagger}J(\text{PC}) + {}^3J(\text{PFePC}) = 24.1$ Hz, ${}^4J(\text{FCCCC}) = 3.5$ Hz, C-1], 115.86 [dvt, ${}^2J(\text{FCC}) = 21.7$ Hz, ${}^{\beta}J(\text{PCCC}) + {}^5J(\text{PFePCCC}) = 5.5$ Hz, C-3], 77.77 [t, ${}^2J(\text{PFeC}) = 1.7$ Hz, C_5H_5], 3.52 ppm (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CN}$).

${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = -13.73$ ppm (s).

32. $\{\text{C}_5\text{H}_5[\textit{Mes}(\text{H})_2\text{P}]_2\text{Fe}(\text{NCMe})\}\text{BF}_4$ (20d)

${}^1\text{H}$ -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 7.03$ (s, 4 H, *m*-H), 5.71 [${}^1J(\text{PH}) + 2\cdot{}^3J(\text{PFePH}) = 358.6$ Hz, 2 H, HP], 5.49 [${}^1J(\text{PH}) + 2\cdot{}^3J(\text{PFePH}) = 345.7$ Hz, 2 H, HP], 4.16 [t, ${}^3J(\text{PFeCH}) = 2.0$ Hz, 5 H, H_5C_5], 2.34 (s, 12 H, *o*- CH_3), 2.28 (s, 6 H, *p*- CH_3), 2.02 ppm (s, br, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CN}$).

${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 141.51$ [vt, ${}^{\beta}J(\text{PCC}) + {}^4J(\text{PFePCC}) = 3.5$ Hz, *o*-C], 141.27 [vt, ${}^{\dagger}J(\text{PCCCC}) + {}^6J(\text{PFePCCCC}) = 1.1$ Hz, *p*-C], 134.59 (s, br, CN), 130.33 [vt, ${}^{\beta}J(\text{PCCC}) + {}^5J(\text{PFePCCC}) = 3.8$ Hz, *m*-C], 122.42 [vt, ${}^{\dagger}J(\text{PC}) +$

$^3J(\text{PFePC}) = 24.4 \text{ Hz}$, $i\text{-C}$], 79.08 [t, $^2J(\text{PFeC}) = 1.4 \text{ Hz}$, C_5H_5], 22.10 [vt, $^1J(\text{PCCC}) + ^5J(\text{PFePCCC}) = 4.5 \text{ Hz}$, $o\text{-CH}_3$], 21.09 (s, $p\text{-CH}_3$), 4.58 ppm (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CN}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = -36.56 \text{ ppm}$ (s).

33. $\{C_5H_5[t\text{-Bu}(H)_2P]_2Fe(CNEt)\}BF_4$ (**21a**)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 4.88$ [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 332.4 \text{ Hz}$, 2 H, HP], 4.73 [t, $^3J(\text{PFeCH}) = 2.0 \text{ Hz}$, 5 H, H_5C_5], 4.29 [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 336.6 \text{ Hz}$, 2 H, HP], 3.67 [q, $^3J(\text{HCCH}) = 7.1 \text{ Hz}$, 2 H, H_2C], 1.27 [d, $^3J(\text{PCCH}) = 15.8 \text{ Hz}$, 18 H, $((\text{H}_3\text{C})_3\text{CP})_2$], 1.26 ppm [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.1 \text{ Hz}$, 3 H, H_3C].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 162.14$ (s, br, NC), 81.48 [t, $^2J(\text{PFeC}) = 1.0 \text{ Hz}$, C_5H_5], 42.14 (s, br, CH_2), 33.04 [vt, $^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{PFePC}) = 16.2 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 30.83 [vt, $^1J(\text{PCC}) + ^4J(\text{PFePCC}) = 1.4 \text{ Hz}$, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$], 16.18 ppm (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = 31.81 \text{ ppm}$ (s).

34. $\{C_5H_5[t\text{-Bu}(H)_2P]_2Fe(CNt\text{-Bu})\}BF_4$ (**21b**)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 4.86$ [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 336.6 \text{ Hz}$, 2 H, HP], 4.73 [t, $^3J(\text{PFeCH}) = 2.0 \text{ Hz}$, 5 H, H_5C_5], 4.29 [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 345.8 \text{ Hz}$, 2 H, HP], 1.42 [s, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CCN}$], 1.27 ppm [d, $^3J(\text{PCCH}) = 16.0 \text{ Hz}$, 18 H, $((\text{H}_3\text{C})_3\text{CP})_2$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 160.71$ (s, br, NC), 80.93 [t, $^2J(\text{PFeC}) = 1.1 \text{ Hz}$, C_5H_5], 59.47 [s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$], 32.58 [vt, $^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{PFePC}) = 16.2 \text{ Hz}$, $\underline{\text{P}}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 31.22 [s, br, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$], 30.26 ppm [vt, $^1J(\text{PCC}) + ^4J(\text{PFePCC}) = 1.7 \text{ Hz}$, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{CP}$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = 31.58 \text{ ppm}$ (s).

35. $\{C_5H_5[Ph(H)_2P]_2Fe(CNEt)\}BF_4$ (**21c**)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 7.58 - 7.41$ (m, 10 H, H_5C_6), 5.93 [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 362.2 \text{ Hz}$, 2 H, HP], 5.62 [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 366.5 \text{ Hz}$, 2 H, HP], 4.68 [t, $^3J(\text{PFeCH}) = 2.2 \text{ Hz}$, 5 H, H_5C_5], 3.49 [qt, $^3J(\text{HCCH}) = 7.1 \text{ Hz}$, $^5J(\text{PFeCNCH}) = 1.7 \text{ Hz}$, 2 H, NCH_2], 1.05 ppm [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.1 \text{ Hz}$, 3 H, H_3C].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 161.35$ (s, br, C=N), 133.59 [vt, $^{\beta}J(\text{PCC}) + ^4J(\text{PFePCC}) = 4.8$ Hz, *o*-C], 131.71 [vt, $^{\beta}J(\text{PCCCC}) + ^6J(\text{PFePCCCC}) = 1.4$ Hz, *p*-C], 130.06 [vt, $^{\beta}J(\text{PCCC}) + ^5J(\text{PFePCCC}) = 5.5$ Hz, *m*-C], 127.68 [vt, $^{\beta}J(\text{PC}) + ^3J(\text{PFePC}) = 26.2$ Hz, *i*-C], 82.02 [t, $^2J(\text{PFeC}) = 1.0$ Hz, C₅H₅], 41.40 (s, CH₂), 15.68 ppm (s, CH₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = -10.60$ ppm (s).

36. $\{C_5H_5[Ph(H)_2P]_2Fe(CNt-Bu)\}BF_4$ (**21d**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 7.61 - 7.43$ (m, 10 H, H₅C₆), 5.98 [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 361.7$ Hz, 2 H, HP], 5.59 [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 366.9$ Hz, 2 H, HP], 4.72 [t, $^3J(\text{PFeCH}) = 2.2$ Hz, 5 H, H₅C₅], 1.18 ppm [s, 9 H, (CH₃)₃].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 159.66$ (s, br, C=N), 133.74 [vt, $^{\beta}J(\text{PCC}) + ^4J(\text{PFePCC}) = 4.8$ Hz, *o*-C], 131.75 [vt, $^{\beta}J(\text{PCCCC}) + ^6J(\text{PFePCCCC}) = 1.4$ Hz, *p*-C], 130.05 [vt, $^{\beta}J(\text{PCCC}) + ^5J(\text{PFePCCC}) = 5.2$ Hz, *m*-C], 127.67 [vt, $^{\beta}J(\text{PC}) + ^3J(\text{PFePC}) = 26.2$ Hz, *i*-C], 82.07 [t, $^2J(\text{PFeC}) = 1.1$ Hz, C₅H₅], 59.21 [s, $\underline{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.60 ppm [s, $\underline{C}(\text{H}_3)_3\text{C}$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = -9.88$ ppm (s).

37. $\{C_5H_5[Ph(H)_2P]_2Fe(PPh_3)\}BF_4$ (**21e**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 7.57 - 7.36$ [m, 15 H, (H₅C₆)₃P], 7.22 - 7.08 [m, 10 H, (H₅C₆)PH₂], 5.72 [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 360.3$ Hz, 2 H, HP], 5.35 [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 352.9$ Hz, 2 H, HP], 4.43 ppm [q, $^3J(\text{PFeCH}) = 2.0$ Hz, 5 H, H₅C₅].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 134.34$ [dt, $^1J(\text{PC}) = 42.4$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 1.7$ Hz, *i*-C_{PPh₃}], 134.04 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.7$ Hz, *o*-C_{PPh₃}], 133.19 [vt, $^{\beta}J(\text{PCC}) + ^4J(\text{PFePCC}) = 4.5$ Hz, *o*-C_{PH₂Ph}], 131.80 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C_{PPh₃}], 131.68 [vt, $^{\beta}J(\text{PCCCC}) + ^6J(\text{PFePCCCC}) = 1.4$ Hz, *p*-C_{PH₂Ph}], 130.21 [vt, $^{\beta}J(\text{PCCC}) + ^5J(\text{PFePCCC}) = 5.2$ Hz, *m*-C_{PH₂Ph}], 129.92 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.7$ Hz, *m*-C_{PPh₃}], 128.00 [vtd, $^{\beta}J(\text{PC}) + ^3J(\text{PFePC}) = 25.5$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 2.7$ Hz, *i*-C_{PH₂Ph}], 82.30 ppm [q, $^2J(\text{PFeC}) = 1.0$ Hz, C₅H₅].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = 70.39$ [t, $^2J(\text{PFeP}) = 58.3$ Hz, PPh_3], -5.97 ppm [d, $^2J(\text{PFeP}) = 58.3$ Hz, PH_2Ph].

38. $\{C_5H_5[\text{Mes}(H)_2P]_2\text{Fe}(\text{CNEt})\}\text{BF}_4$ (**21f**)

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 7.00$ (s, 4 H, *m*-H), 5.50 [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 364.6$ Hz, 2 H, HP], 5.35 [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 358.9$ Hz, 2 H, HP], 4.37 [t, $^3J(\text{PFeCH}) = 2.2$ Hz, 5 H, H_5C_5], 3.56 [qt, $^3J(\text{HCCH}) = 7.1$ Hz, $^4J(\text{PFeCNC}) = 1.7$ Hz, 2 H, NCH_2], 2.32 (s, 12 H, *o*- CH_3), 2.26 (s, 6 H, *p*- CH_3), 1.14 ppm [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.1$ Hz, 3 H, $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 162.83$ (s, br, C=N), 141.64 [vt, $^{\text{f}}J(\text{PCCCC}) + ^6J(\text{PFePCCCC}) = 1.1$ Hz, *p*-C], 141.41 [vt, $^{\text{f}}J(\text{PCC}) + ^4J(\text{PFePCC}) = 3.8$ Hz, *o*-C], 130.46 [vt, $^{\text{f}}J(\text{PCCC}) + ^5J(\text{PFePCCC}) = 4.1$ Hz, *m*-C], 122.63 [vt, $^{\text{f}}J(\text{PC}) + ^3J(\text{PFePC}) = 25.8$ Hz, *i*-C], 82.18 [t, $^2J(\text{PFeC}) = 1.0$ Hz, C_5H_5], 41.43 (s, NCH_2), 22.06 [vt, $^{\text{f}}J(\text{PCCC}) + ^5J(\text{PFePCCC}) = 4.5$ Hz, *o*- CH_3], 21.13 (s, *p*- CH_3), 15.75 ppm (s, CH_3CH_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = -39.12$ ppm (s).

39. $\{C_5H_5[\text{Mes}(H)_2P]_2\text{Fe}(\text{CN}t\text{-Bu})\}\text{BF}_4$ (**21g**)

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 7.01$ [d, $^4J(\text{PCCCH}) = 2.0$ Hz, 4 H, *m*-H], 5.57 [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 365.3$ Hz, 2 H, HP], 5.36 [$^1J(\text{PH}) + 2^{*3}J(\text{PFePH}) = 358.1$ Hz, 2 H, HP], 4.38 [t, $^3J(\text{PFeCH}) = 2.2$ Hz, 5 H, H_5C_5], 2.34 (s, 12 H, *o*- CH_3), 2.27 (s, 6 H, *p*- CH_3), 1.26 ppm [s, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 161.34$ (s, br, C=N), 141.67 [vt, $^{\text{f}}J(\text{PCCCC}) + ^6J(\text{PFePCCCC}) = 1.1$ Hz, *p*-C], 141.46 [vt, $^{\text{f}}J(\text{PCC}) + ^4J(\text{PFePCC}) = 3.8$ Hz, *o*-C], 130.46 [vt, $^{\text{f}}J(\text{PCCC}) + ^5J(\text{PFePCCC}) = 4.1$ Hz, *m*-C], 122.78 [vt, $^{\text{f}}J(\text{PC}) + ^3J(\text{PFePC}) = 25.9$ Hz, *i*-C], 82.36 [t, $^2J(\text{PFeC}) = 1.1$ Hz, C_5H_5], 59.34 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.66 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 22.16 [vt, $^{\text{f}}J(\text{PCCC}) + ^5J(\text{PFePCCC}) = 4.5$ Hz, *o*- CH_3], 21.10 ppm (s, *p*- CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = -37.81$ ppm (s).

40. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(OMe)_3]\}BF_4$ (**22**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 3.80$ [d, $^3J(POCH) = 11.7$ Hz, 9 H, H₃CO], 1.90 ppm [d, $^4J(PFeCCH) = 1.5$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 211.44$ [d, $^2J(PFeC) = 36.5$ Hz, CO], 101.92 [d, $^2J(PFeC) = 1.0$ Hz, $\underline{C}_5(CH_3)_5$], 55.75 [d, $^2J(POC) = 8.3$ Hz, OCH₃], 9.78 ppm [s, $(\underline{C}H_3)_5C$].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 160.61$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(CO) = 2049, 2003$ (vs) cm⁻¹

41. $[C_5Me_5(OC)_2Fe(PH_3)]BF_4$ (**23**) und $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Me]\}BF_4$ (**24**)

1H -NMR (CD₂Cl₂, 300.4 MHz): Verhältnis (bestimmt aus der Integration der P-H-Signale):73:27.

23: $\delta = 4.26$ [d, $^1J(PH) = 383.3$ Hz, 3 H, HP], 1.93 ppm [d, $^4J(PFeCCH) = 2.4$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅]. - **24**: $\delta = 4.26$ [dq, $^1J(PH) = 379.8$ Hz, $^3J(HCPH) = 6.4$ Hz, 2 H, HP], 1.92 [d, $^4J(PFeCCH) = 3.1$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅], 1.65 ppm [dt, $^2J(PCH) = 12.3$ Hz, $^3J(HPCH) = 6.4$ Hz, 3 H, (H₃C)P].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₂Cl₂, 75.45 MHz): **23**: $\delta = 209.52$ [d, $^2J(PFeC) = 20.7$ Hz, CO], 100.15 [s, $\underline{C}_5(CH_3)_5$], 9.59 ppm [d, $^3J(PFeCC) = 2.1$ Hz, $(\underline{C}H_3)_5C_5$]. - **24**: $\delta = 210.36$ [d, $^2J(PFeC) = 22.1$ Hz, CO], 99.91 [s, $\underline{C}_5(CH_3)_5$], 9.55 [d, $^3J(PFeCC) = 1.7$ Hz, $(\underline{C}H_3)_5C_5$], 3.67 ppm [$^1J(PC) = 36.5$ Hz, PCH₃].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): **23**: $\delta = -92.52$ ppm (s). - **24**: $\delta = -35.91$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(PH) = 2277$ (w); $\nu(CO) = 2047$ (s), 2002 (vs) cm⁻¹.

V. Röntgenstrukturanalysen

1. {Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(mesityl)phosphan]eisen(II)}-tetrafluoroborat (**3c**)

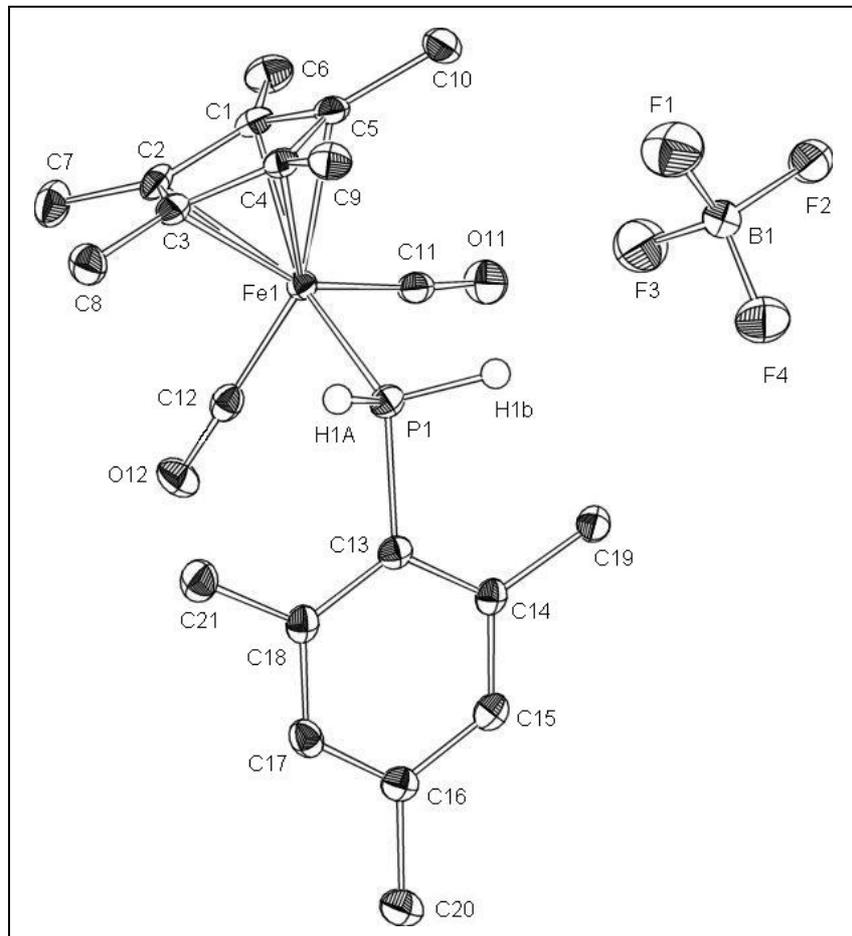


Abb. 1: Molekülstruktur von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Mes]\}BF_4$ (**3c**)

Die Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen (ausgenommen die der PH_2 -Funktion).

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C11 1.7740(15), Fe1-C12 1.7842(16), Fe1-P1 2.2175(4), P1-C13 1.8120(14), P1-H1A 1.339(19), P1-H1B 1.352(11), C11-O11 1.1429(16), C12-O12 1.1386(18); C11-Fe1-C12 95.40(7), C11-Fe1-P1 94.36(5), C12-Fe1-P1 91.15(5), O11-C11-Fe1 174.86(13), O12-C12-Fe1 179.32(13), H1A-P1-H1B 101.5(9), H1A-P1-C13 104.3(6), H1B-P1-C13 103.6(6), Fe1-P1-H1A 112.2(6), C13-P1-Fe1 118.04(5), Fe1-P1-H1B 115.4(6); C11-Fe1-P1-C13 -74.12(7), C12-Fe1-P1-C13 21.38(7).

Die Röntgenstrukturanalyse ergibt für **3c** eine pseudooktaedrische Anordnung der CO-, C₅Me₅- und MesPH₂-Liganden mit Bindungswinkeln von 95.40(7)° (C11-Fe1-C12), 94.36(5)° (C11-Fe1-P1) und 91.15(5)° (C12-Fe1-P1) am zentralen Eisenatom. Die Bindungslängen Fe-C(O) [Fe1-C11 1.7740(15) Å bzw. Fe1-C12 1.7842(16) Å] und Fe1-P1 [2.2175(4) Å] liegen im erwarteten Bereich und entsprechen literaturbekannten Werten^[10]. Der P-H-Abstand [1.339(19), 1.352(11) Å] ist im Vergleich mit dem von P(Mes)₂H [1.36(7) Å]^[11] leicht verkürzt. Der C13-P1-Fe1-Winkel ist mit 118.04(5)° etwas aufgeweitet, was in dem sterischen Anspruch der Phosphorsubstituenten begründet ist. Betrachtet man die Anordnung der Substituenten bezüglich der P1-Fe1-Bindung, so nimmt die Mesitylgruppe am Phosphor die sterisch günstigere Position zwischen den CO-Liganden ein [C11-Fe1-P1-C13 -74.12(7)°, C12-Fe1-P1-C13 21.38(7)°]. Die Moleküle von **3c** sind untereinander durch schwache Wechselwirkungen zwischen den Fluoratomen des Tetrafluoroborat-Anions und der P-H-Funktion (F1-H1P 2.5426 Å) bzw. den Aryl-Wasserstoffatomen (F2-H15 2.4966 Å und F4-H17 2.5248 Å) des Eisenkations verknüpft.

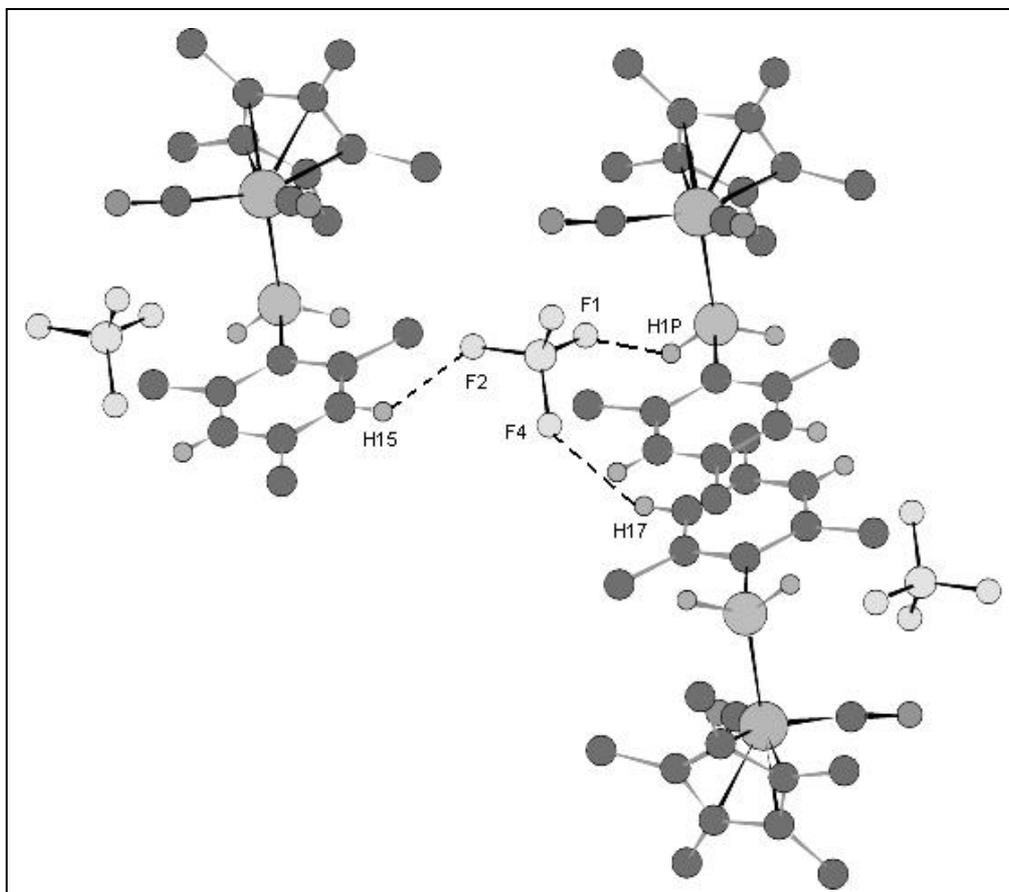
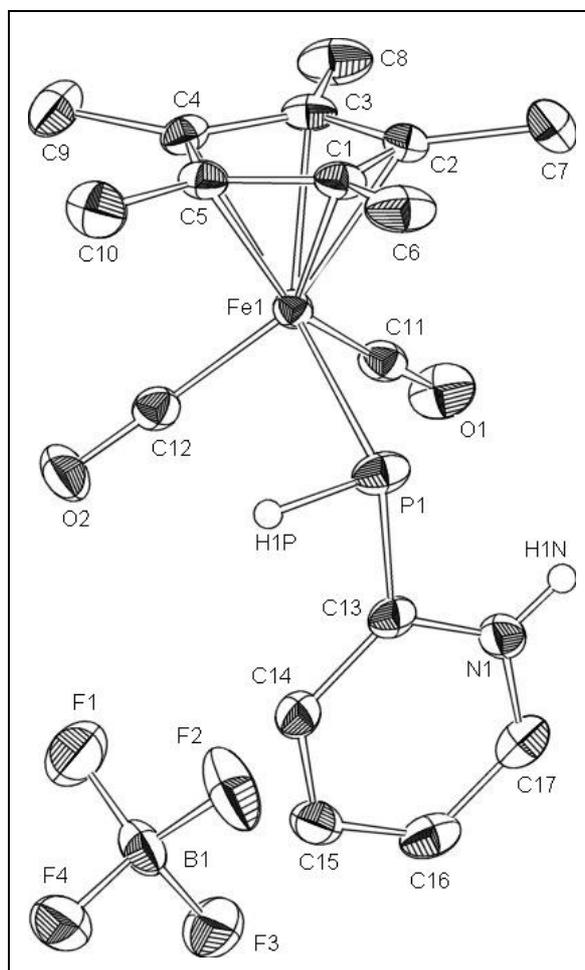


Abb. 2: Verknüpfung der Moleküle von **3c** via PH[⋯]FB und Ar-H[⋯]FB Brücken

2. [Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ferrio](2-pyridinium)phosphan (**10**)Abb. 3: Molekülstruktur von $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-P(H)(2-py-H)}]\text{BF}_4$ (**10**)

Die Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen (ausgenommen die der PH- und NH-Funktion).

Ausgewählte Bindungslängen [\AA], Bindungs- und Torsionswinkel [$^\circ$]: Fe1-C11 1.752(3), Fe1-C12 1.758(4), Fe1-P1 2.3031(8), C11-O1 1.152(3), C12-O2 1.158(4), P1-C13 1.828(3), P1-H1P 1.36(2), N1-H1N 0.85(3), C13-N1 1.357(4); C11-Fe1-C12 95.69(12), C11-Fe1-P1 91.33(9), C12-Fe1-P1 89.43(9), O1-C11-Fe1 177.9(2), O2-C12-Fe 179.2(2), Fe1-P1-H1P 95(2), C13-P1-Fe1 106.16(8), C13-P1-H1P 95(2), C11-Fe1-P1-C13 -38.42(13), C12-Fe1-P1-C13 57.27(13).

Die CO-, C₅Me₅- und Phosphanidoliganden von **10** weisen eine pseudooktaedrische Anordnung um das Eisen-Zentralatom mit den Bindungswinkeln 95.69(12)° (C11-Fe1-C12), 91.33(9)° (C11-Fe1-P1), und 89.43(9)° (C12-Fe1-P1) auf. Die Länge der Fe1-P1-Bindung von 2.3031(8) Å ist im Vergleich zu der von {C₅Me₅(OC)₂Fe[P(H)₂Mes]} BF₄ (**3c**) (2.2175 Å) deutlich elongiert, was auf die abstoßende Wechselwirkung der nichtbindenden Elektronenpaare am Phosphor- und Eisenatom von **10** zurückzuführen ist. Die Substituenten des trivalenten Phosphoratoms ordnen sich verzerrt pyramidal an, was eindeutig für eine Ferriophosphanstruktur des Komplexsalzes **10** spricht. Die Bindungswinkel am Phosphoratom betragen 95° (Fe1-P1-H1P bzw. C13-P1-H1P) und 106.16° (C13-P1-Fe1), womit sich aus der Winkelsumme von 296.16° eine starke Pyramidalisierung am Phosphor ergibt. Als Vergleich soll der H-P-H-Bindungswinkel im PH₃-Molekül mit 93.5°^[12] dienen. Die Aufweitung des C13-P1-Fe1-Winkels auf 106.16° ergibt sich als Folge einer sterischen Wechselwirkung des 2-Pyridyl-Substituenten mit dem Eisenfragment. Der P1-C13-Bindungsabstand liegt mit 1.828(3) Å im charakteristischen Bereich einer P-C-Einfachbindung, wodurch eine π-Wechselwirkung zwischen dem Phosphanido-Phosphor und dem aromatischen System des 2-Pyridyl-Substituenten ausgeschlossen wird^[13]. Die P1-H1P-Bindungslänge von 1.36(2) Å ist identisch zu der in P(Mes)₂H [1.36(7) Å]^[11]. Betrachtet man die Anordnung der Substituenten bezüglich der P1-Fe1-Bindung, so nimmt die 2-Pyridylgruppe am Phosphor die sterisch günstigere Position zwischen den CO-Liganden ein [C11-Fe1-P1-C13 -38.42(13)°, C12-Fe1-P1-C13 57.27(13)°].

3. $\{(Acetonitril)[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan](\eta^5-pentamethylcyclopentadienyl) eisen(II)\}-tetrafluoroborat$ (**15b**) und $\{[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan](\eta^5-pentamethylcyclopentadienyl)(phenyl-phosphan)eisen(II)\}-tetrafluoroborat$ (**16b**)

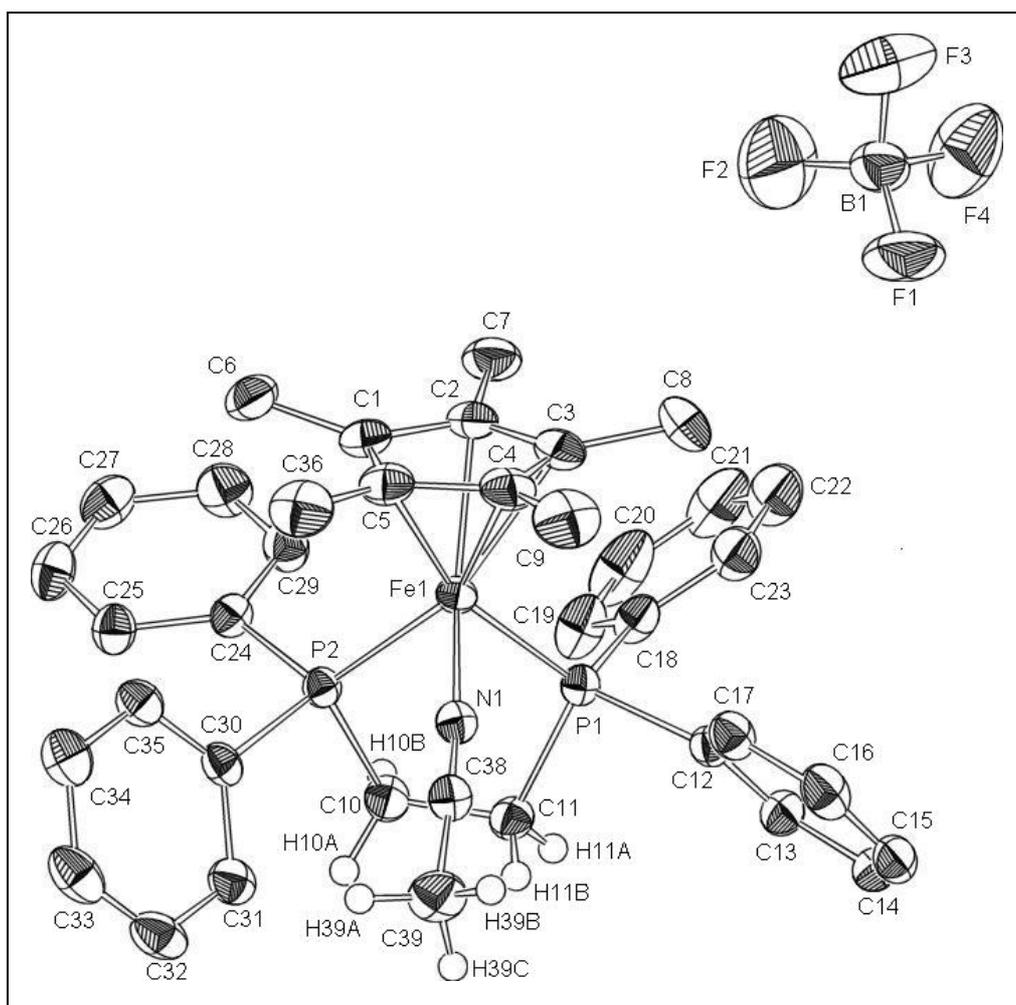


Abb. 4: Molekülstruktur von $[C_5Me_5(dppe)Fe(NCMe)]BF_4$ (**15b**)

Die Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen (ausgenommen die der Ethylenbrücke und der CH_3 -Gruppe des Acetonitrilliganden). Ausgewählte Bindungslängen [\AA], Bindungs- und Torsionswinkel [$^\circ$]: Fe1-N1 1.9059(19), Fe1-P1 2.2179(7), Fe1-P2 2.2343(7), P1-C11 1.849(2), P2-C10 1.864(2), P2-C24 1.836(2), P2-C30 1.836(2), P1-C18 1.837(2), P1-C12 1.845(2), N1-C38 1.144(3), C11-C10 1.534(3), P1-Fe1-P2 86.46(2) N1-Fe1-P2 86.33(6), N1-Fe1-P1 89.24(6), C38-N1-Fe1 176.19(18), N1-C38-C39 177.3(3), C11-C10-P2

110.95(15), C10-C11-P1 111.47(15), Fe1-N1-C38-C39 41(8)°, P2-Fe1-P1-C11 - 25.72(8), P1-Fe1-P2-C10 9.51(9), P1-C11-C10-P2 -33.9(2), C3-C2-C1-C6 167.4(2), C7-C2-C3-C4 170.6(2), C8-C3-C4-C5 170.2(2), C1-C5-C4-C9 172.7(2), C36-C5-C1-C2 175.3(2).

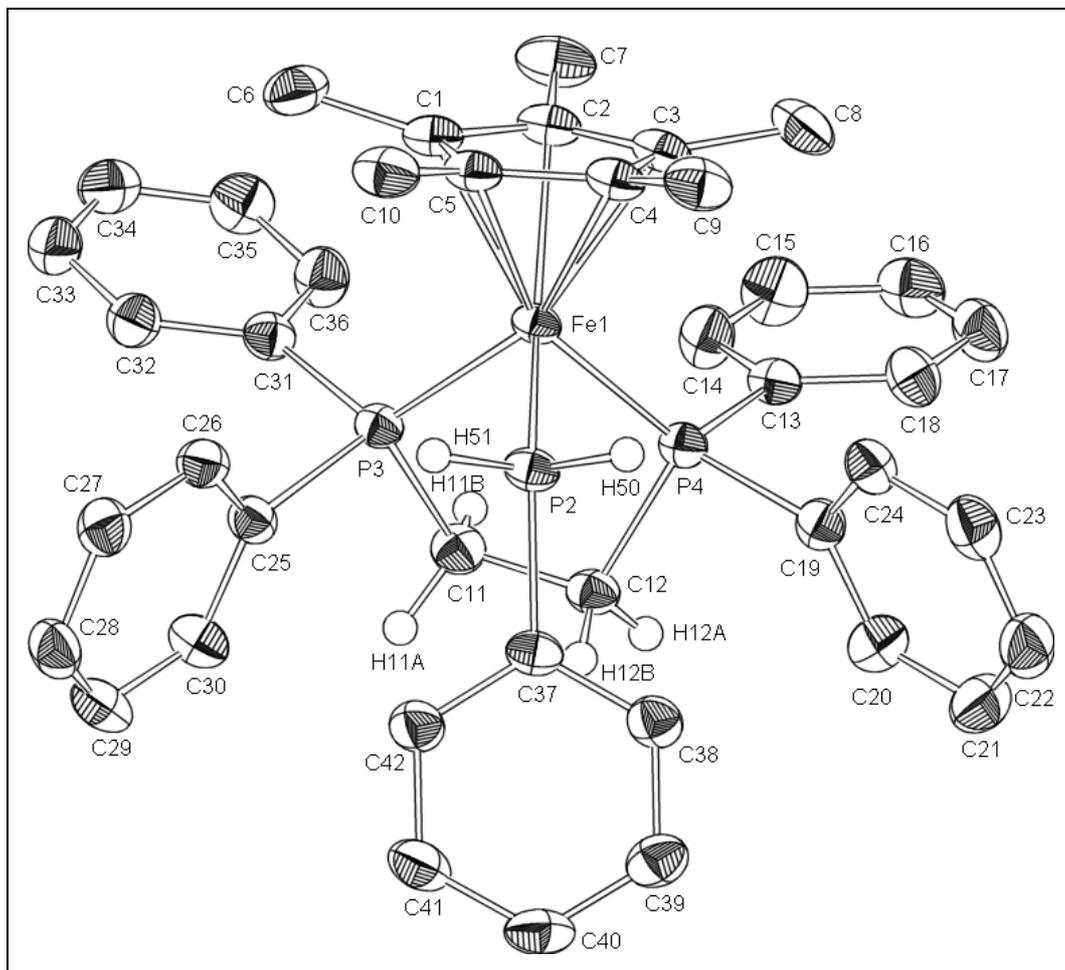


Abb. 5: Molekülstruktur des Kations von $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{dppe})\text{Fe}[\text{P}(\text{H})_2\text{Ph}]]\text{BF}_4 \cdot \text{EtOH}$ (**16b**)

Das BF_4^- -Anion, das EtOH-Molekül und die Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen (ausgenommen die der PH_2 -Gruppierung und der Ethylenbrücke).

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-P4 2.2160(5), Fe1-P2 2.2345(5), Fe1-P3 2.2362(5), H51-P2 1.2876(13), H50-P2 1.2600(13), P2-C37 1.8386(15), P3-C25 1.8334(15), P3-C31 1.8447(16), P3-C11 1.8551(15), P4-C19 1.8308(16), P4-C13 1.8496(15), P4-C12 1.8539(15), C12-C11 1.523(2), Fe1-C1 2.1546(15); C37-P2-H50 95.86, C37-P2-H51 96.72, H50-P2-H51

99.59°, P4-Fe1-P2 92.113(18), P4-Fe1-P3 87.183(16), P2-Fe1-P3 95.254(18), C11-P3-Fe1 109.09(5), C12-P4-Fe1 106.92(5), C37-P2-Fe1 131.23(5), C11-C12-P4 110.00(10), C12-C11-P3 110.60(10), P4-Fe1-P2-C37 -39.43(7), P3-Fe1-P2-C37 47.93(7), P4-Fe1-P3-C11 1.39(6), P3-Fe1-P4-C12 -21.25(5), P4-C12-C11-P3 -41.62(13), C5-C1-C2-C7 -165.82(14), C4-C5-C1-C6 -167.15(14), C1-C2-C3-C8 168.58(14), C1-C5-C4-C9 -165.98(14), C10-C5-C1-C2 170.03(14).

Die Kationen der Komplexsalze **15b** und **16b** bilden eine Pianostuhl-Struktur aus mit der Pentamethylcyclopentadienyl-Einheit in der apikalen Position. Für **15b** zeigen die von den basalen Phosphor- und Stickstoffatomen mit dem Eisen eingeschlossenen Winkel mit 86.46(2)° (P1-Fe1-P2), 86.33(6)° (N1-Fe1-P2) und 89.24(6)° (N1-Fe1-P1) ähnliche Werte. Eine signifikante Aufweitung findet sich für die P4-Fe1-P2-[92.113(18)°] und P2-Fe1-P3-Winkel [95.254(18)°] von **16b**, was vornehmlich sterische Gründe haben dürfte, während der P4-Fe1-P3-Winkel mit 87.183(16)° annähernd mit dem von **15b** übereinstimmt. Sowohl die Werte für die Fe-P-Bindungsabstände mit 2.2179(7) Å (Fe1-P1) und 2.2343(7) Å (Fe1-P2) für **15b** bzw. 2.2160(5) Å (Fe1-P4), 2.2362(5) Å (Fe1-P3) und 2.2345(5) Å (Fe1-P2) für **16b** als auch die C-C-Bindungslänge der Ethyleneinheit im dppe-Liganden mit 1.534(3) Å (C11-C10) für **15b** und 1.523(2) Å (C12-C11) für **16b** liegen im erwarteten Bereich^[26]. Auffällig sind die nahezu identischen Fe-P-Bindungsabstände des dppe-Liganden und des *primär*-Phosphanliganden in **16b**.

Der Fe1-N1-Abstand von **15b** ist mit 1.9059(19) Å deutlich kürzer als die Fe-P1 bzw. Fe1-P2-Abstände, was auf den kleineren Atomradius vom Stickstoff zurückzuführen ist. Dieser Abstand ist jedoch deutlich größer als der der Fe-C(O)-Bindungen des Biscarbonylkomplexes {C₅Me₅(OC)₂Fe[P(H)₂Mes]}BF₄ (**3c**) mit 1.7740(15) bzw. 1.7842(16) Å, was, bei nahezu gleichen kovalenten Radien von N und C, der weniger ausgeprägten Rückbindung bei dem CH₃CN-Liganden zuzuschreiben ist. Der N1-C38-Bindungsabstand liegt mit einem Wert von 1.144(3) Å im erwarteten Bereich einer C-N-Dreifachbindung^[10]. Die annähernd lineare Koordination des Acetonitrilliganden wird durch die Winkel C38-N1-Fe1 [176.19(18)°] und N1-C38-C39 [177.3(3)°] bestätigt. In **16b** findet man einen P-H-Abstand von 1.2876(13) bzw. 1.2600(13) Å, welcher im Vergleich mit dem von P(Mes)₂H [1.36(7) Å]^[11] signifikant verkürzt ist. Der C37-P2-Fe1-Winkel in **16b** ist mit 131.23(5)° gegenüber dem idealen Tetraederwin-

kel stark aufgeweitet, was in dem sterischen Anspruch des Eisenfragments begründet ist. Demgegenüber sind die Winkel unter Beteiligung der Wasserstoffatome deutlich verkleinert [C37-P2-H50 95.86°, C37-P2-H51 96.72° und H50-P2-H51 99.59°]. Betrachtet man die Anordnung der Substituenten bezüglich der P2-Fe1-Bindung in **16b**, so nimmt die Phenylgruppe am *primären* Phosphoratom die sterisch günstigere Position zwischen den dppe-Phosphoratomen und somit *anti*-Stellung zum C₅Me₅-Liganden ein [P4-Fe1-P2-C37 -39.43(7)°, P3-Fe1-P2-C37 47.93(7)°].

Die C-C-P-Bindungswinkel des Chelatphosphanliganden von 110.95(15)° (C11-C10-P2) und 111.47(15)° (C10-C11-P1) (**15b**) bzw. 110.00(10)° (C11-C-12-P4) und 110.60(10)° (C12-C11-P3) (**16b**) sind nahezu identisch und liegen in dem für dppe-Chelatphosphankomplexe bekannten Bereich^[5].

Die starke Verdrillung des fünfgliedrigen Chelatringes wird durch Torsionswinkel von bis zu -41.62(13)° (P4-C12-C11-P3) (**16b**) bzw. -33.9(2)° (P1-C11-C10-P2) verdeutlicht, wobei sich die Ethylenbrücke unterhalb der von den Atomen P2-Fe1-P1 bzw. P3-Fe1-P4 aufgespannten Ebene ausrichtet. Für den C₅Me₅-Liganden findet man eine deutliche Torsion der Methylgruppen aus der Ebene der η⁵-gebundenen Ringatome mit einer maximalen Auslenkung von 12.6° (**15b**) bzw. 14.18° (**16b**), die im Vergleich zur Biscarbonylspezies {C₅Me₅(OC)₂Fe[P(H)₂Mes]}BF₄ (**3c**) mit einer maximalen Auslenkung von 3.69° drastisch vergrößert ist und sich durch den höheren Raumanpruch der Liganden am Eisen erklärt.

5. $\{[(4R,5R)\text{-}(-)\text{-bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan}](\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\text{phenylphosphan})\text{eisen(II)}\}\text{tetrafluoroborat (16d)}$

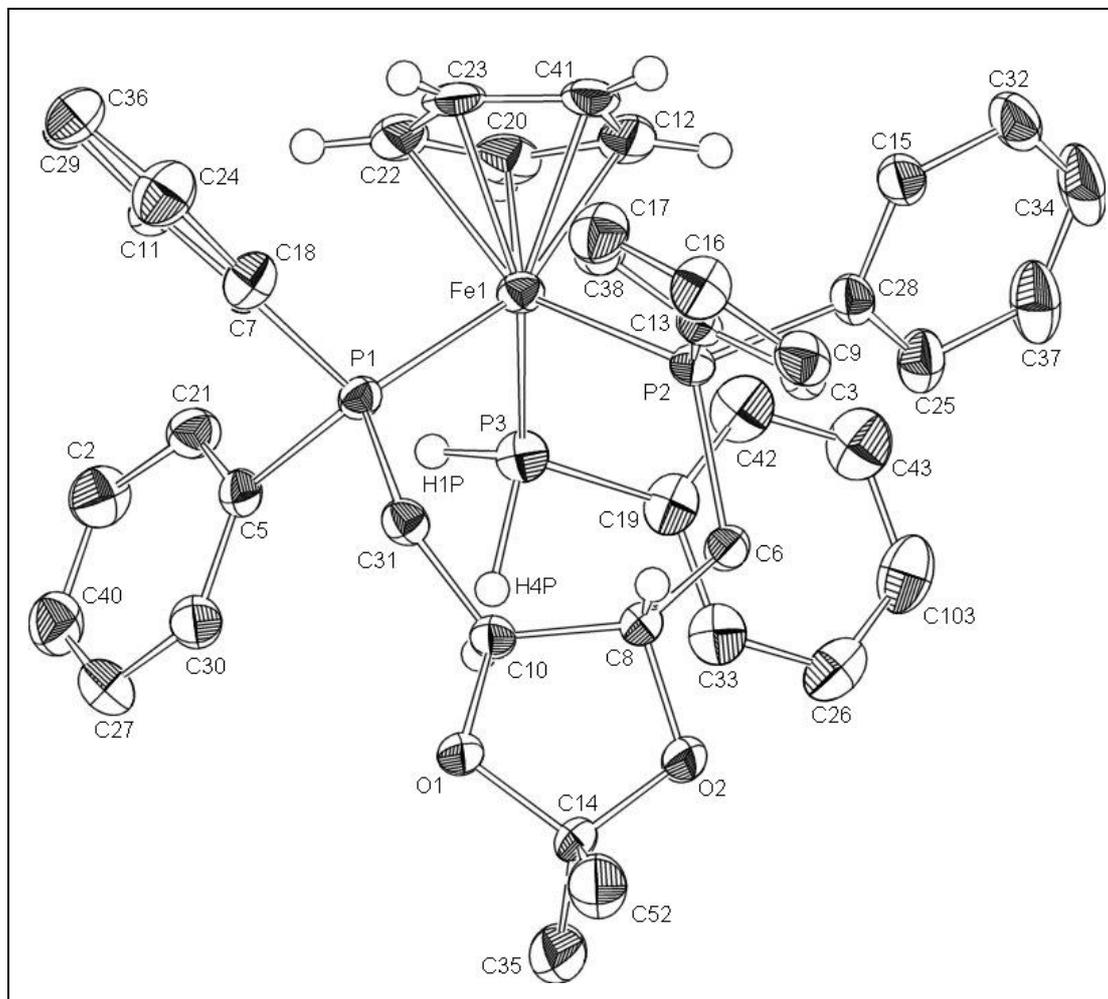


Abb. 6: Molekülstruktur des Kations von $\{C_5H_5[(-)\text{-DIOP}]\text{Fe}[P(H)_2Ph]\}BF_4 \cdot 2MeCN$ (**16d**)

Das BF_4 -Anion, die Acetonitril-Moleküle und die Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen (ausgenommen die der PH_2 -Gruppierung und der Kohlenstoffbrücke).

Ausgewählte Bindungslängen [\AA], Bindungs- und Torsionswinkel [$^\circ$]: Fe1-P3 2.2049(10), Fe1-P2 2.2177(9), Fe1-P1 2.2395(9), P3-H1P 1.3227(11), P3-H4P 1.4114(11), P1-C31 1.841(3), P1-C7 1.848(3), P1-C5 1.850(3), P3-C19 1.831(3), P2-C28 1.829(3), P2-C13 1.833(3), P2-C6 1.857(3); P2-Fe1-P1 97.95(3), P3-Fe1-P2

96.45(4), P3-Fe1-P1 89.94(4), C19-P3-Fe1 122.86(12), H1P-P3-HP4 94.86(7), C19-P3-HP1 101.44(8), C19-P3-HP4 93.92(8), H1P-P3-Fe1, 117.19(9), H4P-P3-Fe1 120.80(8), C31-P1-Fe1 119.34(11), C6-P2-Fe1 119.31(11); C19-P3-Fe1-C20 79.886, P2-Fe1-P1-C31 -8.573, P1-Fe1-P2-C6 61.246, C10-C31-P1-Fe1 -56.481, C31-C10-C8-C6 -86.723, O2-C8-C10-O1 38.743, P1-Fe1-P3-C19 -150.225, C19-P3-Fe1-P2 -52.233, Cp(z)-Fe1-P3-C19 77.923.

Analog zu **15b** und **16b** zeigt das Kation des Komplexsalzes **16d** eine pseudooktaedrische Anordnung der Liganden am Metall [P2-Fe1-P1 97.95(3)°, P3-Fe1-P2 96.45(4)°, P3-Fe1-P1 89.94(4)°]. Die Fe-P-Bindungsabstände liegen mit 2.2049(10) bis 2.2395(9) Å im erwarteten Bereich. Die P-Fe-P-Winkel unterscheiden sich jedoch deutlich von denen für **15b** und **16b** gefundenen, was im Vorliegen eines sieben-gliedrigen Chelatrings begründet ist. Es wird eine deutliche Winkelaufweitung des P2-Fe1-P1-Winkels auf 97.95(3)° [86.33(6)° (**15b**), 87.183(16)° (**16b**)] beobachtet. Die Chiralität des Chelatphosphanliganden bedingt neben einer asymmetrischen Anordnung der Phenylgruppen des DIOP-Liganden auch eine grundlegend andere Anordnung des Phenylsubstituenten am PhPH₂-Liganden. Im Vergleich zu den *primär*-Phosphankomplexen **3c**, **10**, **16b** sowie den analogen Molybdän- und Wolframverbindungen^[3], in denen der PH₂-Phenylsubstituent sich annähernd *anti*-ständig zum Cyclopentadienylliganden anordnet, bevorzugt **16d**, wie aus dem Torsionswinkel Cp(z)-Fe1-P3-C19 77.923° folgt, eine *gauche*-Konformation. Aus dieser Tatsache ergeben sich P3-Fe1-P2- und P3-Fe1-P1-Bindungswinkel von 96.45(4)° und 89.94(4)°. Die Diskrepanz der beiden Winkel folgt aus der Anordnung des Phenylsubstituenten und der damit verbundenen abstoßenden Wechselwirkung mit dem P2(Ph)₂-Fragment des Chelatliganden. Die stereochemische Induktion des chiralen DIOP-Liganden lässt sich hauptsächlich an den deutlichen Unterschieden der P-H-Bindungsabstände erkennen. So beträgt die P3-H1P-Bindungslänge 1.3227(11) Å, was im Bereich der bisher diskutierten *primär*-Phosphankomplexe liegt, die P3-H4P-Bindungslänge ist mit 1.4114(11) Å deutlich vergrößert und erreicht annähernd den Wert von PH₃ (1.439 Å)^[11b]. Der C19-P3-Fe1-Winkel mit 122.86(12)° und die H-P-Fe-Winkel mit 117.19° [H1P-P3-Fe1] und 120.80° [H4P-P3-Fe1] sind gegenüber dem idealen Tetraederwinkel deutlich aufgeweitet, was in dem hohen sterischen Anspruch des Eisenfragments und des Phenylsubstituenten begründet ist. Demgegenüber sind

die Winkel ohne Beteiligung des Eisenfragments deutlich verkleinert [C19-P3-HP4 93.92°, C19-P3-HP1 101.44° und H1P-P3-H4P 94.86°]. Im siebengliedrigen Chelatring sind die Winkel C31-P1-Fe1 [119.34(11)°] und C6-P2-Fe1 [119.31(11)°] im Vergleich zu **16b**, das einen fünfgliedrigen Chelatring besitzt um ca. 10° aufgeweitet. Abb. 7. stellt die Struktur des Chelatringes dar, aus der die verschiedenen Stellungen der Phenylsubstituenten (angedeutet durch die Atome C13, C28, C7, C5) an P1 und P2 klar ersichtlich sind.

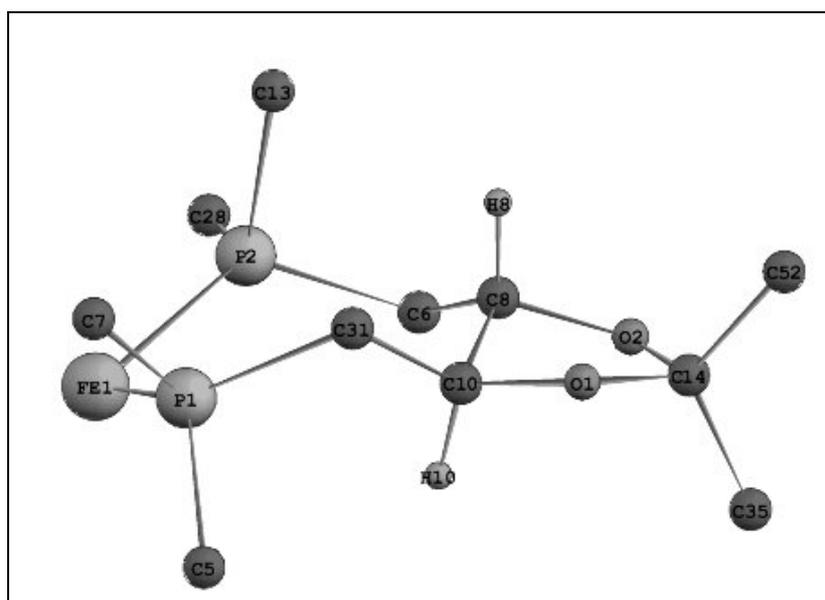


Abb. 7: Struktur des siebengliedrigen Chelatringes von **16d**

Weiterhin ist eine starke Verdrillung des Chelatringes in Richtung auf eine Kronenform zu beobachten. Während die Atome P2-Fe1-P1-C31 [-8.573°] nahezu in einer Ebene liegen, finden sich für die Anordnungen mit P1-Fe1-P2-C6 (61.246°), C10-C31-P1-Fe1 (-56.481°) und C31-C10-C8-C6 (-86.723°) starke Abweichungen von der Planarität. Die äquatoriale Stellung der Sauerstoffatome an C8 und C10 lässt sich aus dem O2-C8-C10-O1-Torsionswinkel von 38.743° ableiten.

V. Experimentalteil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt. - ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR: Bruker AMX 400 und JEOL Lambda 300 [chem. Versch. bez. auf das jeweilige Solvens als Standard bzw. TMS extern oder H_3PO_4 (85%)]. - IR: Bruker IFS 25 oder Perkin Elmer 283. - Schmelzpunkte: Differential-Thermoanalyse (Du Pont 9000). - Die eingesetzten Lösungsmittel wurden zur Trocknung über LiAlH_4 (Diethylether, Pentan), Na/K-Legierung (Toluol) oder P_2O_5 (Acetonitril, Dichlormethan) destilliert und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt. Die Ausgangsmaterialien: $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{Fe}]\text{BF}_4$ ^[14], $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_3\text{Fe}]\text{BF}_4$ ^[15], $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ ^[16], $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{BF}_4$ ^[17], $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe-P(H)Ph}$ ^[1], $t\text{-BuPH}_2$ ^[18], PhPH_2 ^[19], MesPH_2 ^[20], $o\text{-TolPH}_2$ ^[21], $p\text{-F-C}_6\text{H}_4$ ^[22], Ph(Me)PH ^[23], $(2\text{-py})\text{PH}_2$ ^[24] und PMe_3 ^[25] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Folgende Reagentien wurden vorbehandelt: Triethylamin wurde durch Refluxieren über Calciumhydrid und Kaliumhydroxid getrocknet und anschließend unter Stickstoffatmosphäre destilliert. PCl_3 bzw. P(OMe)_3 wurden einer fraktionierenden Destillation unterzogen. PH_3 wurde durch Hydrierung von P(On-Bu)_3 mit LiAlH_4 in Diethylether erzeugt und der Gasstrom durch eine Kühlfalle ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) gereinigt. Das eingesetzte Chlortrimethylsilan wurde unmittelbar vor Reaktionsbeginn bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum von gelöstem Chlorwasserstoff befreit. Alle weiteren Reagenzien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

1. *{Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(tert.-butyl)phosphan]eisen(II)}-tetrafluoroborat (**3a**):*

Eine Lösung von 1.27 g (3.51 mmol) $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_3\text{Fe}]\text{BF}_4$ (**1b**) und 317 mg (3.51 mmol) $t\text{-BuPH}_2$ (**2a**) in 20 ml Acetonitril wird für 96 h bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, wobei ein Farbumschlag von gelb nach orange eintritt. Die Reaktionsmischung wird i. Vak. bis auf 3 ml eingeeengt, **3a** mit 30 ml Diethylether ausgefällt, abgetrennt und nach dreimaligem Waschen mit je 5 ml Diethylether i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 1.29 g (86 %). - Hellgelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: $86\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.).

C₁₆H₂₆BF₄FeO₂P (424.01)

Ber.: C 45.32, H 6.18

Gef.: C 43.76, H 5.99

2. {Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(phenyl)phosphan]eisen(II)}-tetrafluoroborat (**3b**):

a) Analog 1. aus 1.27 g (3.51 mmol) [C₅Me₅(OC)₃Fe]BF₄ (**1b**) und 387 mg (3.51 mmol) PhPH₂ (**2b**) in 20 ml Acetonitril nach 36 h bei 70 °C. - Ausb.: 1.44 g (93 %). - Hellgelbes mikrokristallines Pulver.

b) Analog 6. aus 600 mg (1.21 mmol) [C₅Me₅(OC)₂Fe]₂ (**6**), 286 mg (3.16 mmol) PhPH₂ (**2b**) und 665 mg (2.44 mmol) [(C₅H₅)₂Fe]BF₄ (**7**). - Ausb.: 1.08 g (99 %). - Hellgelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 112 °C (Zers.).

C₁₈H₂₂BF₄FeO₂P (444.01)

Ber.: C 48.69, H 4.99

Gef.: C 48.46, H 4.95

3. {Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(mesityl)phosphan]eisen(II)}-tetrafluoroborat (**3c**):

Analog 1. aus 1.27 g (3.51 mmol) [C₅Me₅(OC)₃Fe]BF₄ (**1b**) und 535 mg (3.51 mmol) MesPH₂ (**2c**) in 20 ml Acetonitril nach 46 h bei 70 °C. - Ausb.: 1.55 g (91 %). - Hellgelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 155 °C (Zers.).

C₂₁H₃₈BF₄FeO₂P (468.08)

Ber.: C 51.89, H 5.81

Gef.: C 51.48, H 5.81

4. {Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(*para*-Fluor-phenyl)phosphan]

eisen(II)-tetrafluoroborat (**3d**):

Analog 1. aus 3.00 g (8.29 mmol) $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_3\text{Fe}]\text{BF}_4$ (**1b**) und 1.06 g (8.29 mmol) *p*-F-C₆H₄PH₂ (**2d**) in 40 ml Acetonitril nach 48 h bei 70 °C. - Ausb.: 3.75 g (98 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 122 °C (Zers.).

C₁₈H₂₁BF₅FeO₂P (461.99)

Ber.: C 46.80, H 4.58

Gef.: C 46.99, H 4.31

5. {Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)}[(*para*-Fluor-phenyl)phosphan]eisen(II)-tetrafluoroborat (**3e**)

Analog 1. aus 3.00 g (10.28 mmol) $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{Fe}]\text{BF}_4$ (**1a**) und 1.32 g (10.28 mmol) *p*-F-C₆H₄PH₂ (**2d**) in 40 ml Acetonitril nach 6 h bei 70 °C. - Ausb.: 3.91 g (97 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 76 °C (Zers.).

C₁₃H₁₁BF₅FeO₂P (391.85)

Ber.: C 39.85, H 2.83

Gef.: C 39.64, H 2.79

6. {Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(*n*-butyl)phosphan]eisen(II)-tetrafluoroborat (**3f**):

Eine Lösung von 600 mg (1.21 mmol) $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ (**6**) und 234 mg (3.16 mmol) *n*-BuPH₂ (**2e**) in 20 ml Dichlormethan wird über einen Zeitraum von ca. 30 min mit 20 ml einer Suspension von 665 mg (2.44 mmol) $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{BF}_4$ (**7**) in 20 ml Dichlormethan versetzt, bis die Farbe der Lösung von violett nach orange umschlägt. Die Reaktionsmischung wird von Unlöslichem abfiltriert, bis zu einem Volumen von 5 ml eingeeengt, **3f** mit 30 ml Diethylether ausgefällt, abgetrennt und nach viermaligem Waschen mit je 5 ml Diethylether i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 1.01 g (98 %). - Hellgelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 69 °C (Zers.).

C₁₆H₂₆BF₄FeO₂P (424.01)

Ber.: C 45.32, H 6.18

Gef.: C 44.70, H 5.92

7. {Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(ortho-tolyl)phosphan]eisen(II)-tetrafluoroborat (**3g**):

Analog 6. aus 600 mg (1.21 mmol) [C₅Me₅(OC)₂Fe]₂ (**6**), 362 mg (2.91 mmol) o-TolPH₂ (**2f**) und 665 mg (2.44 mmol) [(C₅H₅)₂Fe]BF₄ (**7**). - Ausb.: 1.06 g (95 %). - Hellgelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 175 °C (Zers.).

C₁₉H₂₄BF₄FeO₂P (448.02)

Ber.: C 49.82, H 5.28

Gef.: C 49.67, H 5.27

8. {Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(methyl)(phenyl)(phosphan]eisen(II)-tetrafluoroborat (**5**):

Analog 1. aus 1.00 g (2.76 mmol) [C₅Me₅(OC)₃Fe]BF₄ (**1b**) und 343 mg (2.76 mmol) Me(Ph)PH₂ (**4**) in 20 ml Acetonitril nach 4 h bei 70 °C. - Ausb.: 1.23 g (97 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 121 °C (Zers.).

C₁₉H₂₄BF₄FeO₂P (458.02)

Ber.: C 49.82, H 5.28

Gef.: C 49.64, H 4.99

9. Umsetzung von [C₅Me₅(OC)₂Fe]₂ (**6**) und [(C₅H₅)₂Fe]BF₄ (**7**) mit s-MesPH₂

Analog 1. aus 600 mg (1.21 mmol) [C₅Me₅(OC)₂Fe]₂ (**6**), 811 mg (2.91 mmol) s-MesPH₂ und 665 mg (2.44 mmol) [(C₅H₅)₂Fe]BF₄ (**7**). Anstatt einer Aufhellung der Lösung nach orange intensiviert sich die violette Farbe, was die Zersetzung der 16-Valenzelektronenspezies anzeigt. Aufarbeitung und spektroskopische Analyse des isolierten Produkts läßt keine Bildung von phosphorhaltigen Produkten beobachten.

10. [Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ferrio](mesityl)phosphan (**8**)

Eine Suspension von 600 mg (1.23 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Mes]\}BF_4$ (**3c**) in 30 ml Toluol wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 132 mg (1.30 mmol) NEt_3 versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird Unlösliches abfiltriert und das tiefrote Filtrat i. Vak. zur Trockene eingedampft, wobei **8** als orangefarbener Feststoff verbleibt. - Ausb.: 479 mg (97 %). – Intensiv orange gefärbtes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: $67\text{ }^\circ\text{C}$.

$C_{21}H_{27}FeO_2P$ (398.27)

Ber.: C 63.33, H 6.83

Gef.: C 63.13, H 6.64

11. Umsetzung von $C_5Me_5(OC)_2Fe-P(H)Mes$ (**8**) mit PMe_3 unter thermischen und photochemischen Bedingungen.

Eine Lösung von 389 mg (0.97 mmol) $C_5Me_5(OC)_2Fe-P(H)Mes$ (**8**) in 20 ml Toluol wird mit 146 mg (2.0 mmol) PMe_3 versetzt und 48 h unter Rückfluß erhitzt. ^{31}P -NMR-spektroskopisch ist nach dieser Zeit keine Reaktion zu beobachten. Anschließend werden 0.5 ml dieser Probe im NMR-Rohr für 5 h mit UV-Licht bestrahlt, wobei wiederum ist keine Reaktion zu beobachten.

12. $\{\mu^2$ -2-Pyridyl-phosphido[bis(dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)]tetrafluoroborat (**9**)

Analog 1. aus 1.18 g (4.05 mmol) $[C_5H_5(OC)_3Fe]BF_4$ (**1a**) und 450 mg (4.05 mmol) (2-py)PH₂ (**2g**) in 20 ml Acetonitril nach 1.5 h bei $50\text{ }^\circ\text{C}$. Um eine zusätzliche Reinigung zu erzielen, wird die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockene eingeeengt, der Rückstand mit 5 ml Dichlormethan aufgenommen und **9** mit 18 ml Diethylether ausgefällt. **9** wird erneut in 10 ml Acetonitril aufgenommen und durch Zugabe von 30 ml Diethylether ausgefällt, abfiltriert und nach dreimaligem Waschen mit je 5 ml Diethylether i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 468 mg (42 %). - Orange-grünes Kristallpulver. - Schmp.: $92\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.).

C₁₉H₁₅BF₄Fe₂NO₄P (550.80)

Ber.: C 41.43, H 2.75, N 2.54

Gef.: C 39.92, H 2.76, N 2.72

13. {Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(2-pyridyl)phosphan]eisen(II)-
tetrafluoroborat (**10**)

a) Analog 1. aus 1.50 g (4.14 mmol) [C₅Me₅(OC)₃Fe]BF₄ (**1b**) und 460 mg (4.14 mmol) (2-py)PH₂ (**2g**) in 20 ml Acetonitril nach 9 h bei 70 °C. Um eine zusätzliche Reinigung zu erzielen, wird die Reaktionsmischung i. Vak. zur Trockene eingeeengt, der Rückstand in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und **10** mit 30 ml Diethylether ausgefällt. **10** wird nochmals in 10 ml Acetonitril aufgenommen und erneut durch Zugabe von 30 ml Diethylether ausgefällt, abgetrennt, dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 813 mg (44 %). - Tieforangefarbenes mikrokristallines Pulver.

b) Eine Lösung von 1.50 g (2.82 mmol) {C₅Me₅(OC)₂Fe[P(H)₂(2-py-H)]}(BF₄)₂ (**11**) und 163 mg (3.02 mmol) Natriummetanolat in 20 ml Acetonitril wird für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Flüchtiges i. Vak. entfernt und der Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen, abfiltriert und i. Vak auf ca. 4 ml eingeeengt und **10** durch Zugabe von 30 ml Diethylether ausgefällt, abgetrennt und nach dreimaligem Waschen mit je 10 ml Diethylether i. Vak. getrocknet. Identifizierung erfolgt durch IR- und NMR-spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe. - Ausb.: 1.09 g (87 %). - Schmp.: 108 °C (Zers.).

C₁₇H₂₁BF₄FeNO₂P (444.98)

Ber.: C 45.89, H 4.76, N 3.15

Gef.: C 45.60, H 4.68, N 3.24

14. Umsetzung von [C₅Me₅(OC)₂Fe]₂ (**6**) und [(C₅H₅)₂Fe]BF₄ (**7**) mit (2-py)PH₂ (**2g**)

Analog 1. aus 600 mg (1.21 mmol) [C₅Me₅(OC)₂Fe]₂ (**6**), 539 mg (4.84 mmol) (2-py)PH₂ (**2g**) und 665 mg (2.44 mmol) [(C₅H₅)₂Fe]BF₄ (**7**). Anstatt einer Aufhellung der Lösung nach orange intensiviert sich die violette Farbe, was die Zersetzung der

16-Valenzelektronenspezies anzeigt. Aufarbeitung und spektroskopische Analyse des isolierten Produkts läßt keine Bildung von phosphorhaltigen Produkten beobachten.

15. *{Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(2-pyridylum)phosphan]eisen(II)}-
di-tetrafluoroborat (**11**)*

Eine Lösung von 1096 mg (9.87 mmol)(2-py)PH₂ (**2g**) in 20 ml wird tropfenweise mit 1.3 ml HBF₄*Et₂O (53 %) versetzt, wobei ein orangefarbenes Öl aus der Reaktionslösung ausfällt. Nach Absetzen des Öls wird der überstehende Ether abdekantiert und [(2-py-H)PH₂]BF₄ (**2h**) i. Vak. getrocknet. Es werden 1.74 g (8.72 mmol) **2h** (88 %) erhalten.

Die restliche Umsetzung erfolgt analog 6. aus 1.08 g (2.18 mmol) [C₅Me₅(OC)₂Fe]₂ (**6**), 1.74 g (8.72 mmol) [(2-py-H)PH₂]BF₄ (**2h**) und 1.19 g (4.36 mmol) [(C₅H₅)₂Fe]BF₄ (**7**). Nach einer Reaktionszeit von 3 h scheidet sich ein gelber Feststoff ab, welcher abfiltriert und in 7 ml Acetonitril aufgenommen wird. Die Lösung wird bis zu einem Volumen von 5 ml eingeeengt, **11** mit 30 ml Diethylether ausgefällt, abgetrennt und nach viermaligem Waschen mit je 10 ml Diethylether i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 2.01 g (87 %). - Hellgelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 93 °C (Zers.).

C₁₇H₂₂B₂F₈FeNO₂P (532.80)

Ber.: C 38.32, H 4.16, N 2.63

Gef.: C 37.23, H 4.56, N 3.30

16. *[Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ferrio](2-pyridyl)phosphan (**12**)*

Analog 11. aus 291 mg (0.65 mmol) {C₅Me₅(OC)₂Fe[P(H)₂2-py]}BF₄ (**10**) und 70 mg (0.71 mmol) NEt₃ in 30 ml Toluol. - Ausb.: 215 mg (92 %). - Orangefarbenes Öl.

C₁₇H₂₀FeNO₂P (357.12)

Ber.: C 57.17, H 5.64, N 3.92

Gef.: C 57.12, H 5.78, N 3.76

17. Bis[(μ^2 -2-pyridylphosphido)carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II)]
(13)

Eine Lösung von 215 mg (0.60 mmol) $C_5Me_5(OC)_2Fe-P(H)_2$ -py (**12**) in 20 ml Toluol wird für 72 h unter Rückfluß erhitzt. Unlösliches wird abfiltriert und das grün-braune Filtrat i. Vak. zur Trockene eingedampft, wobei **13** als öliger Rückstand verbleibt. - Ausb.: 188 mg (95 %). – Violett-brauner Feststoff.

$C_{32}H_{40}Fe_2N_2O_2P_2$ (658.33)

Ber.: C 58.38, H 6.12, N 4.26

Gef.: C 57.14, H 5.98, N 3.76

18. {Acetonitril[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan](η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)}-
tetrafluoroborat (**15a**)

Eine Lösung aus 3.00 g (10.28 mmol) $[C_5H_5(OC)_3Fe]BF_4$ (**1a**) und 4.10 g (10.28 mmol) dppe (**14a**) in 120 ml Acetonitril wird bei Raumtemperatur unter Rühren 3 h mit UV-Licht (UV-Quarzlampe TQ 719, 500 W, Hanau) in einer Tauchlampe bestrahlt. Die Lösung wird i. Vak. bis auf 10 ml eingeeengt und **15a** durch Zugabe von 60 ml Diethylether ausgefällt, abgetrennt und nach dreimaligem Waschen mit je 15 ml Diethylether i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 6.32 g (95 %). - Violettes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 131 °C.

$C_{33}H_{32}BF_4FeNP_2$ (647.22)

Ber.: C 61.24, H 4.98, N 2.16

Gef.: C 60.20, H 4.84, N 2.17

19. {Acetonitril[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)
eisen(II)}-tetrafluoroborat (**15b**)

Analog 18. aus 3.72 g (10.28 mmol) $[C_5Me_5(OC)_3Fe]BF_4$ (**1b**) und 4.10 g (10.28 mmol) dppe (**14a**) in 120 ml Acetonitril nach 3 h Bestrahlung mit einer UV-Tauchlampe. - Ausb.: 6.85 g (93 %). - Violettes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 57 °C (Zers.).

$C_{38}H_{42}BF_4FeNP_2$ (717.36)

Ber.: C 60.62, H 5.90, N 2.15

Gef.: C 59.46, H 5.84, N 2.59

20. *{(Acetonitril)[(4R,5R)-(-)-bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan]
(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)}tetrafluoroborat (**15c**)*

Analog 18. aus 468 mg (1.60 mmol) $[C_5H_5(OC)_3Fe]BF_4$ (**1a**) und 800 mg (1.60 mmol) (-)-DIOP (**14b**) in 25 ml Acetonitril nach 3 h Bestrahlung mit UV-Licht. - Ausb.: 1.10 g (92 %). - Violettes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 184 °C.

$C_{38}H_{40}BF_4FeNO_2P_2$ (747.34)

Ber.: C 61.07, H 5.40, N 1.87

Gef.: C 61.14, H 5.60, N 1.88

21. *{(Acetonitril)[(2S,3S)-(-)-bis(diphenylphosphino)butan](η^5 -cyclopentadienyl)
eisen(II)}tetrafluoroborat (**15d**)*

Analog 18. aus 500 mg (1.71 mmol) $[C_5H_5(OC)_3Fe]BF_4$ (**1a**) und 731 mg (1.71 mmol) (-)-CHIRAPHOS (**14c**) in 30 ml Acetonitril nach 3 h Bestrahlung mit UV-Licht. - Ausb.: 1.12 g (97 %). - Violettes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 190 °C.

$C_{35}H_{36}BF_4FeNP_2$ (675.28)

Ber.: C 62.25, H 5.37, N 2.07

Gef.: C 62.14, H 5.31, N 1.99

22. *{[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan](η^5 -cyclopentadienyl)(phenylphosphan)
eisen(II)}-tetrafluoroborat (**16a**)*

Eine Lösung von 2.94 g (4.54 mmol) $[C_5H_5(dppe)Fe(NCMe)]BF_4$ (**15a**) in 60 ml Dichlormethan wird mit 500 mg (4.54 mmol) $PhPH_2$ (**2b**) versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird i. Vak. bis auf 10 ml eingeeengt, **16a** mit 50 ml Diethylether ausgefällt, abgetrennt und nach dreimaligem Waschen mit je 15 ml Diethylether i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 2.97 g (91 %). - Orangefarbenes Pulver. - Schmp.: 123 °C.

C₁₆H₃₂BF₄FeNP₂ (716.27)

Ber.: C 62.04, H 5.07

Gef.: C 61.28, H 5.05

23. *{[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan](η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)(phenylphosphan)eisen(II)}-tetrafluoroborat (16b)*

Analog 22. aus 6.41 g (8.93 mmol) [C₅Me₅(dppe)(MeCN)Fe]BF₄ (**15b**) und 1.13 g (10.27 mmol) PhPH₂ (**2b**) in 80 ml Dichlormethan nach 48 h. - Ausb.: 6.89 g (98 %). - Gelbes Pulver. - Schmp.: 98 °C (Zers.).

C₄₂H₄₆BF₄FeP₃ (786.40)

Ber.: C 63.48, H 6.30

Gef.: C 62.92, H 6.66

24. *{[(4R,5R)-(-)-bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan] (η⁵-cyclopentadienyl)(n-butylphosphan)eisen(II)}-tetrafluoroborat (16c)*

Analog 22. aus 1.35 g (1.81 mmol) {C₅H₅[(-)DIOP](MeCN)Fe}BF₄ (**15c**) und 180 mg (2.00 mmol) n-BuPH₂ (**2e**) in 30 ml Dichlormethan nach 4 h. - Ausb.: 1.35 g (94 %). - Gelbes Pulver. - Schmp.: 103 °C (Zers.).

C₄₀H₄₈BF₄FeO₂P₃ (796.39)

Ber.: C 60.33, H 6.08

Gef.: C 60.07, H 6.28

25. *{[(4R,5R)-(-)-bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan] (η⁵-cyclopentadienyl)(phenylphosphan)eisen(II)}-tetrafluoroborat (16d)*

Analog 22. aus 1.10 g (1.47 mmol) {C₅H₅[(-)DIOP](MeCN)Fe}BF₄ (**15c**) und 162 mg (1.47 mmol) PhPH₂ (**2b**) in 30 ml Dichlormethan nach 3 h. - Ausb.: 1.10 g (91 %). - Orangefarbenes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 70 °C (Zers.).

C₄₂H₄₄BF₄FeO₂P₃ (816.39)

Ber.: C 57.79, H 5.43

Gef.: C 57.65, H 5.46

26. $\{[(4R,5R)-(-)-bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan](\eta^5-cyclopentadienyl)(2-pyridylphosphan)eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**16e**)

Analog 22. aus 483 mg (0.65 mmol) $\{C_5H_5[(-)DIOP](MeCN)Fe\}BF_4$ (**15c**) und 722 mg (0.65 mmol) 2-PyPH₂ (**2g**) in 20 ml Dichlormethan nach 2 h. - Ausb.: 477 mg (91 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 117 °C (Zers.).

$C_{41}H_{43}BF_4FeNO_2P_3$ (817.37)

Ber.: C 57.25, H 5.30, N 1.71

Gef.: C 57.82, H 5.42, N 1.60

27. $\{[(2S,3S)-(-)-bis(diphenylphosphino)butan](\eta^5-cyclopentadienyl)(phenylphosphan)eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**16f**)

Analog 22. aus 1.12 g (1.65 mmol) $\{C_5H_5[(-)CHIRAPHOS](MeCN)Fe\}BF_4$ (**15d**) und 220 mg (1.98 mmol) PhPH₂ (**2b**) in 35 ml Dichlormethan nach 12 h. - Ausb.: 1.22 g (99 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 65 °C (Zers.).

$C_{39}H_{40}BF_4FeP_3$ (744.31)

Ber.: C 62.93, H 5.42

Gef.: C 62.59, H 5.32

28. $\{[(2S,3S)-(-)-bis(diphenylphosphino)butan](\eta^5-cyclopentadienyl)(mesitylphosphan)eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**16g**)

Analog 22. aus 948 mg (1.40 mmol) $\{C_5H_5[(-)CHIRAPHOS](MeCN)Fe\}BF_4$ (**15d**) und 256 mg (1.68 mmol) MesPH₂ (**2c**) in 30 ml Dichlormethan nach 2 d. - Ausb.: 933 mg (85 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 102 °C (Zers.).

$C_{42}H_{46}BF_4FeP_3$ (786.14)

Ber.: C 64.15, H 5.90

Gef.: C 63.39, H 6.28

29. $\{[1,2\text{-Bis(diphenylphosphino)ethan}](\eta^5\text{-cyclopentadienyl)ferrio}\text{phenylphosphan}$
(17)

Eine Suspension von 460 mg (0.64 mmol) $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{dppe})\text{Fe}[\text{P}(\text{H})_2\text{Ph}]\text{BF}_4$ (**16a**) in 30 ml Benzol wird mit 120 mg (1.08 mmol) KO t -Bu versetzt und bei Raumtemperatur für 3 h gerührt. Anschließend wird Unlösliches abfiltriert und das tiefrote Filtrat i. Vak. zur Trockene eingedampft, wobei **17** als intensiv violetter Feststoff verbleibt. - Ausb.: 314 mg (78 %). – Intensiv violettes mikrokristallines Pulver. Die Bestimmung des Schmelzpunktes bzw. der Elementaranalyse war aufgrund der extremen Luftempfindlichkeit von **17** nicht möglich.

$\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{FeP}_3$ (628.46)

Ber.: C 70.71, H 5.61,

Gef.: nicht möglich

30. Umsetzung von $\{\text{C}_5\text{H}_5[(4R,5R)\text{-(-)-DIOP}]\text{Fe}(\text{PH}_2\text{Ph})\}\text{BF}_4$ (**16d**) mit KO t -Bu

Analog 29. nach Aufarbeitung erhält man ein dunkelviolettes viskoses Öl, dessen ^{31}P -NMR-Spektrum hauptsächlich das Vorliegen des freien DIOP-Liganden zeigt.

31. $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{tris}(\text{phenylphosphan})\text{eisen(II)}]\text{-tetrafluoroborat}$ (**18a**)

Eine Lösung von 300 mg (1.03 mmol) $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{Fe}]\text{BF}_4$ (**1a**) und 226 mg (2.06 mmol) PhPH_2 (**2b**) in 20 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur unter Rühren 3 h mit UV-Licht (UV-Quarzlampe TQ 719, 700 W, Hanau) bestrahlt. Die Lösung wird i. Vak. bis auf 5 ml eingeeengt und **18a** durch Zugabe von 30 ml Diethylether ausgefällt, abgetrennt und nach dreimaligem Waschen mit je 5 ml Diethylether i. Vak. getrocknet. Die spektroskopische Analyse des gelben Feststoffs ergab das Vorliegen eines 2:1-Gemisches von **18a** und **1a**. Erneutes Aufnehmen des Feststoffs in 20 ml Dichlormethan, Zugabe von 113 mg **2b** und Bestrahlung für 2 h ergibt analysenreines **18a** nach bereits beschriebener Aufarbeitung. - Ausb.: 524 mg (95 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 81 °C (Zers.).

C₂₃H₂₆BF₄FeP₃ (538.03)

Ber.: C 51.34, H 4.87

Gef.: C 52.23, H 4.71

32. *[(η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl)tris-(phenylphosphan)eisen(II)]-tetrafluoroborat*
(18b)

Analog 31. aus 400 mg (1.11 mmol) [C₅Me₅(OC)₃Fe]BF₄ (**1b**) und 243 mg (2.22 mmol) PhPH₂ (**2b**) in 30 ml Dichlormethan nach einer Bestrahlungsdauer von 2 h. Zusätzliche Reinigung von **18b** erfolgt durch fraktionierende Kristallisation in Dichlormethan / Ether. Ausb.: 524 mg (95 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 123 °C (Zers.).

C₂₈H₃₆BF₄FeP₃ (608.17)

Ber.: C 55.30, H 5.97

Gef.: C 55.02, H 5.81

33. *Umsetzung von C₅H₅(OC)₂Fe-P(H)Ph mit PhPH₂ (2b)*

Eine Lösung aus 724 mg (2.59 mmol) C₅H₅(OC)₂Fe-P(H)Ph und 286 mg (2.59 mmol) PhPH₂ (**2b**) in 30 ml Benzol wird bei Raumtemperatur unter Rühren 5 h mit UV-Licht (UV-Quarzlampe TQ 719, 700 W, Hanau) bestrahlt. ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung zeigt die Entstehung einer 2 Phosphoratom enthaltenden Verbindung. Anschließend wird die Lösung mit 0.5 ml HBF₄*Et₂O versetzt und der entstehende Feststoff abfiltriert. Das ³¹P-NMR-Spektrum dieses Feststoffs zeigt das Vorliegen eines komplexen Produktgemisches, dessen Zusammensetzung nicht aufgeklärt werden konnte.

34. *[(Acetonitril)(η⁵-cyclopentadienyl)bis-(tertiär-butylphosphan)eisen(II)]-tetrafluoroborat (20a)*

Eine Lösung aus 3.00 g (10.28 mmol) [C₅H₅(OC)₃Fe]BF₄ (**1a**) und 1.85 g (20.56 mmol) *t*-BuPH₂ (**2a**) in 120 ml Acetonitril wird bei Raumtemperatur unter Rühren 3 h mit UV-Licht (UV-Quarzlampe TQ 719, 500 W, Hanau) in einer Tauchlampe

bestrahlt. Die Lösung wird i. Vak. bis auf 10 ml eingengt und **20a** durch Zugabe von 60 ml Diethylether ausgefällt, abgetrennt und nach dreimaligem Waschen mit je 15 ml Diethylether i. Vak. getrocknet. Ausb.: 4.13 g (94 %). - Violettes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 90 °C (Zers.).

$C_{15}H_{30}BF_4FeNP_2$ (457.98)

Ber.: C 42.00, H 7.05, N 3.26

Gef.: C 42.14, H 7.06, N 3.24

35. *[(Acetonitril)(η^5 -cyclopentadienyl)bis-(phenylphosphan)eisen(II)]-tetrafluoroborat*
(20b)

Analog 34. aus 3.00 g (10.28 mmol) $[C_5H_5(OC)_3Fe]BF_4$ (**1a**) und 2.26 g (20.56 mmol) $PhPH_2$ (**2b**) nach 2 h Bestrahlung mit einer UV-Tauchlampe. - Ausb.: 4.68 g (97 %). - Dunkelviolettes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 98 °C (Zers.).

$C_{19}H_{22}BF_4FeNP_2$ (468.99)

Ber.: C 48.88, H 4.73, N 2.99

Gef.: C 47.69, H 4.62, N 2.85

36. *[(Acetonitril)(η^5 -cyclopentadienyl)bis-(para-fluor-phenylphosphan)eisen(II)]-tetrafluoroborat* (**20c**)

Analog 34. aus 304 mg (1.04 mmol) $[C_5H_5(OC)_3Fe]BF_4$ (**1a**) und 267 mg (2.08 mmol) $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{PH}_2$ (**2d**) nach 4 h Bestrahlung mit UV-Licht. - Ausb.: 497 mg (94 %). - Violettes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 55 °C (Zers.).

$C_{19}H_{20}BF_6FeNP_2$ (504.97)

Ber.: C 45.19, H 3.99, N 2.77

Gef.: C 44.17, H 3.95, N 2.52

37. *[(Acetonitril)(η^5 -cyclopentadienyl)bis-(mesitylphosphan)eisen(II)]-tetrafluoroborat*
(20d)

Analog 34. aus 3.00 g (10.28 mmol) $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{Fe}]\text{BF}_4$ (**1a**) und 3.13 g (20.56 mmol) MesPH_2 (**2c**) nach 2.5 h Bestrahlung mit einer UV-Tauchlampe. - Ausb.: 5.57 g (98 %). - Dunkelviolettes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 124 °C (Zers.).

$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{BF}_4\text{FeNP}_2$ (553.15)

Ber.: C 54.28, H 6.20, N 2.53

Gef.: C 53.16, H 5.97, N 2.63

38. *[(η^5 -Cyclopentadienyl)(ethylisonitril)bis-(tert.-butylphosphan)eisen(II)]-tetrafluoroborat* (**21a**)

Eine Lösung von 1.29 g (3.00 mmol) $\{\text{C}_5\text{H}_5[\text{t-Bu}(\text{H})_2\text{P}]_2\text{Fe}(\text{NCMe})\}\text{BF}_4$ (**20a**) in 20 ml Dichlormethan wird mit 165 mg (3.00 mmol) Ethylisonitril versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird i. Vak. bis auf 5 ml eingeeengt, **21a** mit 30 ml Diethylether ausgefällt, abgetrennt und nach dreimaligem Waschen mit je 10 ml Diethylether i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 1.27 g (96 %). - Orangefarbenes Pulver. - Schmp.: 83 °C (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{BF}_4\text{FeNP}_2$ (443.04)

Ber.: C 43.38, H 7.28, N 3.16

Gef.: C 42.57, H 6.95, N 3.02

39. *[(tert.-Butylisonitril)(η^5 -cyclopentadienyl)bis-(tert.-Butylphosphan)eisen(II)]-tetrafluoroborat* (**21b**)

Analog 38. aus 1.29 g (3.00 mmol) $\{\text{C}_5\text{H}_5[\text{t-Bu}(\text{H})_2\text{P}]_2\text{Fe}(\text{NCMe})\}\text{BF}_4$ (**20a**) und 255 mg (3.00 mmol) *t*-Butylisonitril in 20 ml Dichlormethan nach 24 h. - Ausb.: 860 mg (61 %). - Gelbes Pulver. - Schmp.: 135 °C (Zers.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{FeNP}_2$ (471.09)

Ber.: C 49.89, H 7.70, N 2.97

Gef.: C 49.64, H 7.56, N 3.08

40. $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{ethylisonitril})\text{bis}-(\text{phenylphosphan})\text{eisen(II)}]\text{-tetrafluoroborat (21c)}$

Analog 38. aus 500 mg (1.07 mmol) $\{\text{C}_5\text{H}_5[\text{Ph}(\text{H})_2\text{P}]_2\text{Fe}(\text{NCMe})\}\text{BF}_4$ (**12b**) und 59 mg (1.07 mmol) Ethylisonitril in 20 ml Dichlormethan nach 24 h. - Ausb.: 466 mg (90 %). – Orangefarbenes zähflüssiges Öl.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{FeNP}_2$ (483.02)

Ber.: C 49.73, H 5.01, N 2.90

Gef.: C 49.23, H 4.89, N 2.76

41. $[(\text{tert-Butylisonitril})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{bis}-(\text{phenylphosphan})\text{eisen(II)}]\text{-tetrafluoroborat (21d)}$

Analog 38. aus 1.42 g (3.02 mmol) $\{\text{C}_5\text{H}_5[\text{Ph}(\text{H})_2\text{P}]_2\text{Fe}(\text{NCMe})\}\text{BF}_4$ (**20b**) und 257 mg (3.02 mmol) *t*-Butylisonitril in 25 ml Dichlormethan nach 72 h. - Ausb.: 1.50 g (97 %). – Orange-braunes zähflüssiges Öl.

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{BF}_4\text{FeNP}_2$ (511.07)

Ber.: C 51.70, H 5.52, N 2.74

Gef.: C 51.40, H 5.30, N 2.56

42. $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{bis}-(\text{phenylphosphan})(\text{triphenylphosphan})\text{eisen(II)}]\text{-tetrafluoroborat (21e)}$

Analog 38. aus 400 mg (0.85 mmol) $\{\text{C}_5\text{H}_5[\text{Ph}(\text{H})_2\text{P}]_2\text{Fe}(\text{NCMe})\}\text{BF}_4$ (**20b**) und 672 mg (2.56 mmol) Triphenylphosphan in 20 ml Dichlormethan nach 48 h. - Ausb.: 526 mg (89 %). - Orangefarbenes Pulver. - Schmp.: 183 °C (Zers.).

$\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{BF}_4\text{FeP}_3$ (690.23)

Ber.: C 60.91, H 4.97

Gef.: C 59.77, H 4.78

43. $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{ethylisonitril})\text{bis}(\text{mesitylphosphan})\text{eisen(II)}]\text{-tetrafluoroborat (21f)}$

Analog 38. aus 1.00 g (1.81 mmol) $\{\text{C}_5\text{H}_5[\text{Mes}(\text{H})_2\text{P}]_2\text{Fe}(\text{NCMe})\}\text{BF}_4$ (**20d**) und 149 mg (1.53 mmol) Ethylisonitril in 20 ml Dichlormethan nach 24 h. - Ausb.: 869 mg (85 %). - Gelbes Pulver. - Schmp.: 103 °C (Zers.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{FeNP}_2$ (567.18)

Ber.: C 55.06, H 6.40, N 2.47

Gef.: C 54.12, H 6.28, N 2.89

44. $[(\text{tert-Butylisonitril})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{bis}(\text{mesitylphosphan})\text{eisen(II)}]\text{-tetrafluoroborat (21g)}$

Analog 26. aus 1.00 g (1.81 mmol) $\{\text{C}_5\text{H}_5[\text{Mes}(\text{H})_2\text{P}]_2\text{Fe}(\text{NCMe})\}\text{BF}_4$ (**20d**) und 231 mg (2.71 mmol) *t*-Butylisonitril in 20 ml Dichlormethan nach 24 h. - Ausb.: 818 mg (73 %). - Gelbes Pulver. - Schmp.: 42 °C (Zers.).

$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{BF}_4\text{FeNP}_2$ (595.23)

Ber.: C 56.50, H 6.77, N 2.35

Gef.: C 55.34, H 6.57, N 2.78

45. Umsetzung von $\{\text{C}_5\text{H}_5[\text{p-F-C}_6\text{H}_4(\text{H})_2\text{P}]_2\text{Fe}(\text{NCMe})\}\text{BF}_4$ (**20c**) mit PMe_3

Eine Lösung von 497 mg (0.98 mmol) $\{\text{C}_5\text{H}_5[\text{p-F-C}_6\text{H}_4(\text{H})_2\text{P}]_2\text{Fe}(\text{NCMe})\}\text{BF}_4$ (**20c**) in 20 ml Dichlormethan wird mit 75 mg (0.98 mmol) PMe_3 versetzt und 24 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird i. Vak. bis auf 5 ml eingengt, mit 30 ml Diethylether versetzt und der ausgefallene Feststoff abgetrennt und nach dreimaligem Waschen mit je 10 ml Diethylether i. Vak. getrocknet. Aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum wird ersichtlich, dass die Reaktion unselektiv verläuft. Sie liefert ein Gemisch der Mono- Bis- und Tris-trimethylphosphan-Komplexe, sowie weitere Produkte, deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte.

46. [Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphit)]eisen(II)}-
tetrafluoroborat (**22**)

Analog 6. aus 600 mg (1.21 mmol) $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ (**6**), 362 mg (2.91 mmol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ und 665 mg (2.44 mmol) $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{BF}_4$ (**7**). - Ausb.: 1.07 g (96 %). - Hellgelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 105 °C (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{FeO}_5\text{P}$ (457.98)

Ber.: C 39.34, H 5.28

Gef.: C 38.94, H 5.22

47. Umsetzung von $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ (**6**) und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{BF}_4$ (**7**) mit PCl_3

Analog 6. aus 600 mg (1.21 mmol) $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ (**6**), 400 mg (2.91 mmol) PCl_3 und 665 mg (2.44 mmol) $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{BF}_4$ (**7**). Anstatt einer Aufhellung der Lösung nach orange intensiviert sich die violette Farbe, was die Zersetzung der 16-Valenzelektronenspezies anzeigt. Aufarbeitung und spektroskopische Analyse des isolierten Produkts läßt keine Bildung von phosphorhaltigen Produkten beobachten.

48. Umsetzung von $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[\text{P}(\text{OMe})_3]\}\text{BF}_4$ (**22**) mit LiAlH_4

Eine Lösung von 608 mg (1.32 mmol) $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[\text{P}(\text{OMe})_3]\}\text{BF}_4$ (**22**) in 20 ml THF wird auf -78°C abgekühlt und über einen Zeitraum von 15 min tropfenweise mit einer Suspension von 302 mg (7.97 mmol) LiAlH_4 in 20 ml THF versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird für 1 h gerührt, wobei sich die Lösung grün verfärbt. Es wird erneut auf -78 °C gekühlt und tropfenweise solange mit etherischer HBF_4 -Lösung versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach der Entfernung flüchtiger Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand in 30 ml Dichlormethan aufgenommen und von Unlöslichem abfiltriert. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung des Filtrats zeigt lediglich unumgesetztes Edukt **22** an.

49. Umsetzung von $[C_5Me_5(OC)_2Fe]_2$ (**6**) und $[(C_5H_5)_2Fe]BF_4$ (**7**) mit PH_3 -Gas

Analog 1. aus 600 mg (1.21 mmol) $[C_5Me_5(OC)_2Fe]_2$ (**6**) und 665 mg (2.44 mmol) $[(C_5H_5)_2Fe]BF_4$ (**7**). Anstatt den Phosphordonor vorzulegen, wird PH_3 -Gas durch eine Kanüle in die Lösung eingeleitet und der austretende Gasstrom mittels Blasenähler überwacht und in den Abzug geleitet. PH_3 wurde durch Hydrierung von 12.00 g $P(O\textit{n}-Bu)_3$ mit 2.00 g $LiAlH_4$ in 40 ml Diethylether in einer gesonderten Apparatur erzeugt. Der Gasstrom wurde durch eine vorgeschaltete Kühlfalle (-78 °C) von Etherrückständen gereinigt. Die Aufarbeitung erfolgt analog 1. Es wird ein Gemisch aus $[C_5Me_5(OC)_2Fe(PH_3)]BF_4$ (**23**) und $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Me]\}BF_4$ (**24**) im Verhältnis 70:30 erhalten. - Ausb.: 893 mg. Diese Reaktion wurde auch unter Verwendung anderer Lösungsmittel wie *o*-Dichlorbenzol, Methanol und Nitrobenzol durchgeführt, wobei zusätzlich zahlreiche Nebenprodukte isoliert wurden, deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte.

50. Strukturbestimmung von $\{Dicarbonyl(\eta^5\textit{-pentamethylcyclopentadienyl})[(mesityl)phosphan]eisen(II)\}\textit{-tetrafluoroborat}$ (**3c**)

Geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Mes]\}BF_4$ (**3c**) in Acetonitril bei Raumtemperatur erhalten.

Summenformel: $C_{21}H_{28}BF_4FeO_2P$, Molekulargewicht: 486.06, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 8.5467(2)$ Å, $b = 13.6107(6)$ Å, $c = 18.9227(8)$ Å, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 95.959(2)^\circ$, $V = 2189.32(14)$ Å³, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient $\mu(Mo-K_\alpha)$: 0.811 mm^{-1} , Dichte_{ber.}: 1.475 gcm^{-3} , Kristallgröße: $0.35 \times 0.25 \times 0.20\text{ mm}$, Transmissionsfaktoren: 55.82 - 57.93 %, Meßbereich: $2.63^\circ < \Theta < 28.33^\circ$, Gesamtelektronenzahl $F(000)$: 1008, Meßtemperatur: 123(2) K, gemessene Reflexe: 22038 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 5296, zur Lösung verwendete Reflexe: 5296, Parameter: 287, Reflex-Parameter-Verhältnis: 18.45, GooF = 1.065, Restelektronendichte: $0.316 / - 0.385\text{ eÅ}^{-3}$, $R_1 = 0.0283$, $wR_2 = 0.1248$.

Die Strukturlösung erfolgte durch die Patterson-Schweratom-Methode und die Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[27] und SHELXL-97^[28]. Die Nichtwasserstoff-

atome wurden durch Fourier-Transformation ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert (full-matrix least-squares). Die Positionen der Wasserstoffe H1A und H1B wurden gefunden und isotrop verfeinert, die Positionen der restlichen Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung der Strukturfaktoren berücksichtigt.

51. *Strukturbestimmung von {Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(2-pyridyl)phosphan]eisen(II)}-tetrafluoroborat (**10**)*

Geeignete dunkelorange Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2-2-py]\}BF_4$ (**3i**) in Acetonitril bei Raumtemperatur erhalten.

Summenformel: $C_{17}H_{21}BF_4FeNO_2P$, Molekulargewicht: 444.98, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $P2_1/c$ (No. 14), $a = 11.8812(12)$ Å, $b = 9.728(9)$ Å, $c = 17.513(2)$ Å, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 101.352(12)^\circ$, $V = 1984(2)$ Å³, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient $\mu(Mo-K_\alpha)$: 0.888 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 1.489 gcm⁻³, Kristallgröße: $0.50 \times 0.40 \times 0.40$ mm, Transmissionsfaktoren: 66.51 - 71.77 %, Meßbereich: $3.11^\circ < \Theta < 22.50^\circ$, Gesamtelektronenzahl $F(000)$: 912, Meßtemperatur: $173(2)$ K, gemessene Reflexe: 2599 auf einem Bruker Smart-Apex Diffraktometer mit D8 Goniometer, unabhängige Reflexe: 2599, zur Lösung verwendete Reflexe: 2599, Parameter: 352, Reflex-Parameter-Verhältnis: 7.38, Anzahl der restraints: 159, GooF = 1.052, Restelektronendichte: $0.280 / -0.442$ eÅ⁻³, $R_1 = 0.0311$, $wR_2 = 0.0802$.

Die Strukturlösung erfolgte durch die Patterson-Schweratom-Methode und die Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[27] und SHELXL-97^[28]. Die Nichtwasserstoffatome wurden durch Fourier-Transformation ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert (full-matrix least-squares). Die Positionen der Wasserstoffe H1P und H1N wurden gefunden und isotrop verfeinert, die Positionen der restlichen Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung der Strukturfaktoren berücksichtigt. Für die Fluoratome F1-F4 der BF₄-Gruppe konnten mit Hilfe von Abstands- und ADP-restraints jeweils drei Lagen verfeinert werden. Die Besetzungsfaktoren wurden auf die Werte 0.42, 0.39 und 0.19 verfeinert. Für die

Wasserstoffatome H1P und H1N konnten mit Hilfe von Abstands- und ADP-*restraints* jeweils zwei Lagen verfeinert werden. Die Besetzungsfaktoren wurden auf die Werte 0.50 und 0.50 verfeinert.

52. *Strukturbestimmung von {(Acetonitril)[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II)}-tetrafluoroborat (**15b**)*

Geeignete purpurfarbene Kristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **15b** in Acetonitril bei 0 °C erhalten.

Summenformel: $C_{38}H_{42}BF_4FeNP_2$, Molekulargewicht: 717.36, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/n (No. 14), $a = 10.8406(17)$ Å, $b = 29.667(5)$ Å, $c = 12.0289(19)$ Å, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 115.172(3)^\circ$, $V = 3501.2(10)$ Å³, $Z = 17$, Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$: 0.572 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 1.361 gcm⁻³, Kristallgröße: 0.30 x 0.25 x 0.15 mm, Meßbereich: $1.99^\circ < \Theta < 28.19^\circ$, Gesamtelektronenzahl F(000): 1496, Meßtemperatur: 173(2) K, gemessene Reflexe: 55444, unabhängige Reflexe: 8153 auf einem Bruker Smart-Apex Diffraktometer mit D8 Goniometer, zur Lösung verwendete Reflexe: 8153, Parameter: 467, Reflex-Parameter-Verhältnis: 17.46, Anzahl der restraints: 48, GooF = 1.088, Restelektronendichte: 0.769 / -0.643 eÅ⁻³, $R_1 = 0.0500$, $wR_2 = 0.1248$.

Die Strukturlösung erfolgte durch die Patterson-Schweratom-Methode und die Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[27] und SHELXL-97^[28]. Die Nichtwasserstoffatome wurden durch Fourier-Transformation ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert (full-matrix least-squares). Die Positionen der Wasserstoffe wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung der Strukturfaktoren berücksichtigt. Für die Fluoratome F1-F4 der BF₄-Gruppe konnten mit Hilfe von Abstands- und ADP-*restraints* jeweils zwei Lagen verfeinert werden. Die Besetzungsfaktoren wurden auf die Werte 0.63 und 0.37 verfeinert.

53. *Strukturbestimmung von {[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}(phenylphosphan)eisen(II)}-tetrafluoroborat (**16b**)*

Geeignete orangefarbene Kristalle wurden aus einer heißgesättigten Lösung von **16b** in Ethanol durch Abkühlung auf Raumtemperatur erhalten. Zusätzlich zum kationischen Eisenkomplex kristallisiert ein Ethanolmolekül pro Molekül **16b**.

Summenformel: $C_{44}H_{52}BF_4FeOP_3$, Molekulargewicht: 832.47, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/c (No. 14), $a = 14.089(2)$ Å, $b = 15.349(2)$ Å, $c = 18.762(3)$ Å, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 93.852(3)^\circ$, $V = 4047.9(10)$ Å³, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$: 0.544 mm^{-1} , Dichte_{ber.}: 1.366 g cm^{-3} , Kristallgröße: $0.40 \times 0.25 \times 0.20 \text{ mm}$, Meßbereich: $1.45^\circ < \Theta < 28.30^\circ$, Gesamtelektronenzahl F(000): 1744, Meßtemperatur: $173(2) \text{ K}$, gemessene Reflexe: 63664 auf einem Bruker Smart-Apex Diffraktometer mit D8 Goniometer, unabhängige Reflexe: 9526, zur Lösung verwendete Reflexe: 9526, Parameter: 502, Reflex-Parameter-Verhältnis: 18.97, Anzahl der restraints: 0, GooF = 1.049, Restelektronendichte: $0.518 / -0.496 \text{ eÅ}^{-3}$, $R_1 = 0.0365$, $wR_2 = 0.0922$.

Die Strukturlösung erfolgte durch die Patterson-Schweratom-Methode und die Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[27] und SHELXL-97^[28]. Die Nichtwasserstoffatome wurden durch Fourier-Transformation ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert (full-matrix least-squares). Die Positionen der Wasserstoffe wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung der Strukturfaktoren berücksichtigt. Die Positionen der Wasserstoffe H50 und H51 wurden gefunden und isotrop verfeinert

54. *Strukturbestimmung von {[(4R,5R)-(-)-bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan](η^5 -cyclopentadienyl)}(phenylphosphan)eisen(II)}tetrafluoroborat (**16d**)*

Geeignete dunkelorange Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von $\{C_5H_5[(-)DIOP]Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**16d**) in Acetonitril erhalten. Zusätzlich zum kationischen Eisenkomplex kristallisieren zwei Acetonitrilmoleküle pro Molekül **16d**.

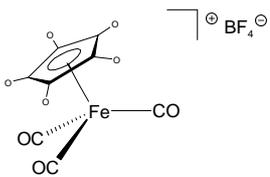
Summenformel: $C_{46}H_{50}BF_4FeN_2O_2P_3$, Molekulargewicht: 898.49, Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe: P2(1)2(1)2(1) (No. 19), $a = 12.9838(18)$ Å, $b = 15.653(2)$ Å, $c = 21.536(3)$ Å, $\alpha = \gamma = \beta = 90.00^\circ$, $V = 4376.9(10)$ Å³, $Z = 44$, Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$: 0.512 mm^{-1} , Dichte_{ber.}: 1.363 gcm^{-3} , Kristallgröße: $0.25 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}$, Meßbereich: $1.83^\circ < \Theta < 28.27^\circ$, Gesamtelektronenzahl F(000): 1872, Meßtemperatur: 173(2) K, gemessene Reflexe: 34355 auf einem Bruker Smart-Apex Diffraktometer mit D8 Goniometer, unabhängige Reflexe: 10024, zur Lösung verwendete Reflexe: 10024, Parameter: 581, Reflex-Parameter-Verhältnis: 17.25, Anzahl der restraints: 83, GooF = 1.095, Restelektronendichte: $0.658 / -0.348 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $R_1 = 0.0546$, $wR_2 = 0.1160$.

Die Strukturlösung erfolgte durch die Patterson-Schweratom-Methode und die Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[27] und SHELXL-97^[28]. Die Nichtwasserstoffatome wurden durch Fourier-Transformation ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert (full-matrix least-squares). Die Positionen der Wasserstoffe wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung der Strukturfaktoren berücksichtigt. Die Positionen der Wasserstoffe H1P und H4P wurden gefunden und isotrop verfeinert.

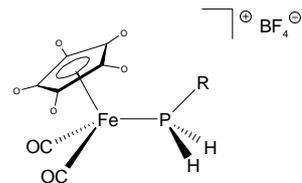
Literatur

- [1] K. Thirase, Dissertation, Universität Würzburg **1998**.
- [2] G. R. Newkome, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2067.
- [3] M. Boras, Dissertation, Universität Würzburg **2002**.
- [4] M. Märkel, Diplomarbeit, Universität Würzburg **1986**.
- [5] F.-J. Rehmann, Diplomarbeit, Universität Würzburg **1997**.
- [6] A. Stasunik, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 247(3), C 47.
- [7] a) H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304(3), 341. – b) D. Catheline, D. Astruc, *Organometallics*, **1984**, 3, 1094.
- [8] R. Rockenmayer, *persönliche Mitteilung*
- [9] U. Weis, Diplomarbeit, Universität Würzburg **1986**.
- [10] a) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim **1988**, 1414. - b) J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter deGruyter, Berlin-New York **1988**, S. 523.
- [11] a) R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, G. A. Sigel, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1941. – b) T. Ohishi, Y. Shiotani, M. Yamashita, *Organometallics* **1994**, 13, 4641.
- [12] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter deGruyter, Berlin-New York **1985**, S. 135.
- [13] B. Lide, T. Mann, *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 512.
- [14] a) B. D. Danbek, R. J. Anelici, *Inorg. Chim. Acta*, **1973**, 7, 345. – b) W. E. Williams, F. J. Lalor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1329. – c) R. J. Haines, A. L. du Preez, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 405.
- [15] a) A. Stasunik, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 247, C 47. - b) A. Stasunik, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1985**
- [16] R. B. King, M.B. Bismette, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 287.
- [17] H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304(3), 341.
- [18] G. Becker, O. Munt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 443, 92.
- [19] E. Pass, H. Schindlbauer, *Monatsh. Chem.* **1959**, 90, 148.
- [20] H. Fritschke, U. Hassrodt, F. Korte, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 1681.
- [21] L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **1967**, 50, 1747.

- [22] H. Schindlbauer, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3432.
- [23] E. Pass, E. Steininger, Schindlbauer, *Monatsh. Chem.* **1959**, *90*, 792.
- [24] a) D. Redmore, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 4114. - b) G. U. Spiegel, O. Stelzer, *chem. Ber.* **1990**, *123*, 989.[25]
- [25] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Syn. React. Metal-org. Chem.* **1974**, *4*, 149.
- [26] a) D. J Darensbourg, F. Joo, M. Kannisto, A. Katho, J. H. Reibensoies, D. J. Daigle, *Inorg. Chem* **1994**, *33*, 202. – b) T. Bartik, B. B. Bann, B. Bartik, B. E. Hansom, *Inorg. Chem* **1994**, *33*, 164. – c) G. M. Koslalapoff, L. Maier, *Organic Phosphorous Compounds*, Wiley-Interscience, New York / London / Sidney / Toronto **1972**, – d) K. M. Pietrusiewicz, M. Zalblocha, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1375.
- [27] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.
- [28] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen **1997**.



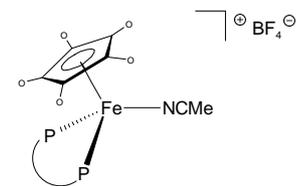
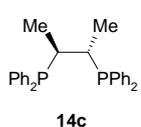
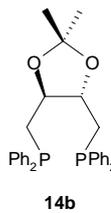
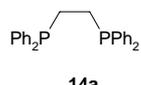
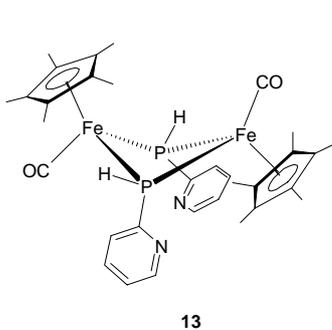
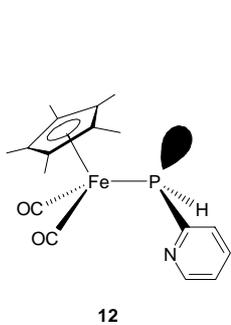
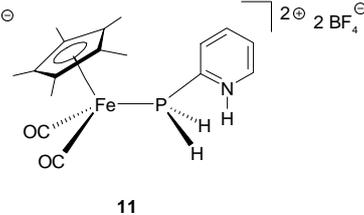
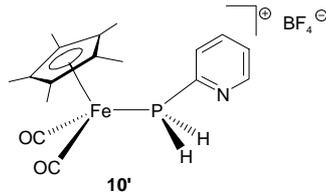
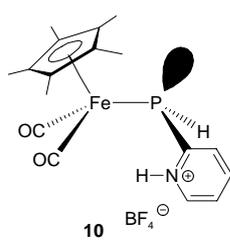
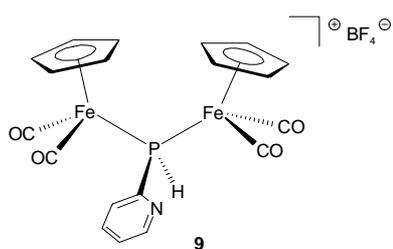
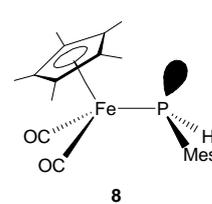
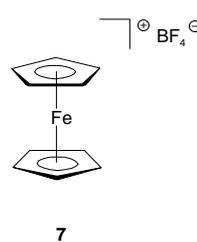
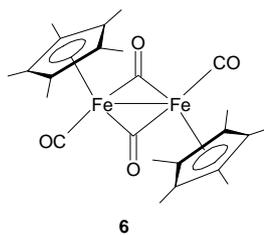
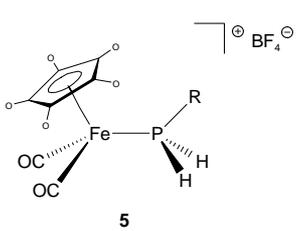
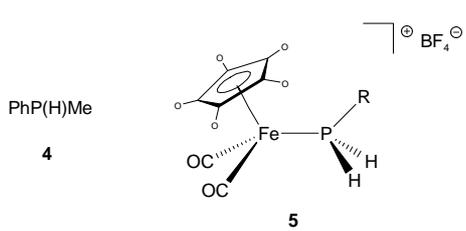
RPH₂



1	a	b
○	H	Me

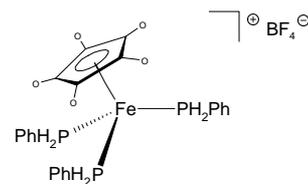
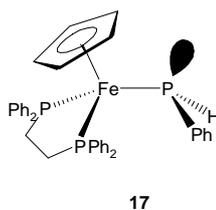
2	a	b	c	d	e	f	g	h
R	<i>t</i> -Bu	Ph	Mes	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	<i>n</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	2-py	[2-py-H]BF ₄

3	a	b	c	d	e	f	g
R	<i>t</i> -Bu	Ph	Mes	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	<i>n</i> -Bu	<i>o</i> -Tol
○	Me	Me	Me	Me	H	Me	Me

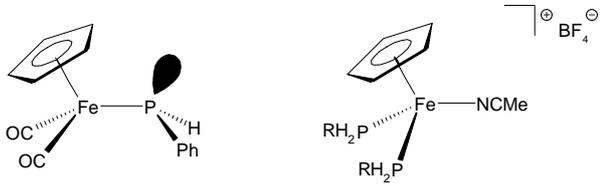


15	a	b	c	d
P _[2]	dppe	dppe	DIOP	CHIRAPHOS
○	H	Me	H	H

16	a	b	c	d	e	f	g
P _[2]	dppe	dppe	DIOP	DIOP	DIOP	CHIRAPHOS	CHIRAPHOS
R	Ph	Ph	<i>n</i> -Bu	Ph	2-py	Ph	Mes
○	H	Me	H	H	H	H	H

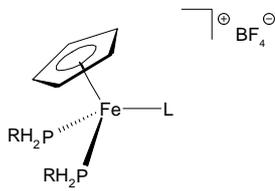


18	a	b
○	H	Me

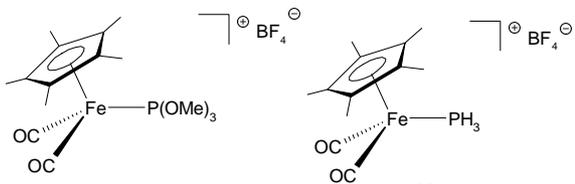


19

20	a	b	c	d
R	t-Bu	Ph	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	Mes

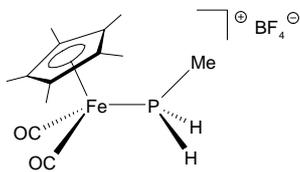


21	a	b	c	d	e	f	g
R	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	Ph	Mes	Mes
L	EtNC	<i>t</i> -BuNC	EtNC	<i>t</i> -BuNC	PPh ₃	EtNC	<i>t</i> -BuNC



22

23



24

Kapitel B

***Sekundär-Phosphankomplexe durch
Metallassistierte Hydrophosphinierung
organischer Mehrfachbindungssysteme***

I. Kenntnisstand und Aufgabenstellung

1. Kopplung von Alkenen und Alkinen mit metallkoordinierten primären oder sekundären Phosphanen

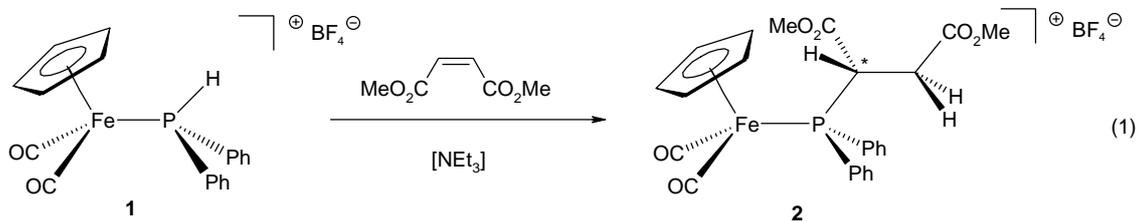
Primäre und sekundäre Phosphane sind bezüglich ihrer Fähigkeit zur Addition an eine Reihe von Hauptgruppenelement-Mehrfachbindungssystemen der Art $C=X$ ($X = C, N, O, S, P, As$), $N=Y$ ($Y = N, O, S$) und $C\equiv Z$ ($Z = C, N$) gut untersucht^[1-3]. Speziell die Hydrophosphinierung von Alkenen und Alkinen bedarf in der Regel einer thermischen / photochemischen Aktivierung oder der Assistenz eines Radikalstarters^[4]. Durch diese Reaktionsbedingungen wird die Chemo-, Regio-, vor allem aber die Stereoselektivität der Insertion in die P-H-Bindung stark eingeschränkt oder völlig aufgehoben, so dass in der Regel Isomerenmischungen resultieren. Weiterhin kann diese Reaktion durch Säure- oder Basenzusatz katalysiert werden, wobei auch diese Variante Einschränkungen durch die oft fehlende Chemoselektivität erfährt^[2b].

Eine selektivere Methode geht vom *primär*-Phosphan-Boran-Addukt $(H)_2PhP-BH_3$ aus^[5]. Mit Acrylsäuremethylester werden dabei das Mono- und Bisphosphinierungsprodukt in einem Verhältnis von 19:1 gebildet. Aus dem Bor-koordinierten Monoinsertionsprodukt kann das *sekundär*-Phosphan $PhP(H)[(CH_2)_2CO_2Me]$ durch Abspaltung des Borans mit Diethylamin in Freiheit gesetzt werden.

Ein neuartiger Ansatz zur selektiven Reaktion von P-H-Funktionen unter milden Bedingungen bedient sich der Aktivierung durch Metallfragmente, wobei zusätzlich zur gesteigerten P-H-Reaktivität die Möglichkeit einer Stereokontrolle bei nachfolgenden Kopplungsschritten besteht^[6,7]. Während zur Aktivierung der C-H- und Si-H-Bindung ein beachtlicher Kenntnisstand existiert^[8,9], war die P-H-Bindung bislang kaum Gegenstand entsprechender Untersuchungen.

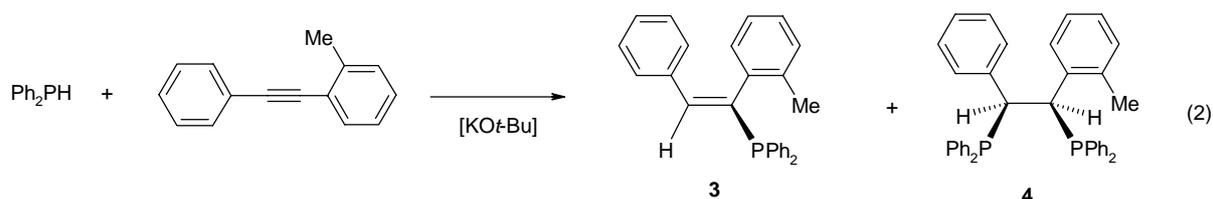
Da sich *primär*- und *sekundär*-Phosphan-Eisenkomplexe des Typs $\{(C_5H_5(L))_2Fe[P(H)_2R]\}BF_4$ und $\{(C_5H_5(L))_2Fe[P(H)R_2]\}BF_4$ ($L = CO$, chelatisierender Phosphanligand; $R = Alkyl, Aryl$) durch einfache Zugänglichkeit und hohe Stabilität auszeichnen, bieten sie eine vielversprechende Grundlage für das Studium kontrollierter Kopplungsreaktionen unter Insertion organischer Mehrfachbindungssysteme in die P-H-Bindung. Als eines der wenigen Beispiele sei die Amin-assistierte Reaktion von Mal-

einsäuredimethylester mit dem Diphenylphosphan-Eisenkomplex **1** angeführt, die ein racemisches Gemisch des Succinyl-diphenylphosphankomplexes **2** liefert [Gl. (1)]^[10].

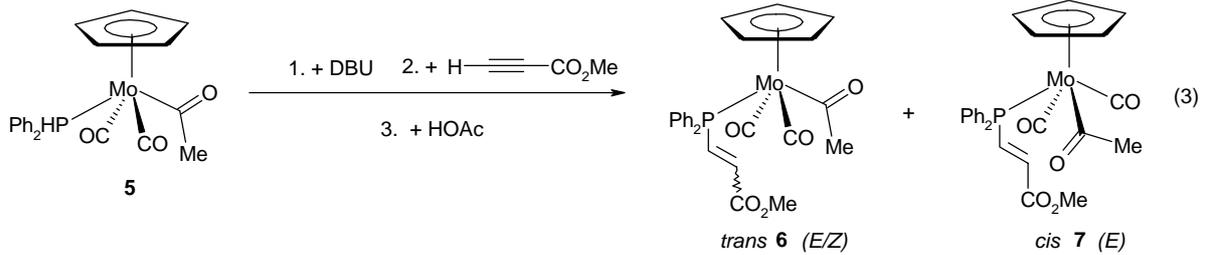


Die besondere Attraktivität der pseudooktaedrischen Halbsandwich-Eisenkomplexe vom Typ **1** liegt in der Möglichkeit zur Einführung einer metallzentrierten Chiralität bzw. von Chelatphosphanliganden durch CO-Substitution.

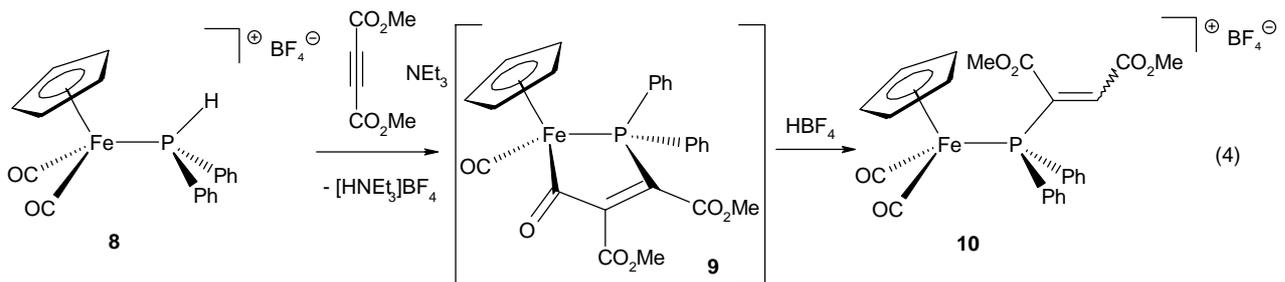
Die Hydrophosphinierung von Alkinen in die P-H-Funktion von *primären* und *sekundären* Phosphanen liefert Vinylphosphate als *cis-/trans*-Isomerengemisch. Diese eignen sich für einen erneuten Hydrophosphinierungsschritt zum Aufbau von Chelatphosphanen. Mit *primären* Phosphanen ergeben sich laut Literatur komplexe Phosphan gemische, weshalb diese Kopplungsreaktion noch kaum untersucht ist^[2b]. Übersichtlicher verläuft die Hydrophosphinierung mit *sekundären* Phosphanen, die beispielsweise bei der basenkatalysierten Reaktion ausgehend von Ph₂PH und Phenyl-*o*-Tolylacetylen ein nicht weiter auftrennbares 6:1-Gemisch aus *E*-Vinylphosphan **3** und *meso*-Bisphosphan **4** liefert [Gl. (2)]^[12].



Auch bei der Hydrophosphinierung von Alkinen eignet sich die Aktivierung der P-H-Funktion durch Übergangsmetallfragmente zur Steigerung der Chemo Selektivität, ein Ansatz, der bisher kaum verfolgt wurde. So beobachtet *Morris* die Bildung der Vinylphosphankomplexe **6** und **7** bei der Umsetzung des Diphenylphosphan-Molybdän-Acetylkomplexes **5** mit Propiolsäuremethylester in Gegenwart von DBU [Gl. (3)]^[14a].

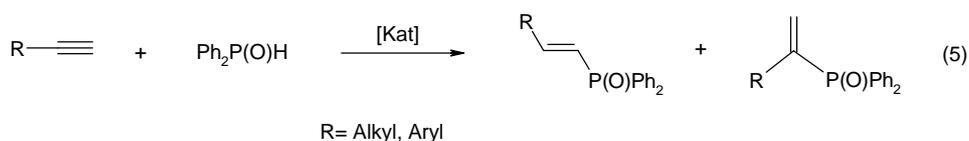


Dabei werden die metallzentrierten *cis/trans*-Isomeren **6** und **7** erhalten, die bei *trans*-**6** als *E/Z*-Isomerengemisch vorliegen, während *cis*-**7** ausschließlich das *E*-Isomer bildet. Analoge Ergebnisse werden mit $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_2\text{HP})\text{Fe}-\text{C}(\text{O})\text{Me}$ unter Verwendung von *n*-BuLi als Base erhalten^[14b]. Als besonders wirkungsvoll zum Aufbau von Vinylphosphanliganden am Metall erweist sich der kationische *sekundär*-Phosphan-Eisenkomplex **8**. Entsprechend Gl. (4) wird hierbei unter Basenassistentz zunächst das [3+2]-Cycloadditionsprodukt **9** gebildet, das durch Protonierung in den Vinylphosphankomplex *E/Z*-**10** überführt wird^[15].



Darüber hinaus eignet sich der Bis-*sekundär*-Phosphan-Komplex $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}(\text{PPh}_2\text{H})_2] \text{BF}_4$ zum stereoselektiven Aufbau von Chelatphosphan-Komplexen durch basenkatalysierte Umsetzung mit Acetylendicarbonsäuredimethylester^[15].

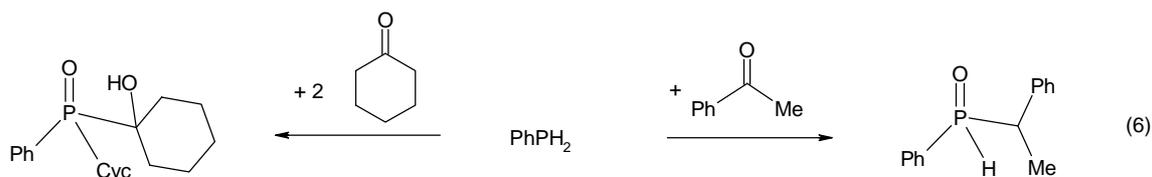
Erwähnenswert im Zusammenhang mit der Addition der P-H-Bindung an Alkine ist weiterhin die Übergangsmetallkatalysierte Hydrophosphonylierung mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$. In Abhängigkeit vom Katalysator wird unterschiedliche Regioselektivität beobachtet, die die Bildung von zwei Vinylphosphanoxiden bedingt [Gl. (5)]^[13].



Es wurden Rhodium $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ sowie Palladium- und Platinkatalysatoren $[\text{M}(\text{PEt}_3)_3, \text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}]$ verwendet, wobei als Schlüsselschritt die oxidative P-H-Addition an ein koordinativ ungesättigtes Metallfragment angenommen wird.

2. Kopplung von Aldehyden und Ketonen mit primär-Phosphan

Die Hydrophosphinierung von Aldehyden und Ketonen führt zum Aufbau von α -Hydroxyalkylphosphorverbindungen. In diesem Zusammenhang ist die Pt-katalysierte Reaktion von PH_3 mit Formaldehyd zu Tris-(hydroxymethyl)phosphan erwähnenswert^[16]. Komplexer verläuft die unkatalysierte Reaktion von *primären* Phosphanen mit Aldehyden und Ketonen. So werden bei der Umsetzung von Phenylphosphan mit Acetophenon bzw. Cyclohexanon im Molverhältnis 1:1 bzw. 1:2 die in Gl. (6) angegebenen Organophosphanoxide erhalten^[17].



Eine selektive Bildung von α -Hydroxyalkylphosphorverbindungen ohne Oxidation des Phosphoratoms kann durch die Koordination des *primären* Phosphans an BH_3 erreicht werden, allerdings werden auch hier Gemische von Mono- und Bis-Hydrophosphinierungsprodukten erhalten^[18].

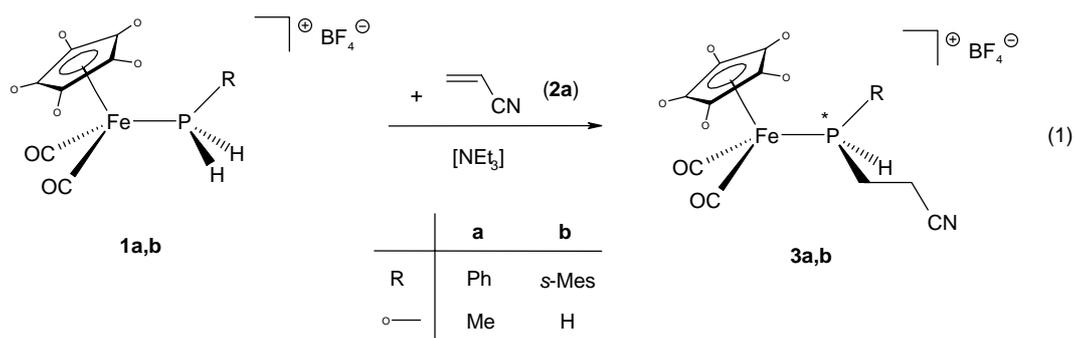
Die Aufgabenstellung dieses Kapitels beinhaltet die Untersuchung der basenkatalysierten Monoinserterion elektronenarmer Alkene in die P-H-Bindung von kationischen *primär*-Phosphan-Eisenkomplexen des Typs $\{\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[\text{P}(\text{H})_2\text{R}']\}\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}' = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) bezüglich ihrer Chemo- und Diastereoselektivität. Die Ausweitung dieser Reaktion auf Alkine öffnet weitergehend die Möglichkeit einer Wiederholung des Hydrophosphinierungsschrittes, was auch im Zusammenhang mit dem Aufbau von Chelatphosphanliganden am Metall untersucht werden soll. Weiterhin soll in diesem Abschnitt auf die Reaktivität der *primär*-Phosphankomplexe bezüglich der Reaktion mit Carbonylverbindungen und Epoxiden eingegangen werden, die die Möglichkeit einer Synthese von α - und β -Hydroxyalkylphosphankomplexen eröffnet.

II. Präparative Ergebnisse

1. Insertion elektronenarmer Alkene in die P-H-Funktion von *primär*-Phosphan-Eisenkomplexen

1.1. Einfach substituierte Alkene

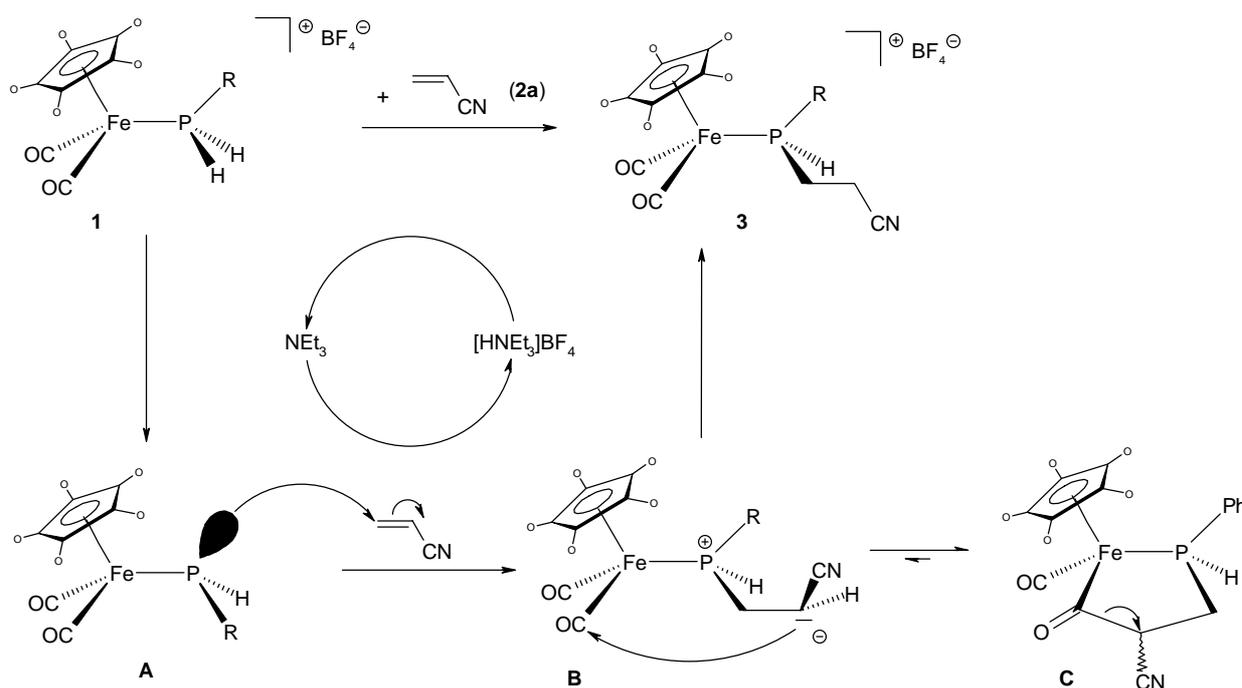
Bei der Insertion von 1-Alkenen in die P-H-Bindung von kationischen *primär*-Phosphankomplexen des Eisens stellt sich zunächst die Frage nach der Regiochemie, für die sich prinzipiell zwei Möglichkeiten ergeben. Außerdem ist eine Wiederholung des Insertionsvorganges unter Beanspruchung der zweiten P-H-Funktion denkbar. Von Interesse ist die chemoselektive Bildung der korrespondierenden *sekundär*-Phosphankomplexe, die über die P-H-Funktion eine weitere Abwandlung des Phosphanliganden zulassen (siehe Kap. C). Daher ist es erstrebenswert, Reaktionsbedingungen für eine kontrollierte einmalige Insertion zu erarbeiten. In orientierenden Versuchen wurden daher die Arylphosphan-Komplexe **1a,b** mit einem Äquivalent Acrylnitril **2a** in Acetonitril unter Zugabe katalytischer Mengen Triethylamin umgesetzt und nach 2 h (**3a**) bzw. 6 d (**3b**) die entsprechenden *sekundär*-Phosphan-Eisenkomplexe **3a,b** erhalten [Gl. (1)]. Die auffallend lange Reaktionszeit im Falle von **3b** ist in dem hohen sterischen Anspruch der Supermesitylgruppe begründet.



3a,b fallen in hoher Ausbeute (> 94%) in Form eines gelben bzw. ockerfarbenen mikrokristallinen Pulvers an und sind unter Schutzgasatmosphäre unbegrenzt lagerfähig. Gute Löslichkeit findet sich nur in polaren Solventien wie Acetonitril, Aceton oder Dichlormethan. **3a,b** besitzen ein Stereozentrum am Phosphoratom und entstehen daher als Enantiomergemisch.

Im Falle des am Phosphor sterisch weniger belasteten **3a** lässt sich bei Zugabe eines weiteren Äquivalents **2a** der *tertiär*-Phosphankomplex $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{PPh[(CH_2)_2CN]_2\}BF_4$ erhalten [(siehe Kap C). Gl. (1)] belegt den chemoselektiven Aufbau der *sekundär*-Phosphanliganden am Metall, was beim entsprechenden Umsatz der freien *primär*-Phosphane nicht gegeben ist.

Der Mechanismus der basenkatalysierten Hydrophosphinierungsreaktion von Gl. (1) lässt sich anhand des folgenden Schemas erklären:



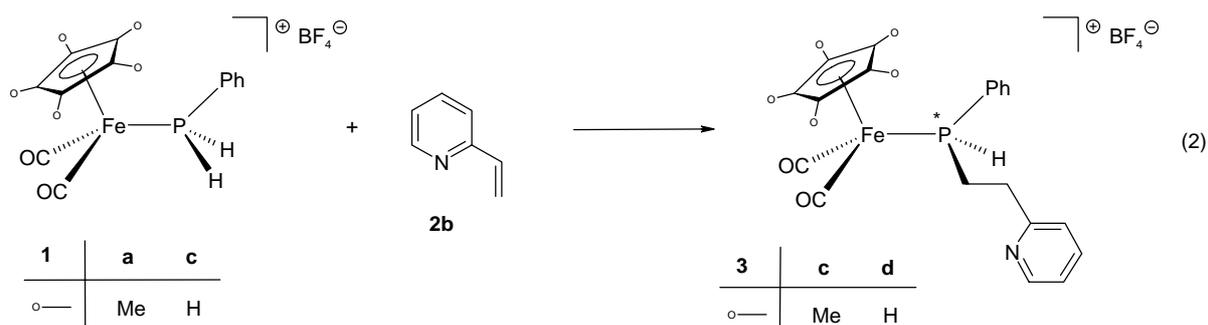
Schema 1: Mechanismus der basenkatalysierten Hydrophosphinierung

Danach greift das Ferriophosphan **A**, das als entscheidende Zwischenstufe aus dem kationischen *primär*-Phosphankomplex **1** durch Deprotonierung hervorgeht^[10,11], die elektronenarme Doppelbindung von **2a** nucleophil an. Es entsteht die zwitterionische Spezies **B**, deren negative Ladung am β -ständigen Kohlenstoffatom durch die CN-Gruppe delokalisiert wird. Denkbar ist außerdem eine Stabilisierung von **B** durch intramolekulare Kopplung des carbanionischen Zentrums mit dem Carbonylkohlenstoff, wobei sich intermediär als [2+3]-Cycloadditionsprodukt aufzufassendes **C** bildet. Verbindungen dieses Typs konnten bei der Umsetzung von $Cp(OC)_2Fe-P(Ph)_2$ mit Acrylsäuremethylester in Substanz isoliert werden^[20]. Protonierung des Cyanosubstituierten Kohlenstoffatoms von **B** bzw. **C** durch das im Primärschritt entstandene

Ammoniumsalz führt abschließend zum kationischen *sekundär*-Phosphan-Eisenkomplex **3** unter gleichzeitiger Rückbildung der Hilfsbase NEt₃.

Die Aktivierung durch das Metallfragment beruht demnach im Vergleich zum freien *primären* Phosphan RPH₂ auf der erhöhten Nucleophilie des Phosphoratoms im intermediären Ferriophosphan **A**. Die beobachtete 1,4-Additionsrichtung begründet sich (analog der Michael-Addition) in der bereits angesprochenen Stabilisierung der negativen Ladung in α -Position zur elektronenziehenden Cyanogruppe. Von ausschlaggebender Bedeutung bei den Insertionsreaktionen nach Gl. (1) ist die Basenassistentz durch Triethylamin. Bei Abwesenheit von NEt₃ wird unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen selbst nach einer Reaktionszeit von 3 Monaten der Ausgangskomplex **1a** quantitativ zurückgewonnen.

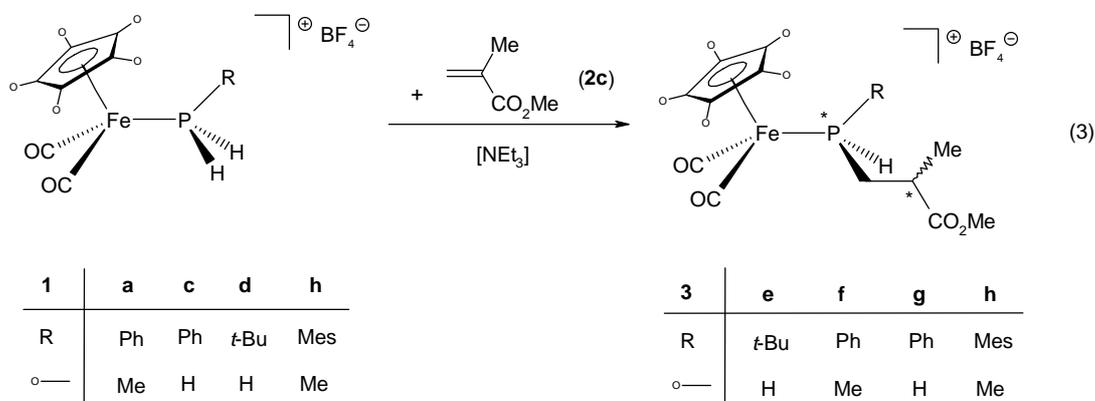
Im Falle der Verwendung von 2-Vinylpyridin (**2b**) übernimmt der Pyridylstickstoff die Basenfunktion. Analog des für Gl. (1) zugrundeliegenden Mechanismus findet eine Deprotonierung von **1a,c** zum korrespondierenden Ferriophosphan statt, **2b** erfährt eine zusätzliche Aktivierung des Doppelbindungssystems infolge der Protonierung des Heteroaromaten. Nach einer Reaktionszeit von ca. 30 min werden die *sekundär*-Phosphankomplexe **3c,d** als gelber Feststoff (**3c**) bzw. gelb-braunes Öl (**3d**) in sehr guten Ausbeuten isoliert.



Versuche, nach dieser Methode den *primär*-Phosphankomplex {C₅H₅(OC)₂Fe [P(H)₂Ph]}BF₄ (**1c**) basenkatalysiert an die Vinylsilane [H₂C=C(H)]SiR₃ (R = Me, Cl, OEt) zu addieren, führen in keinem Fall zum korrespondierenden *sekundär*-Phosphankomplex, d. h. der α -Effekt des Siliciums sorgt für keine ausreichende Aktivierung des Olefins.

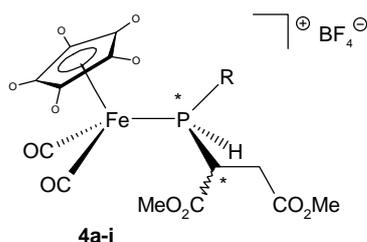
1.2. Zweifach substituierte Alkene

Eine Ausweitung des Reaktionsprinzips von Gl. (1) auf 1,1- bzw. 1,2-substituierte Alkene ist vor allem aus stereochemischen Gesichtspunkten reizvoll. In beiden Fällen führt die Hydrophosphinierung zur Generierung von zwei Stereozentren. Tatsächlich lässt sich prostereogenes Methylmethacrylat (**2c**) nach der in Gl. (1) beschriebenen Methode in die P-H-Funktion der Komplexe vom Typ **1** addieren. Die in Ausbeuten von 61-90% erhaltenen sekundär-Phosphankomplexe **3e-h** fallen als Diastereomeregemische in einem Verhältnis von 77:23 (**3e**), 70:30 (**3f, g**) bzw. 60:40 (**3h**) an.



Die Reaktionszeit variiert von 3 h (**3f**) bis 11 d (**3e**), woraus ersichtlich ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem sterischen Anspruch des Phosphorsubstituenten korreliert. Die sekundär-Phosphankomplexe fallen als helle mikrokristalline Pulver (**3e-g**) bzw. als oranges Öl (**3h**) an. Ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften entsprechen denen der bereits beschriebenen sekundär-Phosphankomplexe **3a-d**.

Analog zu Gl. (3) reagieren **1a-i** mit Maleinsäuredimethylester **2d** zu den diastereomeren Succinylesterphosphan-Komplexen **4a-i**, die als gelbe- bis orangefarbene mikrokristalline Pulver in Ausbeuten von 51 bis 93% anfallen, wobei die Diastereomerenverhältnisse von 52:48 (**4a**) bis 98:02 (**4e**) variieren. **4a-i** weisen neben der P-H-Funktion zwei Estergruppen in der Seitenkette als Funktionalitäten auf. Anzumerken ist, dass sich im Falle der 2-pyridylsubstituierten Spezies **1i** die Basenkatalyse aufgrund des Tautomerengleichgewichts von Ferriophosphanspezies $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-P(H)2-py-H}]\text{BF}_4$ und primär-Phosphankomplex $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe[P(H)}_2\text{2-py)}\}\text{BF}_4$ erübrigt.



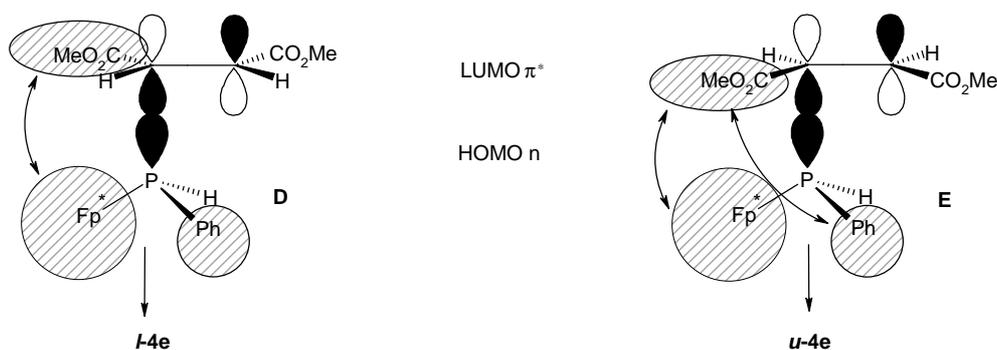
4	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R	<i>n</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	<i>o</i> -Tol	Mes	Mes	2-py
○	Me	H	Me	H	Me	Me	H	Me	Me

4a-i sind bei Lichtausschluss unter Schutzgasatmosphäre mehrere Monate lagerbar. Der Supermesitylphosphan-Eisenkomplex $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2s-Mes]BF_4$ (**1b**) zeigt mit Maleinsäuredimethylester **2d** keine Reaktion, was auf den großen sterischen Anspruch des Supermesitylsubstituenten zurückzuführen ist. Die Insertion von **2d** in die P-H-Bindung von **1a-i** ist im Vergleich zur analogen Reaktion mit den Molybdän- und Wolframkomplexen $\{C_5R_5(OC)_3M [P(H)_2R']\}BF_4$ ($R = H, Me; R' = Ph, Mes; M = Mo, W$)^[11] deutlich erleichtert, wie die von 7 d auf 3 h verkürzte Reaktionszeit belegt. Dies begründet sich im größeren Elektronenreichtum des Eisenfragments, was sich in einer gesteigerten Nucleophilie der als reaktive Intermediate entscheidenden Metallophosphate niederschlägt.

Selbst bei Einwirkung von mehr als 2 Äquivalenten Maleinsäuredimethylester **2d** auf $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(t-Bu)H_2]\}BF_4$ (**1d**) entsteht ausschließlich das Monoinsertionsprodukt **4b**, da **1d** durch NEt_3 sich, wie experimentell belegt, nicht zum Ferriophosphan $C_5H_5(OC)_2Fe-P(t-Bu)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]$ deprotonierbar ist, sodass die Voraussetzung für eine zweite P-H-Addition fehlt.

Die Bildung des sekundär-Phosphan-Komplexes **4e/4e'** erfolgt mit ungewöhnlich hoher Diastereoselektivität. M. Vögler berechnete im Rahmen seiner Dissertation^[21] mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie für die Diastereomere eine Energiedifferenz von 13.2 bis 28.8 kJ/mol zugunsten des *unlike*-Isomers (*RS/SR*), das auch durch Kristallstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte. Die Konfiguration der Doppelbindung im Insertionsreagenz hat keinen Einfluß auf die Diastereoselektivität der Reaktion, wie der Einsatz von Fumarsäuredimethylester belegt, was ebenfalls zu 98 % **u-4e** liefert. Wird die Umsetzung anstatt bei Raumtemperatur bei 65 °C durchgeführt, so erfolgt keine Änderung der Diastereoselektivität, was für einen sowohl kinetisch als auch thermodynamisch kontrollierten Reaktionsverlauf spricht. Dies bedeutet, dass sich die Übergangszustände für die Bildung beider Diastereomere energetisch stark unterscheiden und die Aktivierungsbarriere für die Bildung des Nebendiastereomers **4e'** sehr viel höher liegt als die für die Bildung des Hauptdiastereomers **4e**. Ein

Erklärungsansatz beinhaltet die verschiedenen Annäherungsmöglichkeiten des Doppelbindungssystems an das Ferriophosphan, was beim Übergangszustand **D/E** zur Bildung von ***l*-4e/u-4e** führt (Schema 2). Allerdings tritt in **E** eine zusätzliche Repulsion der Estergruppe mit dem Phenylsubstituenten auf.



Schema 2: Diastereomere Übergangszustände der Bildung von **4e/4e'**

Ein plausiblerer Ansatz zur Erklärung der Diastereoselektivität ist das bereits diskutierte intermediäre Auftreten der [3+2]-Cycloadditionsprodukte. In Schema 3 sind zwei mögliche Intermediate der Bildung von **4e** skizziert, die sich in der relativen Konfiguration der benachbarten Stereozentren unterscheiden:



Schema 3: Intermediäre [3+2]-Cycloadditionsprodukte bei der Bildung von **4e/4e'**

F führt nach Protonierung zu ***l*-4e** und ist aufgrund der sterischen Wechselwirkung von Phenyl- und Estergruppe weniger wahrscheinlich als Intermediat **G**, das zu ***u*-4e** führt. Eine exakte Klärung sämtlicher zur hohen Diastereoselektivität führenden Pa-

parameter ist jedoch problematisch, wie die Einführung des sperrigeren Mesityl-Substituenten bei **4g** zeigt, bei dem das Diastereomerenverhältnis auf 54:46 absinkt.

Um die Anwendungsbreite des neuartigen Hydrophosphinierungskonzepts zu erfassen, wurden als spezielle Olefine *trans*- ω -Nitrostyrol (**2e**), 2(5*H*)-Furanon (**2f**) und Cyclohexen-1-methylcarboxylat (**2g**) ausgewählt. Die basenkatalysierte Umsetzung von $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[\text{P}(\text{H})_2\text{Ph}]]\text{BF}_4$ (**1a**) mit *trans*- $\text{PhCH}=\text{CHNO}_2$ (**2e**) liefert nach 3 h nahezu quantitativ den sekundär-Phosphankomplex **5** als hellgelbes Pulver in einem Diastereomerenverhältnis von 81:19.

Bei Verwendung von 2(5*H*)-Furanon $\text{HC}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})$ (**2f**) lässt sich mit $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[\text{P}(\text{H})_2\text{Ph}]]\text{BF}_4$ (**1c**) in analoger Weise quantitativ der Lactonyl-Phosphankomplex **6** nach 4 d als hellrotes Pulver in einem Diastereomerenverhältnis von 61:39 isolieren.



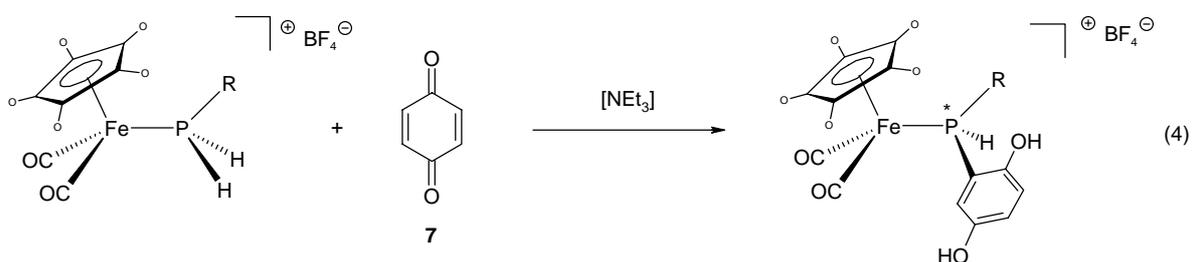
Die Hydrophosphinierung von Cyclohexen-1-methylcarboxylat **2g** mit **1a** und **11** misslingt. ^{31}P -NMR-spektroskopisch lässt sich auch nach 8 d keine Reaktion beobachten.

1.3. *p*-Benzochinon

Die bislang vorgestellten Hydrophosphinierungsreaktionen liefern ausnahmslos funktionalisierte Alkylphosphanliganden. Die Hydrophosphinierung von *p*-Benzochinon **7** sollte eine Möglichkeit zum Aufbau von 2,5-Bishydroxyphenylphosphanen eröffnen, jedoch kommt es laut Literatur mit primären Phosphanen lediglich zur Bildung von Diphosphanen und Hydrochinon^[21]. Als phosphororganische Systeme mit 2,5-Bishydroxyarylsubstituenten sind bislang nur Phosphanoxide, Phosphonsäureester

und Phosphoniumsalze bekannt geworden. Für P-H-funktionelle sowie P-chirale Phospane mit solchen Arylsubstituenten existiert bislang kein Beispiel.

Die Metall-assistierte Hydrophosphinierungsreaktion führt, wie die basenkatalysierte Umsetzung der *primär*-Phosphankomplexe **1a,c,d,h,i,l** mit *p*-Benzochinon (**7**) zeigt, glatt zum Aufbau von *sekundären* Bis(hydroxy)phenylphosphanliganden am Metall. Nach maximal 24 h werden die 2,5-Bis(hydroxy)phenylphosphan Komplexe **8a-f** isoliert, die als braune bis hellbeige, nahezu luftstabile Pulver in 79 - 96 %-iger Ausbeute anfallen [Gl. (4)].

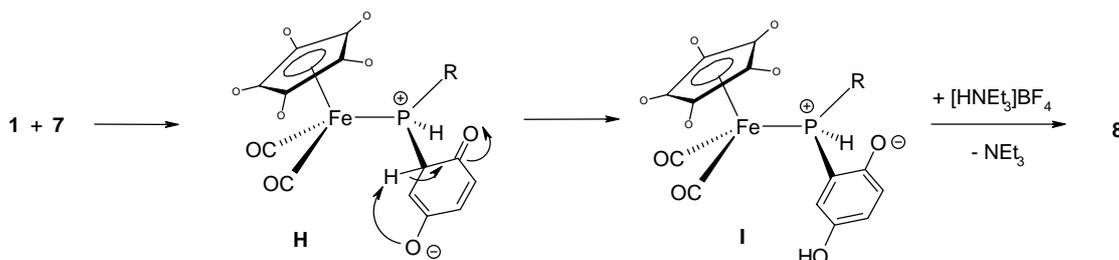


1	a	c	d	h	i	l
R	Ph	Ph	<i>t</i> -Bu	Mes	<i>t</i> -Bu	2-py
o	Me	H	H	Me	Me	Me

8	a	b	c	d	e	f
R	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	Mes	2-py
o	H	Me	H	Me	Me	Me

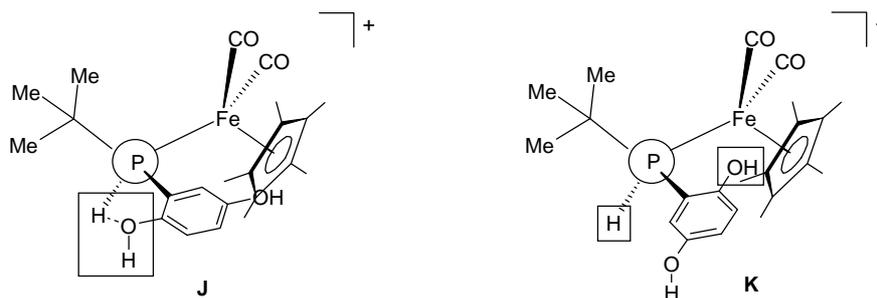
8a-f zeigen gute Löslichkeit in polaren organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril, Aceton oder Dichlormethan. Die Benzochinon-Reaktion der pyridyl-substituierten Spezies **1l** zu **8f** erfordert keine Basenassistentz.

Mechanistisch lässt sich die Bildung der 2,5-Bishydroxyarylphosphan-Komplexe **8** über einen nucleophilen Angriff des intermediär erzeugten Ferriphosphans an die elektronenarme Doppelbindung von **7** erklären. Es resultiert die zwitterionische Zwischenstufe **H**, die sich durch Tautomerisierung in die Enolform **I**, unter Ausbildung eines aromatischen Systems umwandelt. Protonierung des Sauerstoffs von **I** führt zu **8** unter Rückbildung des basischen Katalysators.



Schema 4: Mechanismus der Insertion von *p*-Benzochinon

8b tritt in Form von Isomeren auf, erkennbar am Auftreten von zwei Signalsätzen im ^{13}C -NMR-Spektrum. Bemerkenswert ist die große Shiftdifferenz der ^{31}P -NMR-Resonanzen ($\delta = 68.70, 39.18$ ppm). Ein zusätzliches Indiz liefern die Signale der P-gebundenen Wasserstoffe im ^1H -NMR-Spektrum, die sich sowohl in der chemischen Verschiebung als auch in der Größe der $^1J(\text{PH})$ -Kopplung stark unterscheiden {5.93 ppm [$^1J(\text{PH}) = 378.6$ Hz] und 5.12 ppm [$^1J(\text{PH}) = 355.1$ Hz]}. Ein Vorschlag zur Erklärung für diesen Befund ist in Schema 5 skizziert:



Schema 5: Mögliche Konformationsisomere von **8b**

Danach resultiert die Ausbildung der Konformationsisomeren **J** und **K** aus einer unterschiedlichen Ausrichtung der Hydroxylgruppen. Im einen Fall befindet sich die in 2-Position befindliche Hydroxygruppe in direkter Nachbarschaft zum Eisenatom (**K**), im anderen Fall zur P-H-Funktion (**J**). Dies führt bei **J** zur Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung, die die freie Rotation des 2,5-Bis-Hydroxyarylsubstituenten einschränkt, was zusätzlich durch die sterisch anspruchsvolle *tert.*-Butylgruppe gefördert wird.

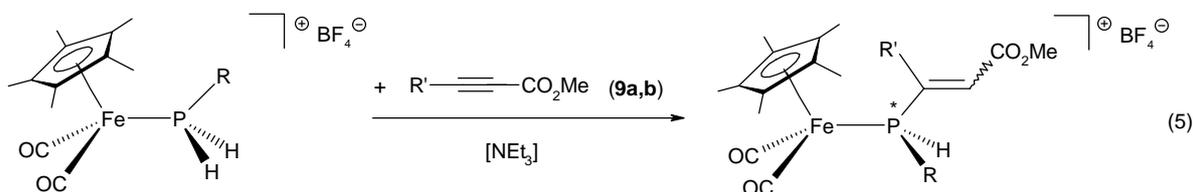
2. Kopplung elektronenarmer Alkine mit *primär*-Phosphan-

Eisenkomplexen

2.1. Vinylphosphan-Eisenkomplexe

Analog der bisher beschriebenen Hydrophosphinierungsreaktionen lassen sich auch die elektronenarmen Alkine **9a, b** unter Basenkatalyse in die P-H-Funktion der *pri*-

mär-Phosphankomplexe **1h,i** inserieren. Bei 1:1-Stöchiometrie werden dabei in Acetonitril bei Raumtemperatur die Vinylphosphan-Eisenkomplexe **10a-c** als *E/Z*-Isomerengemische in einem Diastereomerenverhältnis von 57:43 (**10c**) bis 90:10 (**10b**) erhalten [Gl. (5)].



1	h	i
R	Mes	<i>t</i> -Bu

10	a	b	c
R	<i>t</i> -Bu	Mes	Mes
R'	CO ₂ Me	CO ₂ Me	H

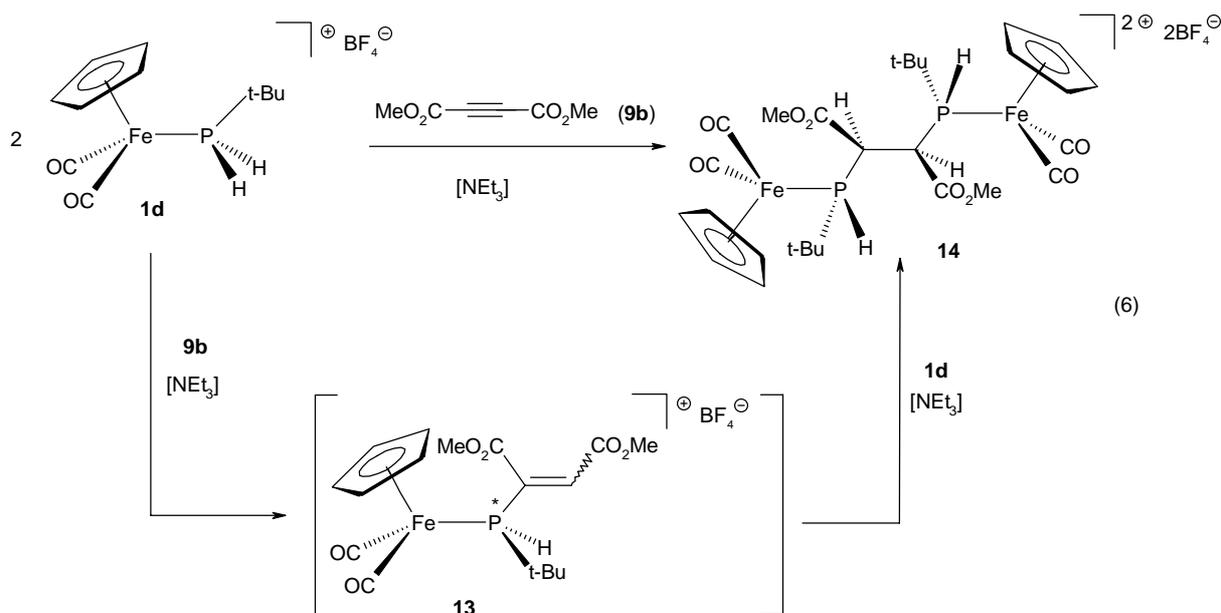
Der *sekundär*-Phosphankomplex {C₅Me₅(OC)₂Fe[P(H)(Me)Ph]}BF₄ (**11**) reagiert mit **9b** in gleicher Weise zum entsprechenden Vinylphosphankomplex {C₅Me₅(OC)₂Fe{P(Me)(Ph)[C(CO₂Me)=C(H)(CO₂Me)]}BF₄ (**12**). **10a-c** und **12** werden nach maximal 16 d (**12**) in einer Ausbeute von 66 bis 88 % als gelbe bis braune mikrokristalline Pulver isoliert.

Die Chemoselektivität der Bildung von Vinylphosphankomplexen wird maßgeblich von den Substituenten am Phosphor, sowie der Substitution des Cyclopentadienyl-Liganden beeinflusst. So lassen sich bei der zu Gl. (5) analogen Umsetzung der *primär*-Phosphankomplexe **1a,c,g** mit **9b**, bzw. **1a,i,l** mit **9a** nur komplexe Produktgemische unbekannter Zusammensetzung erhalten, die bislang nicht aufgetrennt werden konnten.

2.2. "Bis-(phosphinoethan)"-verbrückte Zweikernkomplexe

Der Einfluß des Phosphorsubstituenten auf die Chemoselektivität der Hydrophosphinierungsreaktion wird besonders bei der Umsetzung des *primär*-Phosphankomplexes **1d** mit zwei Äquivalenten **9b** evident. Während [C₅Me₅(OC)₂Fe[P(H)₂*t*-Bu]}BF₄ (**1i**) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **9b**, wie in Gl. (5) beschrieben, zum Vi-

nylphosphankomplex **10a** reagiert, liefert der analoge C₅H₅-Vertreter **1d** unter diesen Bedingungen mit **9b** den zweikernigen Komplex **14** mit einem verbrückenden Liganden vom 1,2-Bisphosphinoethan-Typ. **14** ist das Produkt einer P-H-Addition von **1d** an die Doppelbindung des im Primärschritt gebildeten und auch spektroskopisch nachgewiesenen Vinylphosphankomplexes **13** [Gl. (6)].

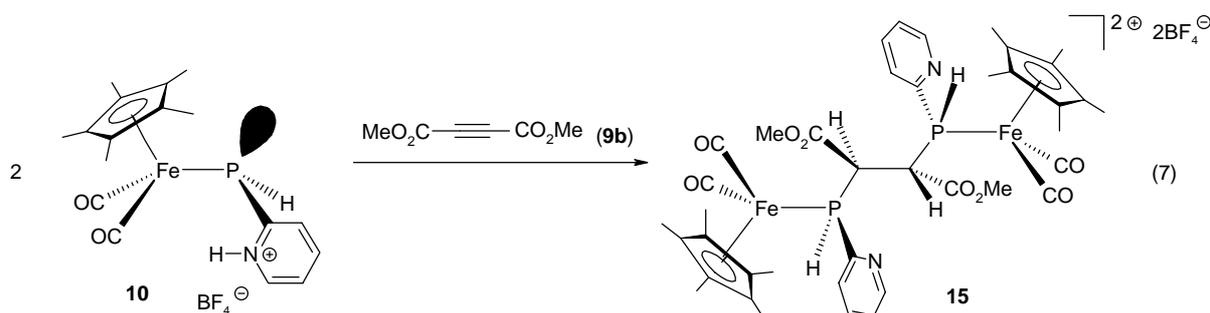


14 fällt mit hoher Reinheit in 70%-iger Ausbeute als beiges, luftstabiles mikrokristallines Pulver an. Da es sich beim zweikernigen Produkt **14** um eine dikationische Spezies handelt, ist die Löslichkeit selbst in polaren Lösungsmitteln nur gering. Dieser Umstand lässt sich ausnutzen, um Verunreinigungen wie den Vinylphosphankomplex **13** durch Waschen mit Aceton zu entfernen.

Die Bildung des zweikernigen Produktes **14** erklärt sich durch die höhere Insertionsbereitschaft von Alkenen gegenüber Alkinen. Beispielseise reagiert der primär-Phosphankomplex [C₅Me₅(OC)₂Fe[P(H)₂t-Bu]]BF₄ (**1i**) mit Maleinsäuredimethylester (**2d**) innerhalb von 45 h vollständig zu **4e** ab, während die entsprechende Reaktion mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **9b** zu **10a** 12 d benötigt. Im Einklang damit reagiert der primär gebildete Vinylphosphankomplex **13** bevorzugt unter Insertion seiner elektronenarmen Doppelbindung in die P-H-Funktion des Ausgangskomplexes **1d** zum Zweikernkomplex **14** weiter.

14 besitzt vier stereogene Zentren, was theoretisch die Bildung von sechs Diastereomeren erwarten lässt. Die selektive Bildung eines Diastereomers, das symmetrisch bezüglich der chemischen Umgebung der Phosphoratome ist, wird durch die Singulettresonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum belegt. Es sind prinzipiell vier unterschiedliche Konfigurationen vorstellbar, die eine identische chemische Umgebung der Phosphoratome im Molekül garantieren: **RSSR** / **SRRS** und **SSRR** / **RRSS**, die sich jeweils zu einem Paar spektroskopisch nicht unterscheidbarer Enantiomere zusammenfassen lassen. Laut *Röntgenstrukturanalyse (V.3)* besitzt **14** die Konfiguration **RSSR** / **SRRS** und als Symmetrieelement eine C_2 -Achse.

Setzt man den 2-Pyridylphosphan-Eisenkomplex **11** in Abwesenheit von NEt_3 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **9b** um, so bildet sich innerhalb von 2.5 h das zweikernige Produkt **15** als hellgelbes mikrokristallines Pulver in einer Ausbeute von 72% [Gl. (7)]. **15** ist in Acetonitril gut, in Aceton nur mäßig löslich.

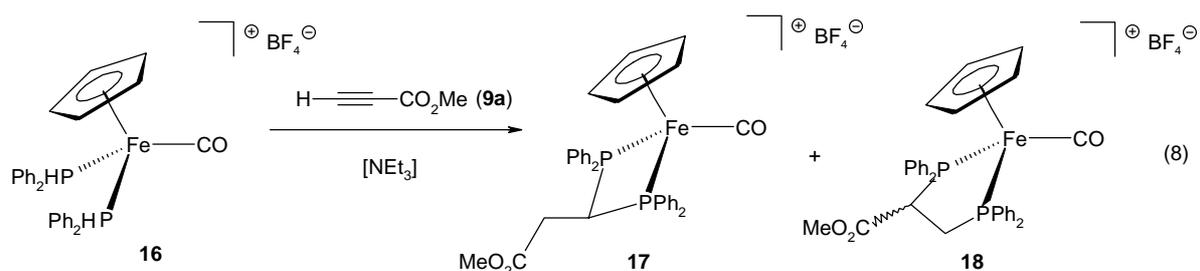


Auch bei dieser Reaktion wird, wie in Gl. (6) beschrieben, die Zwischenstufe eines Eisenfragment-substituierten Vinylphosphans durchlaufen. **15** wird im Gegensatz zu **14** zusammen mit einem weiteren Diastereomer erhalten, dessen Anteil $<10\%$ ist. Da **15** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum nur ein Singulett liefert, muss wiederum eine symmetrische Umgebung der Phosphoratome gegeben sein. Im Gegensatz zu **14** liegt nun aber bei **15** das **SSRR** / **RRSS**-Diastereomer vor, welches, wie auch die Kristallstrukturanalyse von **15** bestätigt, als Symmetrieelement ein Inversionszentrum aufweist. Das Nebendiastereomer zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum das typische Aufspaltungsmuster eines AB-Spinsystems, was auf das Fehlen eines Symmetrieelements im Molekül hinweist.

Die Chemoselektivität der Bildung der Vinylphosphankomplexe **10a-d** bzw. der zweikernigen "1,2-Bisphosphinoethan"-verbrückten Eisenkomplexe **14** und **15** hängt maßgeblich von der Reaktivität des intermediären Ferriophosphans ab. Während in der Reihe der homologen Verbindungen **1c,d,g** nur das am stärksten nucleophile Ferriophosphan $C_5H_5(OC)_2Fe-P(H)(t-Bu)$ zum zweikernigen Produkt **14** abreagiert, ist in der Reihe der Pentamethylcyclopentadienyl-Vertreter nur der zur Tautomerie unter P-N-Protonenverschiebung befähigte und daher stark aktivierte 2-Pyridylvertreter **11** in der Lage, das entsprechende zweikernige Produkt **15** zu bilden.

2.3. Chelatphosphan-Eisenkomplexe aus Bis-(primär-Phosphan)komplexen

Die glatte diastereoselektive Synthese des CHIRAPHOS-analogen Chelatphosphan-komplexes $[C_5H_5(OC)Fe-PPh_2C(H)CO_2MeC(H)CO_2MePPh_2]BF_4$ (siehe Allg. Kenntnisstand) durch die basenkatalysierte Reaktion von $[C_5H_5(OC)Fe(PPh_2H)_2]BF_4$ (**16**) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**9b**) legt die weitere Nutzung dieses Synthesepinzips nahe. Bei der Verwendung von Propiolsäuremethylester **9a** erhält man jedoch ein Gemisch der Chelatphosphankomplexe **17** (51 %) und **18** (49 %, 2 Diastereomere), die NMR-spektroskopisch eindeutig identifizierbar sind [Gl. (8)].

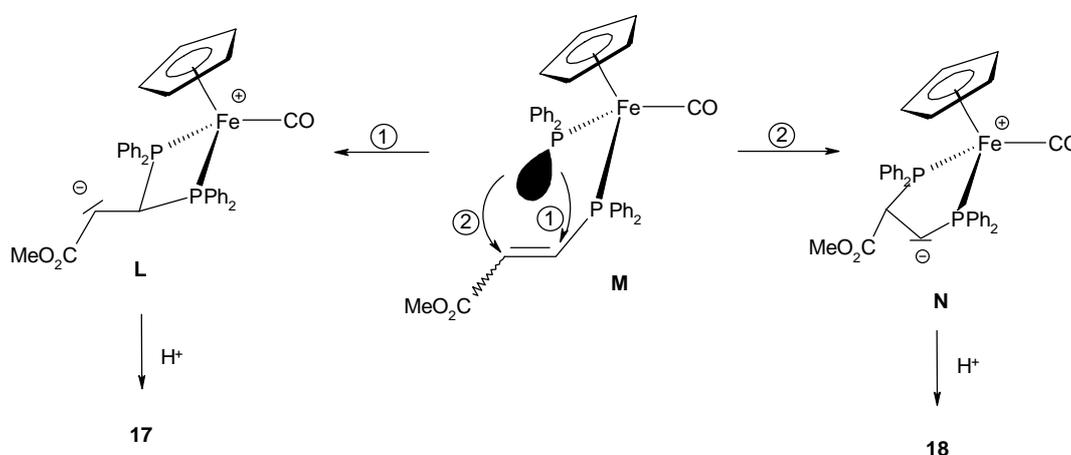


17 und **18** konnten bislang aufgrund der ähnlichen Lösungseigenschaften durch fraktionierende Kristallisation nicht weiter aufgetrennt werden. Die Bildung des estersubstituierten dppe-Systems **18** widerspricht der bislang festgestellten Regioselektivität der Eisenfragment-assistierten Hydrophosphinierung, der zufolge Alkene vom intermediären Ferriophosphan nur in β -Stellung zum Elektronenakzeptorsubstituenten angegriffen werden. Die Bildung der Chelatphosphankomplexe **17** und **18** verläuft

wahrscheinlich über das Ferriophosphan **M**, dem zwei verschiedene Möglichkeiten zur Weiterreaktion offen stehen.

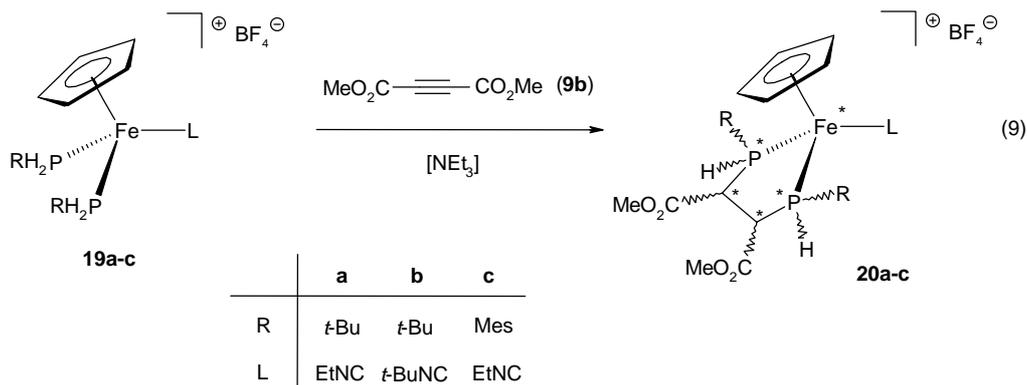
- Angriff des Phosphanido-Phosphoratoms in β -Stellung zur Estergruppe: Er führt zu der zwitterionischen Spezies **L**, deren carbanionisches Zentrum durch die Estergruppe stabilisiert ist (1).

- Angriff des Phosphanido-Phosphoratoms in α -Stellung zur Estergruppe: Er ergibt das zwitterionische Teilchen **N**, in dem die Ylidfunktion entscheidend durch das benachbarte Phosphoratom stabilisiert wird (2).



Schema 6: Verschiedene Reaktionsmöglichkeiten des Intermediates **M**

Ein weiterer reizvoller Ansatz beinhaltet die Verwendung von Bis-(*primär*-Phosphan)-Eisenkomplexen, die bei analoger Reaktion zu P-H-funktionellen Chelatphosphanliganden führen sollten, deren Phosphoratome außerdem Stereozentren darstellen. Die basenkatalysierte Umsetzung der Bis-(*primär*-Phosphan)-Komplexe **19a-c** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **9b** liefert die Chelatphosphan Komplexe **20a-c**, die fünf stereogene Zentren besitzen und theoretisch in Form von 10 diastereomeren Verbindungen auftreten können [Gl. (9)]. **20a-c** fallen als Gemische von drei bzw. vier Diastereomeren an, deren Verhältnis 69:22:5:4 (**20a**), 52:25:23 (**20b**) bzw. 68:17:15 (**20c**) beträgt, wobei jeweils das Hauptisomer eindeutig spektroskopisch charakterisierbar ist.

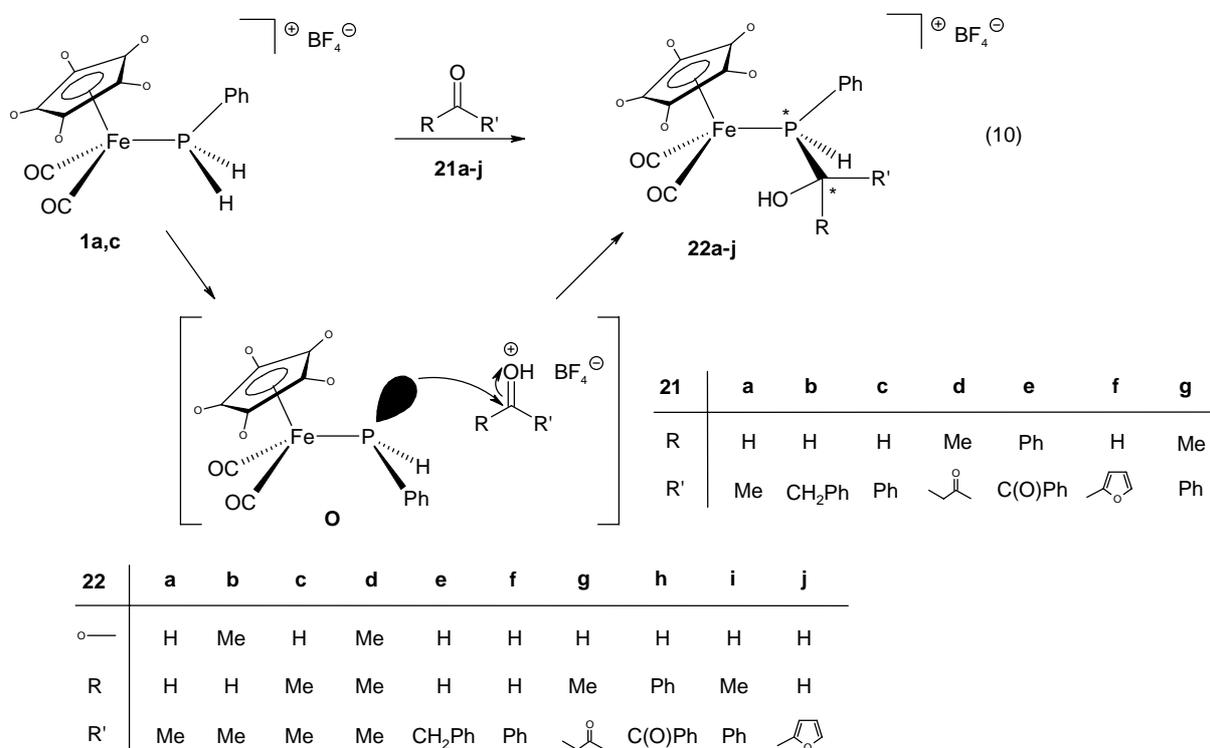


Bei der Umsetzung der Phenyl- bzw. Mesityl-Vertreter $\{C_5H_5[R(H)_2P]_2Fe(CNR')\}BF_4$ ($R = Ph, Mes; R' = Et, t-Bu$) (**19d-f**) mit **9b** sinkt die Diastereoselektivität dieser Reaktion, was eine vollständige spektroskopische Charakterisierung der Produkte aufgrund der Überlagerung der Signale der einzelnen Diastereomere unmöglich macht. Die Bildung der Chelatphosphankomplexe vom Typ **20** scheint aber aufgrund der charakteristischen ^{31}P -NMR-Spektren wahrscheinlich. Der Bis-(*primär*-Phosphan)komplex $\{C_5H_5[Ph(H)_2P]_2Fe(NCMe)\}BF_4$ (**19g**) reagiert aufgrund des nur labil gebundenen Acetonitrilliganden nicht zum entsprechenden Chelatphosphankomplex, da das intermediär erzeugte Ferriophosphan unter Verdrängung des Acetonitrilliganden zu Phosphanido-verbrückten Zweikernkomplexen abreagiert, sodass die Reaktion zum Stillstand kommt. Bei der Umsetzung von $\{C_5H_5[Ph(H)_2P]_2Fe(CNEt)\}BF_4$ (**19d**) mit Propiolsäuremethylester **9a** konnte aufgrund der zusätzlich auftretenden Regioisomeren nur ein sehr komplexes, nicht aufklärbares Produktgemisch erhalten werden.

Aufgrund der geringen Diastereoselektivität bei der Bildung der Chelatphosphankomplexe ist diese Methode zum stereoselektiven Aufbau von bidentaten P-H-funktionellen Phosphanliganden wenig geeignet.

3. Reaktion von Aldehyden, Ketonen und Epoxiden mit *primär*-Phosphankomplexen

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Hydrophosphinierungsreaktionen läuft die Insertion der Carbonylgruppe der Aldehyde und Ketone **21a-g** in die P-H-Bindung der *primär*-Phosphan-Eisenkomplexe **1a,c** nur bei Abwesenheit eines basischen Katalysators ab. Mit einem Überschuss an Carbonylverbindung werden die diastereomeren α -Hydroxyalkylphosphan-Komplexe **22a-j** nach maximal 48 h mit mäßiger Diastereoselektivität isoliert [Gl. (10)].



22c, d, g, h, i zeigen in [D₃]-Acetonitril, [D₂]-Methylenchlorid und [D₆]-DMSO teilweise eine spontane Rückreaktion zu **1** und **21**, weshalb **22g,i** nur ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisiert sind. Für **22c** wird ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht mit den Edukten **1c** und Aceton festgestellt, wobei die Rückreaktion in Acetonitril nach 22 h zu 75 % fortgeschritten ist.

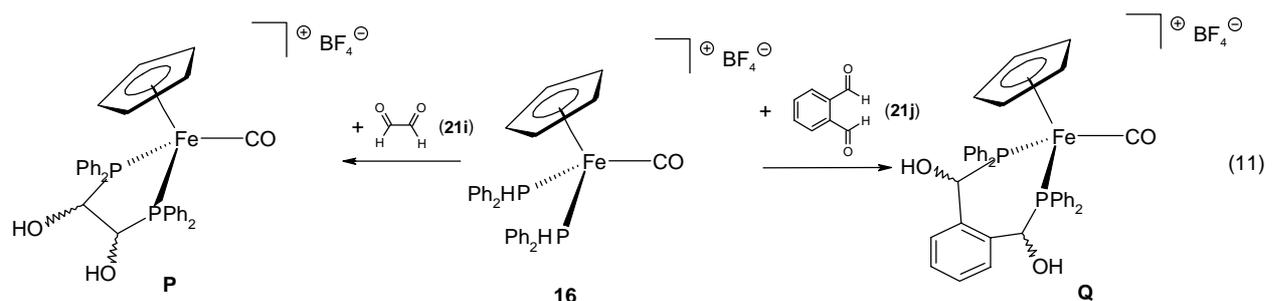
Bei der Reaktion nach Gl. (10) übernimmt der Carbonylsauerstoff von **21a-g** die Basenfunktion und überführt den *primär*-Phosphankomplex **1** in das reaktive Ferriophosphan **O**. Die Carbonylverbindung **21** wird durch die Protonierung zusätzlich für den nucleophilen Angriff des Ferriophosphans am elektrophilen Kohlenstoffatom ak-

tiviert, was die zum Teil sehr kurze Reaktionsdauer von 30 min für die Bildung von **22a-d** erklärt. Die Umsetzung des Hydrophosphinierungsprodukts **22c** mit einem Äquivalent NEt_3 in Toluol liefert unter Abspaltung von Aceton und $[\text{HNEt}_3]\text{BF}_4$ quantitativ das Ferriophosphan $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe-P(H)Ph}$ und belegt die Instabilität der α -Hydroxyalkylphosphan-Komplexe bei Anwesenheit einer Base. Die Abwandlung der Hydroxy- in eine Siloxy-, Ester- oder Etherfunktion durch Reaktion von **22c** mit $\text{Me}_2\text{Si(H)Cl}$, $[\text{EtOC(O)}]_2\text{O}$, MeOTf oder MeC(O)Cl mißlingt. Die Umsetzung von $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[\text{P(H)}_2\text{Ph}]\}\text{BF}_4$ (**1d**) mit Acrolein (**21g**), Glyoxal (**21h**) bzw. Terephthalaldehyd (**21i**) gemäß Gl. (10) erbringt komplexe, bislang nicht identifizierbare Produktgemische.

Die Reaktion der *primär*-Phosphan Komplexe **1** mit Aceton ist auf die Phenyl- und *p*-Fluorphenylphosphan Komplexe **1a,c, j, k** beschränkt, was einen starken Einfluss der Phosphorsubstituenten aufzeigt. Versuche im NMR-Probenröhrchen zeigen jedoch eine ^{31}P -NMR-spektroskopisch belegte Reaktivität der *primär*-Phosphan Komplexe **1d,g,h,k** gegenüber Acetaldehyd **21a**. Dieser Befund ist anhand der gesteigerten Reaktivität der Carbonylgruppe in Aldehyden bzw. die geringere α -Verzweigung des neu eingeführten Hydroxyalkylsubstituenten erklärbar.

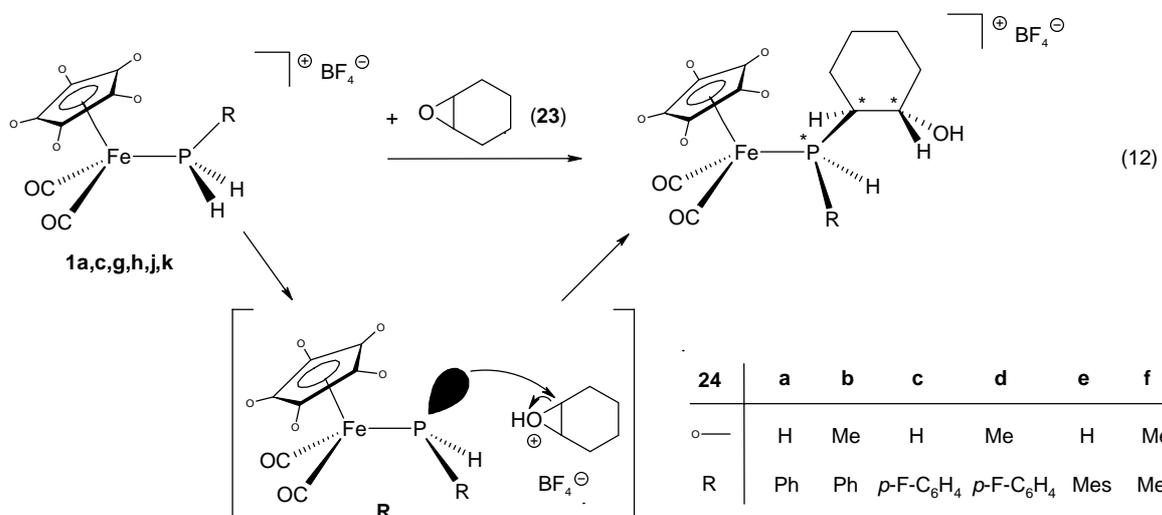
Analog der Reaktion der Alkine **9a,b** mit dem Bis-(*sekundär*-Phosphan)-Eisenkomplex **16** sollte auch der Einsatz von bifunktionellen Carbonylverbindungen eine Möglichkeit zum Aufbau von Chelatphosphan-Komplexen eröffnen.

Für die Reaktion des Bis-(*sekundär*-Phosphan)-Eisenkomplexes **16** mit Glyoxal (**21i**) oder Terephthalaldehyd (**21j**) sind allerdings erhöhte Reaktionstemperaturen von $80\text{ }^\circ\text{C}$ notwendig. Spektroskopisch können 3 Diastereomere der Chelatphosphan-Komplexe **P** und **Q** identifiziert werden [Gl. (11)], wobei noch jeweils drei bis vier weitere, selbst durch Säulenchromatographie nicht abtrennbare Nebenprodukte unbekannter Struktur anfallen.



Bei Epoxiden handelt es sich um "verkappte" C-C-Doppelbindungen, die mit Nucleophilen zu β -Hydroxyalkylverbindungen umgesetzt werden können. Die Nucleophilie von freien *primär*-Phosphanen ist jedoch zu gering, um Epoxide anzugreifen, weshalb sich in der Literatur auch kein derartiges Beispiel findet. Alkaliphosphide $[R(H)P-M]$ ($M = Li, Na$) sind jedoch hierzu in der Lage und ergeben nach hydrolytischer Aufarbeitung die erwarteten β -Hydroxyalkylphosphane^[19].

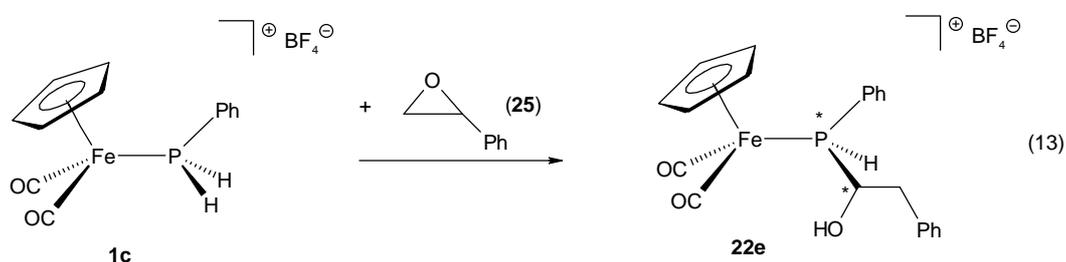
Die Reaktion von *primär*-Phosphankomplexen mit Epoxiden verläuft problemlos ab und ist der beschriebenen Insertion von Carbonylverbindungen mechanistisch sehr ähnlich, d.h. es ist keine Base erforderlich, wobei deren Funktion offenbar das organische Substrat übernimmt. Die damit verbundene Protonierung am Sauerstoff führt zur Aktivierung des Epoxids, an dem das intermediär gebildete Ferriophosphan **R** die *trans*-spezifische Ringöffnung vollzieht. Als Produkte der Umsetzung von **1a,c,g,h,j,k** mit Cyclohexenoxid **23** werden die β -Hydroxycyclohexylphosphan-Komplexe **24a-f** gebildet [Gl. (12)]. Im Falle von **24a-f** besteht im Gegensatz zu **22** keine Möglichkeit einer Rückreaktion zu den Edukten.



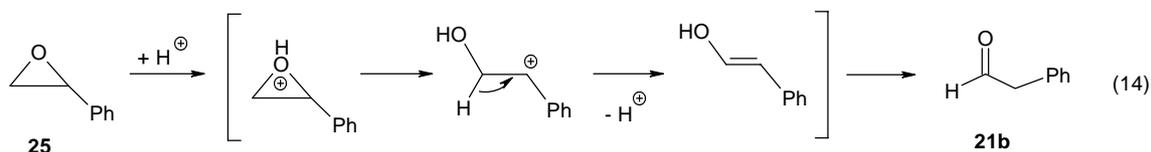
Die basenfreie Bildung von **24a-e** ist bei Raumtemperatur nach 24 h abgeschlossen, für **24f** dagegen bei 70 °C erst nach 6 d, eine Folge des räumlich anspruchsvollen Substituenten am Phosphor. Dies ist auch der Grund für das Ausbleiben einer Reaktion bei der Umsetzung von $[C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2*t*-Bu]BF_4$ (**1d**) mit **23**. In einigen Fällen treten Phospanido-verbrückte Zweikernspezies $\{[C_5R_5(OC)_2Fe]_2P(H)R'\}BF_4$ ($R = H, Me; R' = Ph, p\text{-}F\text{-}C_6H_4, Mes$) als Nebenprodukt auf, die aus der Reaktion der intermediär gebildeten Ferriophosphane **R** mit den *primär*-Phosphankomplexen vom

Typ **1** entstehen und nicht abtrennbar sind. Die β -Hydroxycyclohexylphosphan-Komplexe **24a-f** werden in Form von rote bis orangefarbene Pulver in Ausbeuten von 67 - 95 % isoliert. **24a-f**, die 3 Stereozentren aufweisen, werden in Form von zwei Diastereomeren erhalten. Die relative Konfiguration der stereogenen Kohlenstoffatome des Cyclohexylsubstituenten zueinander ist durch die stereospezifische *trans*-Öffnung des Epoxids festgelegt.

Die Umsetzung von **1c** mit Styroloxid **25** liefert nicht den erwarteten, zu **24a-f** analogen β -Hydroxyalkylphosphan-Komplex, sondern die α -Hydroxyalkylspezies **22e** [Gl. (13)], die auch aus der Reaktion von **1c** mit Phenylacetaldehyd **21b** erhältlich ist.



Die Bildung des von **22e** lässt sich nur über die säurekatalysierte Umlagerung von Styroloxid **25** zu Phenylacetaldehyd **21b** erklären [Gl. (14)].



Dieser Befund stützt die Hypothese einer Protonierung der Epoxide durch die *primär*-Phosphan-Komplexe **1**.

III. Spektroskopische Befunde

Zusammensetzung und Konstitution der kationischen *sekundär*-Phosphan-Eisenkomplexe folgt aus den spektroskopischen Daten. Alle NMR-Resonanzen zeigen die geforderten Intensitäten (¹H-NMR) und liegen im erwarteten Verschiebungsbereich.

$\{C_5R_5(OC)_2Fe\{P(H)(R')[CH_2C(H)R''X]\}\}BF_4$ ($R = H, Me; R' = t-Bu, Ph, Mes, s-Mes; R'' = H, Me$) (**3a-h**), $\{C_5R_5(OC)_2Fe\{P(H)(R')[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ ($R = H, Me; R' = n-Bu, t-Bu, Ph, o-Tol, Mes, s-Mes, p-F-C_6H_4, 2-py$) (**4a-i**); $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)(H)[C(H)(Ph)C(H)_2NO_2]\}\}BF_4$ (**5**), $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)C(H)_2OC(O)C(H)_2]\}\}BF_4$ (**6**)

Das charakteristischste **¹H-NMR-spektroskopische** Merkmal der *sekundär*-Phosphan-Eisenkomplexe **3a-h**, **4a-i**, **5**, **6** ist die Resonanz des P-H-Wasserstoffs, die im Bereich von 6.79 - 4.83 ppm als Dublettresonanz mit einer charakteristisch großen ¹J(PH)-Kopplungskonstante von 412.3 - 358.6 Hz erscheint. Zusätzlich treten eine (**4a-i**) bzw. zwei (**3a-h**) ³J(HPCH)-Kopplungen von 2.2 bis 14.2 Hz auf. Im Falle von **4f** wird in [D₆]-Aceton ein langsamer H-D-Austausch für das P-H-Proton beobachtet. Die Signale des C₅H₅/C₅Me₅-Liganden und der aromatischen bzw. aliphatischen Phosphorsubstituenten zeigen in ihren chemischen Verschiebungen bzw. der Größe der Kopplungskonstanten nur sehr geringe Unterschiede zu den Edukten, weshalb hier auf eine Diskussion verzichtet wird. Der P-gebundene Cyano- bzw. Pyridylethylsubstituent von **3a-d** zeigt die Protonen der C₂H₄-Einheit im Bereich von 2.95 bis 2.19 ppm als komplexe Multiplettsignale (**3a-c**) bzw. als dt-Signal (**3d**) [²J(PCH) = 13.9 Hz, ³J(HCCH) = 7.3 Hz], welches der phosphorgebundenen CH₂-Gruppe zugeordnet werden kann. Die Signallagen bzw. die Aufspaltungsmuster der Protonen des 1-Methyl-propionsäuremethylester-2-yl-Substituenten in **3e-h** sind sich sehr ähnlich, und werden am Beispiel von **3g** diskutiert: Die Methoxygruppe der Esterfunktion erscheint bei 3.41 ppm als Singulettsignal, während die diastereotopen Protonen der Methylengruppe als getrennte dddd-Signale bei 2.78 [²J(HCH) = 15.3 Hz, ³J(HPCH) = 10.6 Hz, ²J(PCH) = 9.7 Hz, ³J(HCCH) = 7.1 Hz] und 2.28 ppm

[$^2J(\text{HCH}) = 15.3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 6.1 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCH}) = 5.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HPCH}) = 3.1 \text{ Hz}$] erscheinen. Das Methinproton tritt zwischen 2.66 und 2.42 ppm als Multiplettsignal auf, wobei die Feinaufspaltungen aufgrund der Komplexität des Signals nicht analysiert werden konnten. Die Methylgruppe in 1-Position erscheint bei 1.19 ppm erwartungsgemäß als Dublettsignal mit einer $^3J(\text{HCCH})$ -Kopplungskonstante von 7.0 Hz. Die getroffenen Zuordnungen werden durch Aufnahme eines 2D-COSY-Spektrums von **3g** bestätigt. Aufgrund des Vorliegens von Diastereomerenmischungen überschneiden sich die Protonensignale der Succinyldimethylestersubstituenten in **4a-i**, weshalb in vielen Fällen keine Zuordnung der Signale getroffen werden konnte. Anhand der in großem Diastereomerenüberschuß vorliegenden Verbindung **4e** konnten die Signale und Aufspaltungsmuster analysiert werden. Die Methoxyprotonen der Estergruppen treten bei 3.64 als Singulett bzw. 3.61 ppm als Dublett in Resonanz, wobei eine $^5J(\text{PCCOCH})$ -Kopplungskonstante von 0.5 Hz beobachtet wird.

Das Methinproton lässt sich als dddd-Signal bei 3.54 ppm beobachten (Abb. 2.), wobei alle 2J und 3J -Kopplungen aufgelöst sind [$^2J(\text{PCH}) = 10.0 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 8.6 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 4.7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HPCH}) = 1.5 \text{ Hz}$]. Die diastereotopen Methylenprotonen erscheinen jeweils als ddd-Signal bei 2.80 bzw. 2.62 ppm (Abb. 2.) mit einer geminalen $^2J(\text{HCH})$ -Kopplung von 17.2 Hz und zeigen einen deutlichen Dacheffekt. Die übrigen Kopplungskonstanten liefern die erwarteten Werte: $^3J(\text{PCCH}) = 8.1 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 4.7 \text{ Hz}$ und $^3J(\text{PCCH}) = 9.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 8.6 \text{ Hz}$.

Ein ähnliches Aufspaltungsmuster liefern die Protonen des 1-Phenyl-2-Nitroethylsubstituenten von **5**: Die diastereotopen Methylenprotonen bei 5.21 und 4.70 ppm treten als ddd-Signale mit einer geminalen $^2J(\text{HCH})$ -Kopplungskonstante von 14.0 Hz auf und den restlichen Kopplungskonstanten mit den erwarteten Werten $^3J(\text{PCCH}) = 4.3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 4.4 \text{ Hz}$ und $^3J(\text{HCCH}) = 11.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PCCH}) = 5.3 \text{ Hz}$.

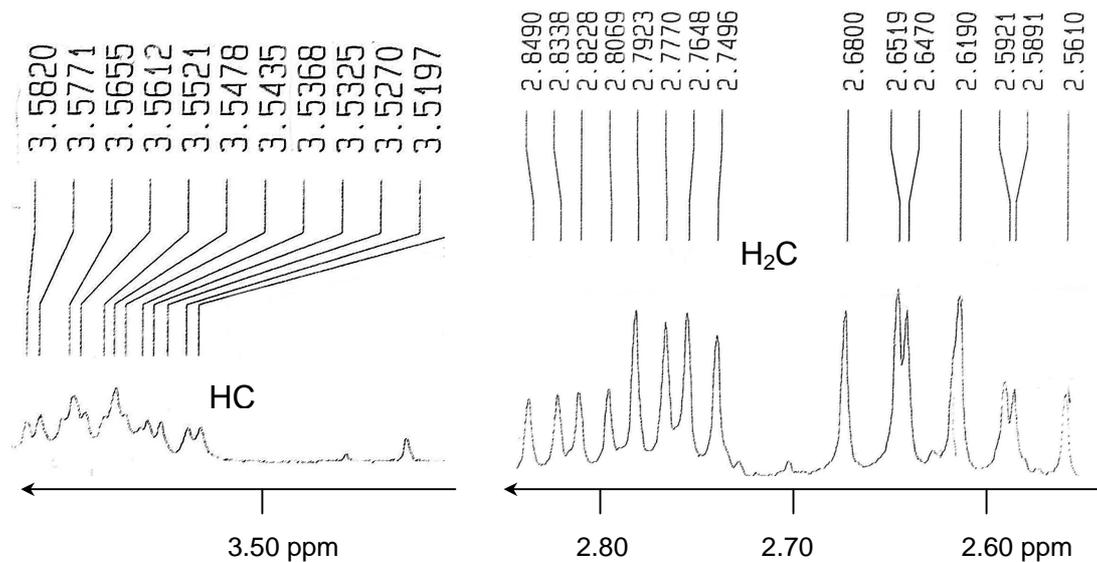


Abb. 2.: $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Succinyl dimethyl ester substituenten von **4e**

Das Methin-Proton tritt bei 4.17 ppm als dddd-Signal in Resonanz, mit folgenden Kopplungen : $^3J(\text{HCCH}) = 11.5 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCH}) = 8.1 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 4.3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HPCH}) = 1.3 \text{ Hz}$. Die Protonensignale des γ -Lactonyl substituenten zeigen außerordentlich komplizierte Aufspaltungen, die typisch für Ringsysteme sind. Die diastereotopen Protonen der sauerstoffgebundenen Methylengruppe treten bei 4.33 bzw. 4.12 ppm auf und zeigen eine geminale $^2J(\text{HCH})$ -Kopplung von 9.4 Hz. Weitere identifizierbare Kopplungskonstanten sind: $^3J(\text{HCCH}) = 8.3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PCCH}) = 7.2 \text{ Hz}$ bzw. $^3J(\text{PCCH}) = 14.1 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 9.2 \text{ Hz}$. Das Methinproton tritt als Multiplettsignal bei einer chemischen Verschiebung von 3.60 - 3.41 ppm auf. Die der Carbonylgruppe benachbarte Methyleneinheit bei $\delta = 2.96$ bzw. 2.49 ppm zeigt ein ähnliches Aufspaltungsmuster mit Kopplungskonstanten von vergleichbarer Größe: $^2J(\text{HCH}) = 17.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 9.2 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PCCH}) = 7.4 \text{ Hz}$ bzw. $^2J(\text{HCH}) = 17.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 9.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PCCH}) = 9.4 \text{ Hz}$.

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **3a-h**, **4a-i**, **5**, **6** zeigen für die diastereotopen Carbonylliganden jeweils zwei Dublettsignale im Bereich von 213.89 bis 209.40 ppm mit $^2J(\text{PFeC})$ -Kopplungskonstanten von 24.5 bis 18.9 Hz und, zwar für jedes Diastereomer. Die Carbonylgruppen der Esterfunktionen von **3e-h**, **4a-i** erscheinen, sofern aufgelöst, als Dublettsignale in einem Verschiebungsbereich von 175.82 - 169.02 ppm, mit $^3J(\text{PCCC})$ -Kopplungskonstanten von 16.2 bis 2.1 Hz. Die Größe der $^2J(\text{PCC})$ -Kopplung liegt im Bereich von 4.8 - 0.7 Hz. Die Signale der Aryl- bzw. Butyl-

substituenten am Phosphoratom und die Signale der C_5R_5 -Liganden unterscheiden sich in ihrer chemischen Verschiebung bzw. der Größe der Aufspaltungen kaum von denen der Edukte, weshalb hier auf eine Diskussion verzichtet wird. Der Nitrilkohlenstoff von **3a,b** erscheint bei 118.98 (**3a**) bzw. 137.56 ppm (**3b**) als Dublettsignal mit einer $^3J(\text{PCCC})$ -Kopplung von 11.4 bzw. 13.8 Hz. Das *ipso*-Kohlenstoffatom des 2-Pyridylsubstituenten von **3c,d** liefert bei 159.50 ppm ein Dublettsignal [$^3J(\text{PCCC}) = 9.0$ Hz]. Die übrigen 2-Pyridyl-Kohlenstoffatome treten als Singulettssignale im erwarteten Bereich auf. Die Signale des kohlenstoffgebundenen Phenylsubstituenten von **5** erscheinen als Dublettsignale bei 132.81 (C-1), 130.26 (C-2), 130.16 (C-3) 130.24 ppm (C-4), mit Kopplungskonstanten von $^2J(\text{PCC}) = 3.1$, $^3J(\text{PCCC}) = 4.8$, $^4J(\text{PCCCC}) = 3.1$ und $^5J(\text{PCCCCC}) = 2.8$ Hz. Die Methoxygruppen der Komplexe **3e-h**, **4a-i** erscheinen als Singulettssignale in einem Verschiebungsbereich von 51.96 bis 45.00 ppm. Die Signale der Methylengruppen der Cyano- bzw. Pyridinoethylsubstituenten in **3a-d** treten bei 31.85 bis 25.04 ppm als Dublettsignale mit einer $^1J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante von 30.3 bis 26.3 Hz auf. Der Cyano- bzw. Pyridinoethylsubstituent bedingt für die Methylengruppen von **3a,b** und **3c,d** deutlich unterschiedliche δ -Werte. So treten die besagten Methylengruppen für **3a,b** bei ca. 15.6, für **3c,d** bei ca. 30.0 ppm auf. Die für diese Signale beobachteten $^2J(\text{PCC})$ -Kopplungskonstanten von 7.2 bis 8.3 Hz unterscheiden sich jedoch kaum. Die P-gebundenen Methylengruppen der Komplexe **3e-h** treten bei 34.63 bis 31.06 ppm als Dublettsignale mit einer $^1J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante von 29.0 bis 27.5 Hz auf, wobei das benachbarte Methinkohlenstoffatom bei tieferem Feld (39.87 bis 37.38 ppm) mit einer $^2J(\text{PCC})$ -Kopplungskonstante von 9.4 bis 3.8 Hz erscheint. Die Estermethylen-Gruppe tritt bei 20.02 bis 17.59 ppm ebenfalls als Dublettsignal [$^3J(\text{PCCC})$: 12.0 bis 6.6 Hz] in Resonanz. Für das Methinkohlenstoffatom der Komplexe **4a-i** tritt ein Dublettsignal mit einer $^1J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante von 28.6 - 20.1 Hz bei 41.56 bis 37.00 ppm auf, die daran gebundene Methylengruppe erscheint, falls aufgelöst, als Dublettsignal [$^2J(\text{PCC})$: 1.9 bis 4.8 Hz] bei 37.48 bis 33.17 ppm. **5** zeigt das P-gebundene Methinkohlenstoffatom bei 44.27 ppm mit einer $^1J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante von 24.8 Hz als Dublettsignal, ebenso die daran gebundene Methylengruppe [78.09 ppm, $^2J(\text{PCC}) = 3.8$ Hz]. Die Methylengruppen des Lactonylsubstituenten in **6** unterscheiden sich deutlich in ihrer chemischen Verschiebung, was durch die Bindung einer Methylengruppe an ein Sauerstoffatom zurückzuführen ist. Die Signale treten als Dubletts

bei 70.88 und 32.82 ppm mit ähnlichen $^2J(\text{PCC})$ -Kopplungskonstanten (2.8 und 3.8 Hz) in Resonanz. Das Methinkohlenstoffatom in diesem Molekül erscheint bei 34.82 ppm mit einer $^1J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante von 31.8 Hz.

In den $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ erscheinen die Resonanzen der funktionalisierten *sekundär*-Phosphanliganden von **3a-h**, **4a-i** als Singulettssignale im Bereich von 75.42 bis 2.04 ppm und sind damit gegenüber den Resonanzen der Edukte um ca. 50 bis 70 ppm tieffeldverschoben. Der $\Delta\delta$ -Wert der beiden Diastereomeren beträgt für **3e-h** 1.76 ppm, für **4a-i** dagegen 6.51 ppm. Dieser beträchtliche Unterschied ist mit der relativen Position der Stereozentren erklärbar, die sich bei **3e-h** in 1,3-Stellung, bei **4a-i** in 1,2-Stellung befinden.

Die **IR-Lösungsspektren** von **3a-h**, **4a-i**, **5**, **6** zeigen die für ein $\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2\text{Fe}$ -Fragment typischen $\nu(\text{CO})$ -Banden im Bereich von 2037 bis 2029 cm^{-1} bzw. 1997 bis 1991 cm^{-1} für die C_5Me_5 -Verteiler im Bereich von 2060 bis 2049 cm^{-1} bzw. 2017 bis 2008 cm^{-1} für die C_5H_5 -Verteiler. Die $\nu(\text{PH})$ -Bande ist zwischen 2368 und 2229 cm^{-1} zu beobachten. Die starken $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionsbanden der Estergruppen für **3e-h**, **4a-i**, **6** liegen bei 1737 bis 1732 cm^{-1} , wobei die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung der Lactoneinheit von **6** bei 1789 cm^{-1} hochfrequent verschoben ist.



(8a-f)

In den $^1\text{H-NMR-Spektren}$ von **8a-f** treten die aromatischen Protonen des 2,5-Bishydroxyarylsubstituenten als Multiplettsignale zwischen 7.01 und 6.74 ppm auf, die Resonanzen der OH-Protonen lassen sich im Bereich von 7.98 bis 6.81 als verbreiterte Singulettssignale beobachten. Der P-H-Wasserstoff tritt in allen Fällen als Dublettsignal in einem Bereich von 7.17 bis 5.71 ppm auf, wobei die $^1J(\text{PH})$ -Kopplung Werte von 408.2 bis 355.1 Hz annimmt. Die P-H-Signale der Rotationsisomeren von **8b/8b'** unterschieden sich signifikant sowohl in ihren Verschiebungswerten [5.93 (**8b**) vs. 5.12 ppm (**8b'**)] als auch in ihren $^1J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten [378.6 (**8b**), 355.1 Hz (**8b'**)]. Die $^1\text{H-NMR-Signale}$ aller übrigen Substituenten und Liganden zeigen kaum Unterschiede gegenüber den Edukten.

Die $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ zeigen für die diastereotopen CO-Liganden zwei Dublettsignale, bei 215.04 bis 209.38 ppm mit einer $^2J(\text{PFeC})$ -Kopplung von 25.2 bis 18.6

Hz. Die beiden O-gebundenen Kohlenstoffatome des 2,5-Bishydroxyaryl-Substituenten zeigen typisch tieffeldverschobene Signale bei 153.67 bis 148.59 ppm. Die Zuordnung gelingt über die Größe der Kopplungskonstanten, die für C-2 einen Wert von 6.2 bis 2.3 Hz erreicht [$^2J(\text{PCC})$], für C-5 hingegen im Bereich von 16.1 bis 9.3 Hz liegt [$^3J(\text{PCCC})$]. C-4 erscheint in einem Verschiebungsbereich von 122.55 bis 120.51 ppm, wobei die $^4J(\text{PCCCC})$ -Kopplungskonstante bis zu 2.8 Hz beträgt. Bei C-6 ($\delta = 122.27$ bis 119.41 ppm) wird eine sehr variable $^2J(\text{PCC})$ -Kopplungskonstante von bis zu 18.0 Hz detektiert. Kohlenstoffatom C-3 tritt zwischen 118.44 und 116.39 ppm in Resonanz mit $^3J(\text{PCCC})$ -Kopplungen von 6.9 bis 5.5 Hz. Eine für *ipso*-Kohlenstoffatome von P-Arylsubstituenten charakteristisch große $^1J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante (55.8 - 41.0 Hz) wird für C-1 beobachtet, wobei das Dublett-signal zwischen 115.84 und 111.69 ppm erscheint. Die Signale der übrigen Substituenten und Liganden zeigen keine weiteren Auffälligkeiten und bleiben an dieser Stelle unkommentiert.

Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen für die Verbindungen **8a,c-f** Singulettssignale bei 55.18 (**8a**), 20.02 (**8c**), 35.57 (**8d**), 2.74 (**8e**) bzw. 35.55 ppm (**8f**), was eine Tieffeldverschiebung von ca. 44 bis 52 ppm im Vergleich zu den Eduktkomplexen bedeutet. **8a** zeigt bei Raumtemperatur eine deutliche Signalverbreiterung, was auf einen dynamischen Prozess hindeutet. **6b** liefert aufgrund des Vorliegens von Rotationsisomeren zwei Singulettssignale, die sich in ihrer chemischen Verschiebung extrem unterscheiden [68.70 (**8b**) und 39.18 ppm (**8b'**)]. Bei Raumtemperatur erscheinen diese als scharfe Signale, die bei +75 °C stark verbreitert sind.

Die IR-Lösungsspektren zeigen jeweils breite $\nu(\text{OH})$ -Banden in einem Bereich von 3700 - 3200 cm^{-1} . Die $\nu(\text{PH})$ -Bande wird bei 2332 bis 2271 cm^{-1} mit geringer Intensität beobachtet. Für die C_5H_5 -Komplexe **8a,c** treten die $\nu(\text{CO})$ -Banden zwischen 2061 und 2017 cm^{-1} auf, für die C_5Me_5 -Vertreter bei entsprechend niedrigeren Wellenzahlen (2044 bis 1986 cm^{-1}).

$\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{P(\text{R})(\text{R}')[\text{C}(\text{R}'')=\text{C}(\text{H})\text{CO}_2\text{Me}]\}\}\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}; \text{R}' = \text{H}, \text{Me}; \text{R}'' = t\text{-Bu}, \text{Mes}, \text{Ph}$) (**10a-c**, **12**)

Die Vinylphosphankomplexe **10a-c**, **12** zeigen ähnliche Spektren wie **4a-i**, deswegen werden an dieser Stelle nur die auffälligsten Unterschiede diskutiert.

Für den P-H-Wasserstoff findet sich in den **¹H-NMR-Spektren** im Falle von **10a** ein Dublettsignal bei 6.68 bzw. 6.00 ppm mit einer gewöhnlich großen ¹J(PH)-Kopplungskonstante von ca. 377 Hz. Bei **10b** tritt noch zusätzlich eine ⁴J(HCCPH)-Kopplung von 1.4 bzw 1.1 Hz zum vinyllischen Wasserstoffatom auf. Für **10c** ist der P-H-Wasserstoff bei 7.27 bzw. 6.60 ppm als ddd-Signal zu beobachten, wobei beide vinyllischen Wasserstoffatome mit der P-H-Funktion magnetisch wechselwirken [³J(HCPH) = 6.9 Hz, ⁴J(HCCPH) = 0.8 Hz (für **E-10c**)]. Die vinyllischen Wasserstoffatome treten im erwarteten Verschiebungsbereich auf und ergeben bei **10a** ein Dublettsignal [³J(PCCH) = 21.3 Hz], bei **10b** ein dd-Signal, infolge zusätzlicher Aufspaltung mit dem P-H-Wasserstoff [³J(PCCH) = 20.2 Hz, ⁴J(HPCCH) = 1.4 Hz]. Für **10c** werden ddd-Signale bei 7.26 ppm [²J(PCH) = 24.6 Hz, ³J(HCCH) = 16.4 Hz, ³J(HPCH) = 6.9 Hz] und bei 6.54 ppm [³J(PCCH) = 19.6 Hz, ³J(HCCH) = 16.4 Hz, ⁴J(HPCCH) = 0.8 Hz] beobachtet. Für den *tertiär*-Phosphorkomplex **10d** tritt das Vinylwasserstoffatom als Dublettsignal bei 6.11 ppm mit einer ³J(PCCH)-Kopplungskonstante von 16.7 Hz auf.

In den **¹³C-NMR-Spektren** treten die Kohlenstoffatome der Vinyleinheit als Dublettsignale im Bereich von 145.22 - 134.32 ppm [¹J(PC) = 28.3 bis 40.3 Hz] auf. Das verbleibende Kohlenstoffatom tritt in einem Bereich von 141.53 - 131.53 ppm in Resonanz mit einer ²J(PCC)-Kopplung von 11.4 bis 1.7 Hz.

In den **³¹P-NMR-Spektren** findet sich für jedes Diastereomer ein Singulettsignal, wobei im Vergleich zu den Edukten ein Tieffeldshift von ca. 50 ppm auftritt. Der Δδ-Wert der Diastereomeren beträgt für **4a-i** 6.51 ppm, für **10b** ca. 24.5 ppm, was die verschiedenen chemischen Umgebungen der Phosphoratome widerspiegelt.

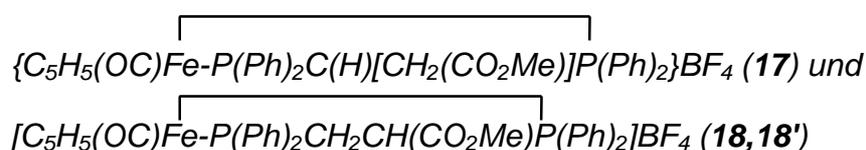
Die **IR-Lösungsspektren** zeigen die ν(PH)-Bande von **10a-c** mit schwacher Intensität im Bereich von 2412 - 2269 cm⁻¹. Die ν(CO)-Banden werden im Bereich von 2036 - 1994 cm⁻¹ beobachtet, die ν(C=O)-Schwingung der Estergruppen im Bereich zwischen 1735 und 1725 cm⁻¹.



Die zweikernigen Verbindungen **14**, **15** zeigen nur jeweils ein Satz von Signalen in den ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR-Spektren, was die chemische Äquivalenz der Molekülhälften belegt.

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von **14** und **15** erscheinen die Resonanzen der Protonen des C_5H_5 - bzw. C_5Me_5 -Liganden als Dublettsignale bei 5.42 bzw. 1.71 ppm mit $^3J(\text{PFeCH})$ bzw. $^4J(\text{PFeCCH})$ -Kopplungen von 1.7 bzw. 1.8 Hz. Die Resonanzen des P-H-Wasserstoffs [5.77 (**15**) / 5.56 (**14**) ppm] weisen die für ein tetravalentes Phosphoratom typische $^1J(\text{PH})$ -Kopplung von 380 Hz auf. Die Methin-Protonen von **15** erscheinen bei 3.82 ppm mit dem typischen Aufspaltungsmuster eines AA'XX'-Spinsystems. Bei **14** findet sich hierfür ein breites unaufgelöstes Signal bei 3.87 ppm. Die Signale der diastereotopen Carbonylkohlenstoffatome erscheinen in den $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ als Dublettsignale zwischen 211.71 und 209.01 ppm mit einer $^2J(\text{PFeC})$ -Kopplung von 24.7 bis 20.9 Hz. Die Methin-Kohlenstoffatome erscheinen als Signal höherer Ordnung bei 42.40 ppm (**14**) und 47.43 ppm (**15**).

Die **IR-Lösungsmittelspektren** zeigen die für $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}$ -Einheiten in kationischen Komplexen typischen $\nu(\text{CO})$ -Banden zwischen 2051 und 2004 cm^{-1} sowie die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionsbanden der Estergruppen bei 1741 bis 1733 cm^{-1} .



Die Cyclopentadienylprotonen erscheinen im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ als Triplettsignale bei 5.12 (**17**), 4.85 (**18**) bzw. 4.84 (**18'**) ppm, wobei die $^2J(\text{PFeC})$ -Kopplungskonstante ca. 1.3 Hz beträgt. Die Methinprotonen von **18/18'** liefern bei 4.24 - 3.75 ppm Multiplettsignale, ebenso wie die Methylenprotonen bei 3.55 - 3.19 ppm. Für ein Methylenproton von **18** findet sich ein dddd-Signal [$^2J(\text{HCH}) = 15.7$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 13.3$ Hz, $^2J(\text{HCP}) = 8.4$ Hz, $^3J(\text{HCCP}) = 4.8$ Hz]. Das Methinproton von **17** tritt als Multiplettsignal bei 2.41 - 2.20 ppm auf, während die homotopen Methylenprotonen als td-Signal bei 2.31 ppm erscheinen [$^3J(\text{HCCP}) = 13.9$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 7.0$ Hz].

Die Kohlenmonoxidkohlenstoffe erscheinen für **17** bei 217.05 ppm als Triplettsignal mit einer $^2J(\text{PFeC})$ -Kopplungskonstante von 24.4 Hz. Für **18** wird bei 214.72 ppm ein dd-Signal beobachtet [$^2J(\text{PFeC}) = 26.7$ Hz, $^2J(\text{PFeC}) = 24.3$ Hz, CO], für **18'** bei 215.18 ppm ein Triplettsignal [$^2J(\text{PFeC}) = 26.2$ Hz]. Die Carbonylkohlenstoffe der Estergruppen von **18/18'** treten bei 169.20 bzw. 170.04 ppm in Resonanz, wobei dd-

Signale durch Kopplung mit den diastereotopen Phosphoratomen resultieren [$^3J(\text{PCCC}) = 20.9 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCC}) = 6.8 \text{ Hz}$; $^3J(\text{PCCC}) = 11.4 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCC}) = 3.4 \text{ Hz}$]. Für **17** wird hierfür ein Triplettssignal bei 171.02 mit einer $^3J(\text{PCCC})$ -Kopplung von 6.9 Hz beobachtet. Die Phenylkohlenstoffatome ergeben Multiplettsignale zwischen 137.22 und 128.48 ppm. Signifikant unterscheiden sich **17** und **18** in den Signalen der Methin-/Methylenkohlenstoffatome des Chelatliganden: Für **18/18'** werden für die CH-Gruppierung dd-Signale bei 46.59 bzw. 47.91 ppm gefunden [$^1J(\text{PC}) = 20.4 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCC}) = 14.5 \text{ Hz}$; $^1J(\text{PC}) = 20.9 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCC}) = 11.2 \text{ Hz}$], für **17** ergibt sich ein Triplettssignal bei 55.32 ppm [$^1J(\text{PC}) = 22.4 \text{ Hz}$]. Auch die Methylenprotonen unterscheiden sich in ihren Aufspaltungsmustern: Für **18/18'** erhält man wiederum dd-Signale bei 30.86 bzw. 35.90 ppm [$^1J(\text{PC}) = 34.5 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCC}) = 13.8 \text{ Hz}$; $^1J(\text{PC}) = 35.2 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCC}) = 12.1 \text{ Hz}$], für **17** erscheint ein Triplettssignal bei 34.86 ppm [$^2J(\text{PC}) = 4.8 \text{ Hz}$], das durch Kopplung mit den magnetisch äquivalenten Phosphoratomen resultiert.

Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen für **17** das erwartete Singulettssignal bei 46.35 ppm, für **18/18'** die typischen Signale eines AB-Systems bei 107.80 / 79.67 ppm [$^2J(\text{PFeP}) = 37.8 \text{ Hz}$] (**18**) und 111.65 / 90.87 ppm [$^2J(\text{PFeP}) = 29.8 \text{ Hz}$].

Die IR-Lösungsspektren zeigen eine starke $\nu(\text{CO})$ - bzw. $\nu(\text{C=O})$ -Bande für den CO-Liganden bei 1984 cm^{-1} bzw. für die der Estergruppen bei 1735 cm^{-1} .

[$\text{C}_5\text{H}_5(\text{RNC})\text{Fe-P}(\text{R}')(\text{H})\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{P}(\text{R}')(\text{H})\text{]BF}_4$ ($\text{R} = \text{Et}, t\text{-Bu}$; $\text{R}' = t\text{-Bu}, \text{Ph}, \text{Mes}$) (**20a-g**)

Die Auswertung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **20a-g** gestaltet sich aufgrund des Vorliegens von Diastereomergemischen und der dadurch auftretenden Überlagerungen als äußerst schwierig. In diesem Abschnitt soll nur exemplarisch die Verbindung **20c** ($\text{R} = \text{Et}$, $\text{R}' = \text{Mes}$) diskutiert werden, bei der ein Diastereomer ausreichend überwiegt um somit eine zweifelsfreie Zuordnung der Signale durchzuführen.

Die P-H-Funktionen treten im ^1H -NMR-Spektrum als ddd-Signale bei 6.99 und 5.82 ppm auf, wobei die folgenden Kopplungskonstanten beobachtet werden: $^1J(\text{PH}) = 394.1 / 366.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCPH}) = 7.1 / 10.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PFePH}) = 3.5 / 4.6 \text{ Hz}$. Vor allem die deutlich unterschiedlichen $^1J(\text{PH})$ -Kopplungskonstante geben einen Hinweis auf die verschiedene chemische Umgebung dieser Wasserstoffatome. Die Protonen des

C_5H_5 -Liganden erscheinen als Triplettssignal bei 4.25 ppm mit einer ${}^3J(\text{PFeCH})$ -Kopplung von 1.7 Hz. Die Methylenprotonen des Isonitrilliganden ergeben ebenso ein Multiplettsignal bei 3.90 - 3.60 ppm wie die beiden Methinprotonen des Chelatliganden bei 3.60 - 3.40 ppm. Die Methoxygruppen lassen sich den Singulettssignalen bei 3.41 bzw. 3.18 ppm zuordnen. Anhand der Intensitäten der Methylsignale der Mesityleinheiten lässt sich Rotationshinderung für einen Mesitylsubstituenten ableiten (3:3:3), während der andere entlang der P-C-Bindung frei drehbar ist (6:3), was auch aus den ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren folgt. Für die Methylgruppe des Isonitrilliganden wird ein Triplettssignal bei 1.41 ppm [${}^3J(\text{HCCH}) = 12.1 \text{ Hz}$] beobachtet. Das ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **16f** zeigt für die Estergruppen jeweils dd-Signale bei 171.81 bzw. 170.01 ppm [${}^2J(\text{PCC}) = 23.6 / 21.2 \text{ Hz}$, ${}^3J(\text{PCCC}) = 5.7 / 7.4 \text{ Hz}$]. Der Isonitrilkohlenstoff tritt bei 162.83 ppm als breites Singulettssignal in Resonanz. Die Kohlenstoffatome des Mesitylsubstituenten sind im gewohnten Verschiebungsbereich mit den erwarteten Aufspaltungen zu beobachten. Lediglich das *ipso*-Kohlenstoffatom tritt als dd-Signal auf, wobei eine zusätzliche ${}^3J(\text{PFePC})$ -Kopplung von 3.5 Hz beobachtet wird. Die C_5H_5 -Kohlenstoffe liefern ein Triplettssignal bei 82.80 ppm [${}^2J(\text{PFeC}) = 1.1 \text{ Hz}$]. Für die diastereotopen Methinkohlenstoffatome ($\delta = 47.43$ bzw. 47.12 ppm) werden dd-Signale beobachtet [${}^1J(\text{PC}) = 19.1 / 22.8 \text{ Hz}$, ${}^2J(\text{PCC}) = 18.5 / 16.5 \text{ Hz}$]. Die Signale für die Methylgruppen des Mesitylsubstituenten treten im gewohnten Bereich auf, wobei ${}^5J(\text{PCCCCC})$ -Fernkopplungen von bis zu 5.9 Hz beobachtet werden.

Das ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt das typische Aufspaltungsmuster eines AB-Systems mit $\Delta\delta$ -Werten der Phosphorresonanzen von ca. 10 ppm und einer ${}^2J(\text{PFeP})$ -Kopplung von 47.4 Hz.

$\{C_5R_5(OC)_2Fe\{P(Ph)(H)[C(OH)R'R'']\}\}BF_4$ ($R = H, Me$; $R' = H, Me, Ph$; $R'' = \text{alkyl / aryl}$) (**22a-j**)

22g,i lassen sich aufgrund des Zerfalls in die Edukte in deuterierten Lösungsmitteln ausschließlich ${}^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch in dem zugrundeliegenden Aldehyd oder Keton als Lösungsmittel charakterisieren.

Die ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren der α -Hydroxymethylphosphan-Komplexe **22a-j** zeigen die Resonanzen der Hydroxylprotonen im Bereich von 5.29 bis 3.35 ppm, teilweise als Multiplettsignale, teilweise als dd-Signale [${}^3J(\text{HCOH}) = 12.1 - 5.1 \text{ Hz}$, ${}^3J(\text{PCOH}) = 7.3$

- 1.8 Hz]. Im Falle des Vorliegens eines Wasserstoffatoms in 1-Position des Alkylsubstituenten (in **22a, b, e, f, j**) tritt dieses als Multiplettsignal zwischen 5.70 und 4.30 ppm in Resonanz. Daraus resultiert für den P-H-Wasserstoff dieser Verbindungen eine zusätzliche Aufspaltung in Folge einer $^3J(\text{HCPH})$ -Kopplung von bis zu 5.9 Hz. Für die übrigen Verbindungen tritt der P-H-Wasserstoff als Dublettsignal im erwarteten Verschiebungsbereich mit der charakteristisch großen $^1J(\text{PH})$ -Kopplung von bis zu 393.4 Hz auf. Die diastereotopen Methylgruppen der 1-Hydroxy-1-Methylethylphosphankomplexe (**22c, d**) erscheinen im Bereich von 1.54 bis 1.35 ppm, als Dublettsignale mit $^3J(\text{PCCH})$ -Kopplungen von 15.4 bis 13.4 Hz.

Die $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ zeigen für die diastereotopen CO-Kohlenstoffatome von **22a-j** zwei Dublettsignale im Bereich von 214.09 bis 208.95 ppm mit $^2J(\text{PFeC})$ -Kopplungskonstanten von 24.3 bis 20.0 Hz. Das P-gebundene Kohlenstoffatom des 1-Hydroxymethylsubstituenten tritt zwischen 88.53 und 68.49 ppm als Dublettsignal mit einer $^1J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten von 45.8 bis 16.1 Hz auf. Die diastereotopen Methylgruppen von **22a-d** erscheinen zwischen 29.99 und 20.82 ppm als Dublettsignale mit $^2J(\text{PCC})$ -Kopplungen von 2.8 bis 11.0 Hz.

Die $^{31}\text{P-Signale}$ zeigen im Vergleich zu den Eduktkomplexen **1a,c** einen Tieffeldshift von ca. 93 bis 55 ppm und erscheinen in einem Bereich von 64.40 bis 37.42 ppm.

Die **IR-Lösungsspektren** zeigen jeweils breite $\nu(\text{OH})$ -Banden in einem Bereich von 3650 - 3300 cm^{-1} . Die $\nu(\text{PH})$ -Bande tritt im Bereich von 2358 bis 2310 cm^{-1} mit geringer Intensität auf. Für die C_5Me_5 -Komplexe **22b,d** treten die $\nu(\text{CO})$ -Banden zwischen 2040 und 1995 cm^{-1} auf, bei den C_5H_5 -Vertretern sind sie höherfrequent verschoben (2060 bis 2014 cm^{-1}).

$\{\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[\text{P}(\text{R}')(\text{H})(2\text{-OH-cyc})]\}\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{H, Me}; \text{R}' = \text{Ph, } p\text{-F-C}_6\text{H}_4, \text{Mes}$) (**24a-f**)

Der P-H-Wasserstoff erscheint in den $^1\text{H-NMR-Spektren}$ im Bereich von 6.81 - 5.41 ppm als Dublettsignal mit einer $^1J(\text{PH})$ -Kopplung von 402.7 bis 361.4 Hz. Die erwartete zusätzliche $^3J(\text{HCPH})$ -Kopplung durch das am α -Kohlenstoffatom gebundene Proton lässt sich für **24a-d** nur in zwei Fällen beobachten, und erreicht einen Wert von bis zu 2.3 Hz. Eine Erklärung für diese relativ kleinen Werte der $^3J(\text{HCPH})$ -Kopplungskonstanten liefert die Röntgenstrukturanalyse von **24d**, bei der ein H-P-C-H-Torsionswinkel von -82.031° beobachtet wird. Unter Zugrundelegung der Karplus-Kurve^[28] sollte dieser Dihedralwinkel eine minimale $^3J(\text{HCPH})$ -Kopplung ergeben. Die

Mesityl-substituierten Verbindungen **24e,f** zeigen deutlich größere $^3J(\text{HCPH})$ -Kopplungskonstanten von 9.7 Hz. Anhand dieser Daten lässt sich aufgrund der sterischen Überfrachtung der Mesitylvertreter eine grundlegend andere Anordnung des 2-Hydroxycyclohexyl-Substituenten im Vergleich zu **24a-d** postulieren. Die Protonen des 2-Hydroxycyclohexylsubstituenten lassen sich als Multipletts im Bereich von 5.53 bis 1.00 ppm beobachten.

Die $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ liefern für die Kohlenstoffatome des 2-Hydroxycyclohexylsubstituenten Dublettsignale. C-1 wird zwischen 47.12 und 43.57 ppm mit einer typisch großen $^1J(\text{PC})$ -Kopplung von bis zu 32.1 Hz beobachtet. Das Hydroxysubstituierte Kohlenstoffatom C-2 tritt zwischen 73.85 und 70.57 ppm in Resonanz, wobei $^2J(\text{PCC})$ -Kopplungskonstanten von 7.5 bis 4.1 Hz beobachtet werden. C-3 wird bei ca. 37 ppm detektiert, wobei $^3J(\text{PCCC})$ -Kopplungskonstanten von 7.2 bis 10.0 Hz beobachtet werden. Eine bis zu 1.7 Hz große $^4J(\text{PCCCC})$ -Kopplungskonstante kann für C-4 beobachtet werden, dessen Resonanz einheitlich zwischen 25 und 24.5 ppm auftritt. Die Größe der für C-5 ($\delta \sim 26$ ppm) beobachteten $^3J(\text{PCCC})$ -Kopplungskonstante ist sehr variabel und liegt zwischen 13.7 und 3.8 Hz. Für C-6, das zwischen 32.07 und 28.23 ppm in Resonanz tritt, werden ebenfalls sehr uneinheitliche $^2J(\text{PCC})$ -Kopplungskonstanten zwischen 7.9 und 1.0 Hz gefunden.

Die **IR-Lösungsspektren** zeigen jeweils breite $\nu(\text{OH})$ -Banden in einem Bereich von 3650 - 3200 cm^{-1} . Die $\nu(\text{PH})$ -Bande wird im Bereich von 2358 bis 2305 cm^{-1} mit geringer Intensität beobachtet. Für die C_5Me_5 -Komplexe **24b,d,f** treten die $\nu(\text{CO})$ -Banden zwischen 2039 und 1991 cm^{-1} auf, für die C_5H_5 -Vertreter bei entsprechend höheren Wellenzahlen (2056 bis 2011 cm^{-1}).

IV. Spektroskopische Daten

1. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{[P(Ph)(H)(CH_2)_2CN]\}\}BF_4$ (**3a**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.68 - 7.55 (m, 5 H, H₅C₆), 5.74 [ddd, $^1J(PH)$ = 380.2 Hz, $^3J(HPCH)$ = 8.2 Hz, $^3J(HPCH)$ = 2.4 Hz, HP], 2.45 - 2.28 [m, 4 H, (CH₂)₂], 1.78 ppm [d, $^4J(PFeCCH)$ = 1.5 Hz, (H₃C)₅C₅].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): δ = 212.20 [d, $^2J(PFeC)$ = 21.4 Hz, CO], 211.79 [d, $^2J(PFeC)$ = 21.1 Hz, CO], 133.52 [d, $^4J(PCCCC)$ = 3.4 Hz, *p*-C], 133.48 [d, $^2J(PCC)$ = 9.6 Hz, *o*-C], 130.84 [d, $^3J(PCCC)$ = 10.7 Hz, *m*-C], 125.91, [d, $^1J(PC)$ = 50.6 Hz, *i*-C], 118.98 [d, $^3J(PCCC)$ = 11.4 Hz, CN], 101.14 [s, C₅(CH₃)₅], 25.04 [d, $^1J(PC)$ = 29.0 Hz, PCH₂], 15.98 [d, $^2J(PCC)$ = 7.6 Hz, C₅H₂CN], 9.57 ppm [d, $^3J(PFeCC)$ = 1.0 Hz, (CH₃)₅C₅].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = 38.75 ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(PH)$ = 2229 (w); $\nu(CO)$ = 2036 (vs), 1993 (vs) cm⁻¹.

2. $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)[2,4,6(t-Bu)_3C_6H_2][(CH_2)_2(CN)]\}\}BF_4$ (**3b**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.55 [dd, $^4J(PCCCH)$ = 4.4 Hz, $^4J(HCCCH)$ = 2.2 Hz, 1 H, *m*-H], 7.52 [dd, $^4J(PCCCH)$ = 3.7 Hz, $^4J(HCCCH)$ = 2.2 Hz, 1 H, *m*-H], 6.48 [ddd, $^1J(PH)$ = 376.9 Hz, $^3J(HPCH)$ = 10.4 Hz, $^3J(HPCH)$ = 3.5 Hz, 1 H, HP], 5.39 [d, $^3J(PFeCH)$ = 1.7 Hz, 5 H, H₅C₅], 2.78 - 2.19 (m, 4 H, CH₂CH₂), 1.54 [s, 9 H, (H₃C)₃C], 1.44 [s, 9 H, (H₃C)₃C], 1.30 ppm [s, 9 H, (H₃C)₃C].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): δ = 211.09 [d, $^2J(PFeC)$ = 22.8 Hz, CO], 210.93 [d, $^2J(PFeC)$ = 21.0 Hz, CO], 161.51 [d, $^4J(PCCCC)$ = 0.7 Hz, *p*-C], 158.71 [d, $^2J(PCC)$ = 6.9 Hz, *o*-C], 154.94 [d, $^2J(PCC)$ = 4.5 Hz, *o*-C], 137.56 [d, $^3J(PCCC)$ = 13.8 Hz, CN], 126.91 [d, $^3J(PCCC)$ = 11.0 Hz, *m*-C], 125.29 [d, $^3J(PCCC)$ = 9.7 Hz, *m*-C], 119.25 [d, $^1J(PC)$ = 40.3 Hz, *i*-C], 89.41 (s, C₅H₅), 40.21 [d, $^3J(PCCC)$ = 1.2 Hz, *o*-C(CH₃)₃], 40.11 [d, $^3J(PCCC)$ = 2.3 Hz, *o*-C(CH₃)₃], 35.70 [s, *p*-C(CH₃)₃], 34.54 [s, *o*-C(CH₃)₃], 34.40 [d, $^4J(PCCCC)$ = 0.7 Hz, *o*-C(CH₃)₃C], 31.85 [d, $^1J(PC)$ = 26.3 Hz, PCH₂], 30.92 [s, *p*-C(CH₃)₃C], 15.43 ppm [d, $^2J(PCC)$ = 7.5 Hz, C₅H₂CN].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = -2.33$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{PH}) = 2310$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2058$ (vs), 2016 (vs) cm⁻¹.

3. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[(CH_2)_2(2-py)]\}\}BF_4$ (**3c**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 8.51$ [d, $^3J(\text{HCCH}) = 2.9$ Hz, 1 H, H-6], 7.67 - 7.52 (m, 6 H, *Ph*-H, H-4), 7.22 - 7.18 (m, 1 H, H-5), 7.11 [d, $^3J(\text{HCCH}) = 7.9$ Hz, 1 H, H-3], 5.66 [ddd, $^1J(\text{PH}) = 381.5$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 9.6$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 2.9$ Hz, 1 H, HP], 2.89 - 2.80 (m, 2 H, H₂C), 2.56 - 2.46 (m, 2 H, H₂C), 1.78 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.4$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 212.57$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.3$ Hz, CO], 212.38 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.7$ Hz, CO], 159.56 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.7$ Hz, C-2], 149.88 (s, C-6), 138.05 (s, C-4), 133.22 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.3$ Hz, *o*-C], 132.96 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.8$ Hz, *p*-C], 130.57 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.7$ Hz, *m*-C], 127.98 [d, $^1J(\text{PC}) = 51.0$ Hz, *i*-C], 124.36 (s, C-3), 123.03 (s, C-5), 100.84 [s, C₅(CH₃)₅], 35.08 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.3$ Hz, CH₂(2-py)], 28.52 [d, $^1J(\text{PC}) = 30.3$ Hz, CH₂P], 9.58 ppm [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.0$ Hz, (CH₃)₅C₅].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 39.44$ ppm (s).

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{PH}) = 2216$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2037$, 1991 (vs) cm⁻¹

4. $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[(CH_2)_2(2-py)]\}\}BF_4$ (**3d**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 8.51 - 7.14$ (m, 9 H, *Ar*-H), 6.28 [ddd, $^1J(\text{PH}) = 402.5$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 9.6$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 3.2$ Hz, 1 H, HP], 5.37 [d, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.8$ Hz, 5 H, H₅C₅], 2.95 [dt, $^2J(\text{PCH}) = 13.9$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 7.3$ Hz, 2 H, H₂CP], 2.83 - 2.69 ppm (m, 2 H, H₂C-2-py).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 209.93$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.7$ Hz, CO], 209.61 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.7$ Hz, CO], 159.42 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.3$ Hz, C-1], 149.90 (s, C-5), 137.95 (s, C-3), 133.00 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.8$ Hz, *p*-C], 132.39 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.4$ Hz, *o*-C], 130.65 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.0$ Hz, *m*-C], 129.05 [d, $^1J(\text{PC}) = 53.5$ Hz, *i*-C], 124.23 (s, C-2), 122.96 (s, C-4), 88.57 (s, C₅H₅), 34.85 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.2$ Hz, CH₂(2-py)], 28.27 ppm [d, $^1J(\text{PC}) = 30.0$ Hz, CH₂P].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 26.36$ ppm (s).

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{PH}) = 2356$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2055, 2017$ (vs) cm⁻¹

5. {C₅H₅(OC)₂Fe{P(H)(t-Bu)[CH₂C(H)(Me)CO₂Me]}BF₄ (**3e**, **3e'**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Methoxy-Signale): 77:23.

3e: $\delta = 5.45$ [d, ³J(PFeCH) = 1.3 Hz, 5 H, H₅C₅], 4.95 [dd, ¹J(PH) = 373.1 Hz, ³J(HCPH) = 11.5 Hz, 1 H, HP], 3.69 (s, 3 H, H₃CO), 2.89 - 2.20 (m, 3 H, H₂C, HC), 1.44 [d, ³J(HCCH) = 6.6 Hz, 3 H, CH₃C], 1.28 ppm [d, ³J(PCCH) = 17.0 Hz, 9 H, C(CH₃)₃]. - **3e'**: $\delta = 5.46$ (s, C₅H₅), 4.96 [dd, ¹J(PH) = 372.7 Hz, ³J(HCPH) = 11.5 Hz, 1 H, HP], 3.67 (s, 3 H, OCH₃), 2.89 - 2.20 (m, 3 H, CH₂, CH), 1.44 [d, ³J(HCCH) = 6.6 Hz, 3 H, CCH₃], 1.24 ppm [d, ³J(PCCH) = 17.2 Hz, 9 H, C(CH₃)₃].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): **3e**: $\delta = 210.20$ [d, ²J(PFeC) = 22.0 Hz, CO], 210.12 [d, ²J(PFeC) = 21.7 Hz, CO], 175.40 [d, ³J(PCCC) = 2.1 Hz, C₂O₂Me], 88.05 (s, C₅H₅), 52.78 (s, OCH₃), 37.38 [d, ²J(PCC) = 3.8 Hz, CH], 34.35 [d, ¹J(PC) = 28.6 Hz, CH₂], 28.39 [d, ²J(PCC) = 3.2 Hz, C(CH₃)₃], 27.68 [d, ¹J(PC) = 25.1 Hz, C(CH₃)₃], 20.00 ppm [d, ³J(PCCC) = 12.0 Hz, CCH₃]. - **3e'**: $\delta = 210.29$ [d, ²J(PFeC) = 22.0 Hz, CO], 210.16 [d, ²J(PFeC) = 22.4 Hz, CO], 175.82 [d, ³J(PCCC) = 8.2 Hz, C₂O₂Me], 88.13 (s, C₅H₅), 52.90 (s, OCH₃), 39.05 [d, ²J(PCC) = 5.5 Hz, CH], 34.63 [d, ¹J(PC) = 28.3 Hz, CH₂], 29.10 [d, ¹J(PC) = 25.1 Hz, C(CH₃)₃], 28.53 [d, ²J(PCC) = 3.1 Hz, C(CH₃)₃], 18.56 ppm [d, ³J(PCCC) = 6.9 Hz, CCH₃].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **3e**: $\delta = 43.03$ ppm (s) - **3e'**: $\delta = 44.79$ ppm (s).

- IR (CH₃CN): $\nu(\text{PH}) = 2358$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2053$ (vs), 2010 (vs); $\nu(\text{C=O}) = 1732$ (vs) cm⁻¹.

6. {C₅Me₅(OC)₂Fe{P(H)(Ph)[CH₂C(H)(Me)CO₂Me]}BF₄ (**3f**, **3f'**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der P-H-Signale): 70:30.

3f: $\delta = 7.65 - 7.36$ (m, 5 H, H₅C₆), 5.73 [ddd, ¹J(PH) = 380.6 Hz, ³J(HPCH) = 11.5 Hz, ³J(HPCH) = 2.2 Hz, 1 H, HP], 3.37 (s, 3 H, H₃CO), 2.59 [dddd, ²J(HCH) = 15.2 Hz, ³J(HPCH) = 11.5 Hz, ³J(HCCH) = 8.0 Hz, ²J(PCH) = 6.3 Hz, 1 H, H₂C], 2.47 - 2.14

(m, 1 H, HC), 2.08 [dddd, $^2J(\text{HCH}) = 15.2$ Hz, $^2J(\text{PCH}) = 6.8$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 4.6$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 2.2$ Hz, 1 H, H₂C], 1.76 [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.7$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅], 1.18 ppm [d, $^3J(\text{HCCH}) = 6.9$ Hz, 3 H, H₃CC]. - **3f'**: $\delta = 7.65 - 7.36$ (m, 5 H, H₅C₆), 5.63 [ddd, $^1J(\text{PH}) = 381.8$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 11.6$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 1.3$ Hz, 1 H, HP], 3.64 (s, 3 H, H₃CO), 2.47 - 2.14 (m, 3 H, HC, H₂C), 1.80 [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.5$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅],], 1.13 ppm [d, $^3J(\text{HCCH}) = 5.5$ Hz, 3 H, H₃CC].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): **3f**: $\delta = 212.31$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.4$ Hz, CO], 211.62 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.4$ Hz, CO], 174.89 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.5$ Hz, CO₂Me], 132.99 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.4$ Hz, *o*-C], 132.66 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.8$ Hz, *p*-C], 130.01 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.3$ Hz, *m*-C], 126.35 [d, $^1J(\text{PC}) = 50.6$ Hz, *i*-C], 100.38 [s, C₅(CH₃)₅], 51.99 (s, OCH₃), 38.06 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.6$ Hz, CH], 32.35 [d, $^1J(\text{PC}) = 29.7$ Hz, CH₂], 17.59 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.6$ Hz, CCH₃], 8.99 ppm [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.1$ Hz, (CH₃)₅C₅]. - **3f'**: $\delta = 211.70$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.3$ Hz, CO], 211.62 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.4$ Hz, CO], 174.88 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 2.8$ Hz, CO₂Me], 132.59 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.7$ Hz, *o*-C], 132.58 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.7$ Hz, *p*-C], 130.08 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.7$ Hz, *m*-C], 127.02 [d, $^1J(\text{PC}) = 51.4$ Hz, *i*-C], 100.37 [s, C₅(CH₃)₅], 52.24 (s, OCH₃), 37.92 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.6$ Hz, CH], 32.34 [d, $^1J(\text{PC}) = 28.2$ Hz, CH₂], 19.13 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.6$ Hz, CCH₃], 9.04 ppm [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.1$ Hz, (CH₃)₅C₅].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **3f**: $\delta = 35.05$ ppm (s). - **3f'**: $\delta = 35.29$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{PH}) = 2305$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2032$ (vs), 1995 (vs), $\nu(\text{C=O}) = 1736$ (s) cm⁻¹.

7. {C₅H₅(OC)₂Fe{P(H)(Ph)[CH₂C(H)(Me)CO₂Me]}BF₄ (**3g**, **3g'**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Methoxy-Signale): 70:30.

3g: $\delta = 7.67 - 7.45$ (m, 5 H, C₆H₅), 6.38 [ddd, $^1J(\text{PH}) = 402.2$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 10.6$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 3.1$ Hz, 1 H, HP], 5.36 [d, $^3J(\text{HCFeP}) = 1.8$ Hz, 5 H, C₅H₅], 3.41 (s, 3 H, OCH₃), 2.78 [dddd, $^2J(\text{HCH}) = 15.3$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 10.6$ Hz, $^2J(\text{PCH}) = 9.7$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 7.1$ Hz, 1 H, H₂C], 2.66 - 2.42 (m, 1 H, HC), 2.28 [dddd, $^2J(\text{HCH}) = 15.3$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 6.1$ Hz, $^2J(\text{PCH}) = 5.9$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 3.1$ Hz, 1 H, H₂C], 1.19 ppm [d, $^3J(\text{HCCH}) = 7.0$ Hz, 3 H, CCH₃]. - **3g'**: $\delta = 7.67 - 7.45$ (m, 5 H, C₆H₅), 6.29 [ddd, $^1J(\text{PH}) = 404.1$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 9.7$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 2.4$ Hz, 1 H, HP],], 5.36 [d,

$^3J(\text{HCFeP}) = 1.5 \text{ Hz}$, 5 H, C_5H_5], 3.63 (s, 3 H, OCH_3), 2.66 - 2.42 (m, 3 H, HC, H_2C), 1.18 ppm [d, $^3J(\text{HCCH}) = 6.4 \text{ Hz}$, 3 H, CCH_3].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): **3g**: $\delta = 209.72$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.7 \text{ Hz}$, CO], 209.40 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.0 \text{ Hz}$, CO], 175.32 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.9 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 133.06 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.8 \text{ Hz}$, *p*-C], 132.43 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.0 \text{ Hz}$, *o*-C], 130.56 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.0 \text{ Hz}$, *m*-C], 128.65 [d, $^1J(\text{PC}) = 53.8 \text{ Hz}$, *i*-C], 88.59 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7 \text{ Hz}$, C_5H_5], 52.53 (s, OCH_3), 38.56 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.2 \text{ Hz}$, CH], 32.41 [d, $^1J(\text{PC}) = 28.9 \text{ Hz}$, CH_2], 18.13 ppm [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.9 \text{ Hz}$, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$]. - **3g'**: $\delta = 209.66$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 24.5 \text{ Hz}$, CO], 209.34 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 24.4 \text{ Hz}$, CO], 175.32 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 3.1 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 133.10 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 3.1 \text{ Hz}$, *p*-C], 132.39 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.7 \text{ Hz}$, *o*-C], 130.65 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.4 \text{ Hz}$, *m*-C], 128.45 [d, $^1J(\text{PC}) = 53.8 \text{ Hz}$, *i*-C], 88.54 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7 \text{ Hz}$, C_5H_5], 52.74 (s, OCH_3), 38.48 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.6 \text{ Hz}$, CH], 32.83 [d, $^1J(\text{PC}) = 29.0 \text{ Hz}$, CH_2], 19.40 ppm [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.0 \text{ Hz}$, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): **3g**: $\delta = 21.64 \text{ ppm}$ (s). - **3g'**: $\delta = 22.90 \text{ ppm}$ (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{PH}) = 2356$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2055, 2017$ (vs); $\nu(\text{C=O}) = 1734$ (vs) cm^{-1} .

8. $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{H})(\text{Mes})[\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{Me})\text{CO}_2\text{Me}]\}\text{BF}_4$ (**3h**, **3h'**)

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Methoxy-Signale): 60:40.

3h: $\delta = 7.06$ [d, $^4J(\text{PCCCH}) = 2.6 \text{ Hz}$, 2 H, *m*-H], 6.09 [ddd, $^1J(\text{PH}) = 371.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HPCH}) = 12.3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HPCH}) = 2.2 \text{ Hz}$, 1 H, HP], 3.29 (s, 3 H, OCH_3), 2.86 [dddd, $^2J(\text{HCH}) = 15.7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HPCH}) = 12.3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 7.1 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCH}) = 6.6 \text{ Hz}$, 1 H, H_2C], 2.62 - 2.23 (m, 2 H, H_2C , HC), 2.46 (s, 3 H, Ar- CH_3), 2.41 (s, 3 H, Ar- CH_3), 2.27 (s, 3 H, Ar- CH_3), 1.87 [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.5 \text{ Hz}$, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 1.16 ppm [d, $^3J(\text{HCCH}) = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H, CCH_3]. - **3h'**: $\delta = 7.02$ [d, $^4J(\text{PCCCH}) = 2.6 \text{ Hz}$, 2 H, *m*-H], 6.02 [ddd, $^1J(\text{PH}) = 374.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HPCH}) = 11.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HPCH}) = 2.3 \text{ Hz}$, 1 H, HP], 3.62 (s, 3 H, OCH_3), 2.62 - 2.23 (m, 3 H, H_2C , HC), 2.39 (s, 3 H, Ar- CH_3), 2.34 (s, 3 H, Ar- CH_3), 2.28 (s, 3 H, Ar- CH_3), 1.91 [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.5 \text{ Hz}$, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 1.20 ppm [dd, $^3J(\text{HCCH}) = 6.6 \text{ Hz}$, $^4J(\text{PCCCH}) = 0.9 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{C}(\text{H})\underline{\text{C}}\text{H}_3$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): **3h**: $\delta = 213.77$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.1 \text{ Hz}$, CO], 212.17 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.7 \text{ Hz}$, CO], 175.33 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.6 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 143.50

[d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, $p\text{-C}$], 143.30 [d, $^2J(\text{PCC}) = 12.1$ Hz, $o\text{-C}$], 141.90 [d, $^2J(\text{PCC}) = 12.4$ Hz, $o\text{-C}$], 131.89 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.7$ Hz, $m\text{-C}$], 131.44 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.9$ Hz, $m\text{-C}$], 121.24 [d, $^1J(\text{PC}) = 49.9$ Hz, $i\text{-C}$], 100.99 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 52.53 (s, OCH₃), 39.87 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.6$ Hz, CH], 31.46 [d, $^1J(\text{PC}) = 27.5$ Hz, CH₂], 24.11 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.9$ Hz, $o\text{-CH}_3$], 22.76 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.6$ Hz, $o\text{-CH}_3$], 21.08 [d, $^5J(\text{PCCCCC}) = 1.4$ Hz, $p\text{-CH}_3$], 18.63 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.6$ Hz, $\underline{\text{C}}\underline{\text{C}}\text{H}_3$], 9.75 ppm [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.1$ Hz, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$]. - **3h'**: $\delta = 213.89$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.1$ Hz, CO], 211.86 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.7$ Hz, CO], 175.65 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 2.1$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 143.41 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, $p\text{-C}$], 142.63 [d, $^2J(\text{PCC}) = 11.7$ Hz, $o\text{-C}$], 141.97 [d, $^2J(\text{PCC}) = 11.7$ Hz, $o\text{-C}$], 132.02 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.7$ Hz, $m\text{-C}$], 131.48 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.6$ Hz, $m\text{-C}$], 120.91 [d, $^1J(\text{PC}) = 49.0$ Hz, $i\text{-C}$], 100.99 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 52.91 (s, OCH₃), 38.68 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.4$ Hz, CH], 31.06 [d, $^1J(\text{PC}) = 26.6$ Hz, CH₂], 23.72 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.5$ Hz, $o\text{-CH}_3$], 22.69 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.9$ Hz, $o\text{-CH}_3$], 21.10 [d, $^5J(\text{PCCCCC}) = 1.1$ Hz, $p\text{-CH}_3$], 20.02 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.0$ Hz, $\underline{\text{C}}\underline{\text{C}}\text{H}_3$], 9.80 ppm [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.1$ Hz, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD₃CN, 121.5 MHz): **3h**: $\delta = 1.22$ ppm (s). - **3h'**: $\delta = 0.99$ ppm (s).

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{PH}) = 2310$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2037, 1992$ (vs); $\nu(\text{C=O}) = 1733$ (vs) cm⁻¹.

9. $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{P(\text{H})(n\text{-Bu})[C(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})C(\text{H})_2\text{CO}_2\text{Me}]\}\}BF_4$ (**4a/4a'**)

$^1\text{H}\text{-NMR}$ (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der P-H-Signale): 52:48.*

$\delta = 4.92$ [dddd, $^1J(\text{PH}) = 372.6$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 6.9$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 4.0$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 1.5$ Hz, 1 H, HP](**4a'**), 4.92 [dddd, $^1J(\text{PH}) = 365.4$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 12.2$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 3.0$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 1.7$ Hz, 1 H, HP](**4a**), 3.83 [dddd $^2J(\text{PCH}) = 14.2$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 9.0$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 5.0$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 1.7$ Hz, 1 H, HC](**4a**), 3.72 (s, 3 H, H₃CO), 3.71 (s, 3 H, H₃CO), 3.68 (s, 3 H, H₃CO), 3.67 (s, 3 H, H₃CO), 3.64 [dddd $^2J(\text{PCH}) = 13.6$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 9.5$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 4.8$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 1.5$ Hz, 1 H, HC](**4a'**), 3.11 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 17.3$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 9.5$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 8.1$ Hz, 1 H, H₂C](**4a'**), 3.02 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 17.3$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 9.8$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 9.0$ Hz, 1 H, H₂C](**4a**), 2.79 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 17.3$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 9.8$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 4.8$ Hz, 1 H, H₂C](**4a'**), 2.56 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 17.3$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 12.0$ Hz,

$^3J(\text{HCCH}) = 5.0$ Hz, 1 H, H_2C](**4a**), 2.31 - 1.89 (m, 2 H, PCH_2), 1.65 - 1.34 (m, 4 H, CH_2CH_2), 0.94 [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.1$ Hz, 3 H, H_3CCH_2](**4a**), 0.94 ppm [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.3$ Hz, 3 H, H_3CCH_2] (**4a'**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 212.48$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 19.3$ Hz, CO], 212.37 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.7$ Hz, CO], 212.28 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.7$ Hz, CO], 211.85 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.7$ Hz, CO], 171.90 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.0$ Hz, CO_2Me], 171.73 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.7$ Hz, CO_2Me], 171.06 [d, $^2J(\text{PCC}) = 0.7$ Hz, CO_2Me], 170.46 [d, $^2J(\text{PCC}) = 1.4$ Hz, CO_2Me], 101.15 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$](**4a**), 101.03 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$](**4a'**), 53.86 (s, OCH_3), 53.78 (s, OCH_3), 53.11 (s, OCH_3), 53.05 (s, OCH_3), 39.11 [d, $^1J(\text{PC}) = 24.1$ Hz, CH], 37.15 [d, $^1J(\text{PC}) = 26.5$ Hz, CH], 35.35 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.1$ Hz, $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Me})$], 33.17 [d, $^2J(\text{PCC}) = 2.0$ Hz, $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Me})$], 30.09 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.2$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$], 29.87 [d, $^2J(\text{PCC}) = 5.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$], 26.91 [d, $^1J(\text{PC}) = 27.9$ Hz, PCH_2], 24.62 [d, $^1J(\text{PC}) = 27.2$ Hz, PCH_2], 24.47 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 13.8$ Hz, CH_2CH_3], 24.24 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 12.8$ Hz, CH_2CH_3], 13.75 (s, CH_2CH_3), 13.70 (s, CH_2CH_3), 9.73 [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.1$ Hz, $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5$], 9.70 ppm [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.4$ Hz, $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): **4a**: $\delta = 41.94$ ppm (s). - **4a'**: $\delta = 41.91$ ppm (s).

IR (CH_3CN): $\nu(\text{PH}) = 2237$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2040$ (vs), 1995 (vs); $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1740$ (s) cm^{-1} .

* Aufgrund des nahezu identischen Diastereomerenverhältnisses sind nicht alle Signale zweifelsfrei zuordenbar, sodaß nur die in Klammern stehenden Zuordnungen getroffen werden konnten.

10. $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(t-Bu)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ (**4b/4b'**)

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der C_5H_5 -Signale): 74:26.

4b: $\delta = 5.20$ [d, $^1J(\text{PH}) = 374.9$ Hz, 1 H, HP], 5.45 [d, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.7$ Hz, 5 H, H_5C_5], 4.18 - 3.86 (m, 1 H, HC), 3.75 (s, 3 H, H_3CO), 3.69 (s, 3 H, H_3CO), 3.16 - 3.04 (m, 1 H, H_2C), 2.80 - 2.62 (m, 1 H, H_2C), 1.38 ppm [d, $^3J(\text{PCCH}) = 17.6$ Hz, 9 H (H_3C) $_3\text{C}$]. - **4b'**: $\delta = 5.47$ [d, $^1J(\text{PH}) = 381.1$ Hz, 1 H, HP], 5.50 [d, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.4$ Hz, 5 H, H_5C_5], 4.18 - 3.86 (m, 1 H, HC), 3.75 (s, 3 H, H_3CO), 3.69 (s, 3 H, H_3CO), 3.16 - 3.04 (m, 1 H, H_2C), 2.80 - 2.62 (m, 1 H, H_2C), 1.32 ppm [d, $^3J(\text{PCCH}) = 17.4$ Hz, 9 H, (H_3C) $_3\text{C}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 100.6 MHz): **4b**: $\delta = 210.03$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.1$ Hz, CO], 209.73 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 22.1$ Hz, CO], 171.52 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 171.43 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 88.19 (s, C_5H_5), 53.89 (s, OCH₃), 53.04 (s, OCH₃), 39.27 [d, $^1J(\text{PC}) = 17.8$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 37.18 [d, $^1J(\text{PC}) = 21.8$ Hz, CH], 35.50 (s, CH₂), 28.98 ppm [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.7$ Hz, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$]. - **4b'**: $\delta = 210.01$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.1$ Hz, CO], 209.71 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 22.1$ Hz, CO], 171.55 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 170.66 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 88.30 (s, C_5H_5), 53.73 (s, OCH₃), 53.09 (s, OCH₃), 39.27 [d, $^1J(\text{PC}) = 17.8$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 37.00 [d, $^1J(\text{PC}) = 24.6$ Hz, CH], 35.23 (s, CH₂), 29.23 ppm [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.2$ Hz, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)\text{C}$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 162.0 MHz): **4b**: $\delta = 57.46$ ppm (s). - **4b'**: $\delta = 56.75$ ppm (s).
 IR (CH_3CN): $\nu(\text{PH}) = 2223$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2049$ (vs), 2008 (vs); $\nu(\text{C=O}) = 1739$ (s) cm^{-1} .

11. $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{P(\text{H})(t\text{-Bu})[\text{C}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{H})_2\text{CO}_2\text{Me}]\}\}BF_4$ (**4c/4c'**)

^1H -NMR* (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Methylgruppen des C_5Me_5 -Liganden): 59:41.

$\delta = 4.83$ [d, $^1J(\text{PH}) = 358.6$ Hz, 1 H, HP], 3.75 (s, 3 H, H₃CO), 4.17 - 3.69 (m, 1 H, HC), 3.71 (s, 3 H, H₃CO), 3.45 - 3.10 (m, 1 H, H₂C), 2.85 - 2.56 (m, 1 H, H₂C), 1.90 [s, 15 H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$ (**4c**)], 1.88 [s, 15 H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$ (**4c'**)], 1.28 ppm [d, $^3J(\text{PCCH}) = 16.7$ Hz, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 100.6 MHz): **4c**: $\delta = 213.05$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 19.0$ Hz, CO], 212.32 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 19.0$ Hz, CO], 172.19 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 171.68 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.5$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 101.55 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 54.00 (s, OCH₃), 53.20 (s, OCH₃), 40.04 [d, $^1J(\text{PC}) = 23.8$ Hz, CH], 36.14 [d, $^1J(\text{PC}) = 24.8$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 33.12 (s, CH₂), 29.04 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.8$ Hz, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$], 9.87 ppm [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$]. - **4c'**: $\delta = 214.03$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 19.1$ Hz, CO], 213.58 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.0$ Hz, CO], 171.93 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.4$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 170.56 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 101.45 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 53.68 (s, OCH₃), 53.08 (s, OCH₃), 39.86 [d, $^1J(\text{PC}) = 28.6$ Hz, CH], 37.48 [d, $^2J(\text{PCC}) = 1.9$ Hz, CH₂], 36.43 [d, $^1J(\text{PC}) = 23.8$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 29.96 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.7$ Hz, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$], 9.74 ppm [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): **4c**: $\delta = 68.91$ ppm (s). - **4c'**: $\delta = 75.42$ ppm (s).
 IR (CH_3CN): $\nu(\text{PH}) = 2368$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2029$ (vs), 1991 (s), $\nu(\text{C=O}) = 1738$ (s) cm^{-1} .

* Aufgrund der zufällig gleichen chemischen Verschiebungen für fast alle Protonen ist es nicht möglich, für beide Diastereomere getrennte Signalsätze zu erhalten.

12. $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}BF_4$ (**4d/4d'**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der C₅H₅-Signale): 55:45.

4d: $\delta = 7.65 - 7.55$ (m, 5 H, H₅C₆), 6.52 [d, $^1J(PH) = 412.3$ Hz, 1 H, HP], 5.43 [d, $^3J(PFeCH) = 2.1$ Hz, 5 H, H₅C₅], 3.83 - 3.68 (m, 1 H, HC), 3.65 (s, 3 H, H₃CO), 3.62 (s, 3 H, H₃CO), 2.94 - 2.55 ppm (m, 2 H, H₂C). - **4d'**: $\delta = 7.65 - 7.55$ (m, 5 H, H₅C₆), 6.52 [d, $^1J(PH) = 406.1$ Hz, 1 H, HP], 5.38 [d, $^3J(PFeCH) = 1.7$ Hz, 5 H, H₅C₅], 3.75 (m, 1 H, HC), 3.71 (s, 3 H, H₃CO), 3.58 (s, 3 H, H₃CO), 2.94 - 2.55 ppm (m, 2 H, H₂C).

¹³C{¹H}-NMR* (CD₃CN, 100.6 MHz): $\delta = 208.51$ [d, $^2J(PFeC) = 23.8$ Hz, CO], 208.18 [d, $^2J(PFeC) = 23.5$ Hz, CO], 208.16 [d, $^2J(PFeC) = 23.8$ Hz, CO], 207.94 [d, $^2J(PFeC) = 24.1$ Hz, CO], 170.45 [d, $^3J(PCCC) = 9.1$ Hz, CO₂Me], 170.33 [d, $^3J(PCCC) = 10.4$ Hz, CO₂Me], 169.37 [d, $^2J(PCC) = 1.9$ Hz, CO₂Me], 168.75 [d, $^2J(PCC) = 2.9$ Hz, CO₂Me], 132.89 [d, $^2J(PCC) = 10.2$ Hz, *o*-C], 132.82 [d, $^2J(PCC) = 10.5$ Hz, *o*-C], 132.31 (s, *p*-C), 132.21 (s, *p*-C), 129.82 [d, $^3J(PCCC) = 11.5$ Hz, *m*-C], 129.65 [d, $^3J(PCCC) = 10.5$ Hz, *m*-C], 126.87 [d, $^1J(PC) = 52.4$ Hz, *i*-C], 125.58 [d, $^1J(PC) = 50.6$ Hz, *i*-C], 88.01 (s, C₅H₅), 87.97 (s, C₅H₅), 52.92 (s, OCH₃), 52.67 (s, OCH₃), 51.96 (s, OCH₃), 51.94 (s, OCH₃), 41.48 [d, $^1J(PC) = 22.9$ Hz, CH], 41.47 [d, $^1J(PC) = 22.7$ Hz, CH], 34.49 [d, $^2J(PCC) = 3.8$ Hz, CH₂], 33.78 ppm (s, br, CH₂).

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **4d**: $\delta = 39.46$ ppm (s). - **4d'**: $\delta = 37.97$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(PH) = 2304$ (w); $\nu(CO) = 2054$ (vs), 2012 (vs); $\nu(C=O) = 1738$ (s) cm⁻¹.

* Die ¹³C-NMR-Daten konnten aufgrund der nahezu identischen Intensitäten der Signale für die beiden Diastereomeren nicht zweifelsfrei **4d** bzw. **4d'** zugeordnet werden und sind deshalb zusammen aufgeführt.

13. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ (**4e/4e'**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der P-H-Signale): 98:2.

4e: $\delta = 7.85 - 7.53$ (m, 5 H, H₅C₆), 5.85 [dd, $^1J(PH) = 388.1$ Hz, $^3J(HCPH) = 1.5$ Hz, 1 H, HP], 3.64 [d, $^5J(PCCOCH) = 0.5$ Hz, 3 H, H₃CO], 3.61 (s, 3 H, H₃CO), 3.54 [dddd, $^2J(PCH) = 10.0$ Hz, $^3J(HCCH) = 8.6$ Hz, $^3J(HCCH) = 4.7$ Hz, $^3J(HPCH) = 1.5$ Hz, 1 H, HC], 2.80 [ddd, $^2J(HCH) = 17.2$ Hz, $^3J(PCCH) = 8.1$ Hz, $^3J(HCCH) = 4.7$ Hz, 1 H, H₂C], 2.62 [ddd, $^2J(HCH) = 17.2$ Hz, $^3J(PCCH) = 9.8$ Hz, $^3J(HCCH) = 8.6$ Hz, 1 H, H₂C], 1.72 ppm [d, $^4J(PFeCCH) = 1.6$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅]. - **4e':** $\delta = 7.85 - 7.53$ (m, 5 H, H₅C₆), 6.02 [dd, $^1J(PH) = 388.3$ Hz, $^3J(HCPH) = 3.7$ Hz, 1 H, HP], 3.65 (s, 3 H, H₃CO), 3.59 (s, 3 H, H₃CO), 3.45 - 3.35 (m, 1 H, HC), 2.85 - 2.75 (m, 1 H, H₂C), 2.38 - 2.25 (m, 1 H, H₂C), 1.73 ppm [d, $^4J(PFeCCH) = 1.8$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

¹³C{¹H}-NMR* (CD₃CN, 100.6 MHz): $\delta = 213.06$ [d, $^2J(PFeC) = 21.0$ Hz, CO], 211.72 [d, $^2J(PFeC) = 20.9$ Hz, CO], 171.53 [d, $^3J(PCCC) = 11.5$ Hz, CO₂Me], 169.57 [d, $^2J(PCC) = 1.9$ Hz, CO₂Me], 134.79 [d, $^2J(PCC) = 9.5$ Hz, o-C], 133.91 [d, $^4J(PCCCC) = 2.8$ Hz, p-C], 130.51 [d, $^2J(PCCC) = 10.6$ Hz, m-C], 124.51 [d, $^1J(PC) = 44.8$ Hz, i-C], 101.1 [s, C₅(CH₃)₅], 53.49 (s, OCH₃), 52.87 (s, OCH₃), 42.22 [d, $^1J(PC) = 22.8$ Hz, CH], 35.98 [d, $^2J(PCC) = 4.8$ Hz, CH₂], 9.41 ppm [s, (CH₃)₅C₅].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **4e:** $\delta = 54.06$ ppm (s). - **4e':** $\delta = 51.03$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(PH) = 2246$ (w); $\nu(CO) = 2034$ (vs), 1997 (vs); $\nu(C=O) = 1739$ (s) cm⁻¹.

* Die ¹³C-NMR-Daten konnten aufgrund der nahezu verschwindenden Intensitäten der Signale für das im Unterschuß vorliegende Diastereomer (**4e'**) nicht bestimmt werden.

14. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(o-Tol)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ (**4f/4f'**)

¹H-NMR ([D₆]-Aceton, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der P-H-Signale): 77:23.

4f: $\delta = 7.71 - 7.45$ [m, 4 H, Ar-H], 6.71 [d, $^1J(PH) = 384.5$ Hz, 1 H, HP], 3.83 - 3.66 [m, 1 H, HC], 3.69 (s, 3 H, H₃CO), 3.58 (s, 3 H, H₃CO), 2.99 [ddd, $^2J(HCH) = 17.0$ Hz, $^3J(PCCH) = 7.6$ Hz, $^3J(HCCH) = 3.8$ Hz, 1 H, H₂C], 2.81 - 2.66 [m, 1 H, H₂C],

2.64 [s, 3 H, *o*-CH₃], 1.92 ppm [d, ⁴*J*(PFeCCH) = 1.7 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅]. - **4f'**: δ = 7.71 - 7.45 [m, 4 H, *Ar*-H], 6.58 [dd, ¹*J*(PH) = 382.4 Hz, ³*J*(HCPH) = 3.9 Hz, 1 H, HP], 3.83 - 3.66 [m, 1 H, HC], 3.70 (s, 3 H, H₃CO), 3.59 (s, 3 H, H₃CO), 3.05 - 2.93 (m, 1 H, H₂C), 2.81 - 2.66 (m, 1 H, H₂C), 2.63 (s, 3 H, *o*-CH₃), 1.90 ppm [d, ⁴*J*(PFeCCH) = 1.6 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Aceton, 75.45 MHz): **4f**: δ = 213.07 [d, ²*J*(PFeC) = 20.4 Hz, CO], 211.95 [d, ²*J*(PFeC) = 21.1 Hz, CO], 171.21 [d, ³*J*(PCCC) = 12.1 Hz, CO₂Me], 169.96 [d, ²*J*(PCC) = 1.4 Hz, CO₂Me], 142.18 [d, ²*J*(PCC) = 2.8 Hz, *o*-CCH₃], 135.41 [d, ³*J*(PCCC) = 17.2 Hz, *m*-C], 133.48 [d, ⁴*J*(PCCCC) = 2.8 Hz, *p*-C], 132.82 [d, ²*J*(PCC) = 7.6 Hz, *o*-C], 128.00 [d, ³*J*(PCCC) = 12.8 Hz, *m*-C], 124.53 [d, ¹*J*(PC) = 44.1 Hz, *i*-C], 101.28 [s, C₅(CH₃)₅], 53.19 (s, OCH₃), 52.40 (s, OCH₃), 41.56 [d, ¹*J*(PC) = 21.4 Hz, CH], 35.27 [d, ²*J*(PCC) = 3.8 Hz, H₂C], 21.40 [d, ³*J*(PCCC) = 4.8 Hz, *o*-CH₃], 9.30 ppm [d, ³*J*(PFeCC) = 1.4 Hz, (CH₃)₅C₅]. - **4f'**: δ = 212.82 [d, ²*J*(PFeC) = 20.4 Hz, CO], 212.23 [d, ²*J*(PFeC) = 20.3 Hz, CO], 171.20 [d, ³*J*(PCCC) = 13.8 Hz, CO₂Me], 170.59 [d, ²*J*(PCC) = 2.1 Hz, CO₂Me], 142.02 [d, ²*J*(PCC) = 3.1 Hz, *o*-CCH₃], 135.69 [d, ³*J*(PCCC) = 16.9 Hz, *m*-C], 133.75 [d, ⁴*J*(PCCCC) = 2.8 Hz, *p*-C], 132.92 [d, ²*J*(PCC) = 7.9 Hz, *o*-C], 128.00 [d, ³*J*(PCCC) = 12.8 Hz, *m*-C], 125.48 [d, ¹*J*(PC) = 45.1 Hz, *i*-C], 101.51 [s, C₅(CH₃)₅], 53.34 (s, OCH₃), 52.52 (s, OCH₃), 41.48 [d, ¹*J*(PC) = 21.7 Hz, CH], 35.24 [d, ²*J*(PCC) = 3.8 Hz, H₂C], 22.37 [d, ³*J*(PCCC) = 4.8 Hz, *o*-CH₃], 9.30 ppm [d, ³*J*(PFeCC) = 1.4 Hz, (CH₃)₅C₅].

³¹P{¹H}-NMR ([D₆]-Aceton, 121.5 MHz, -40°C): **4f**: δ = 25.79 ppm (s). - **4f'**: δ = 28.13 ppm (s).

IR (CH₃CN): ν(PH) = 2237 (w); ν(CO) = 2041 (vs), 1995 (vs); ν(C=O) = 1740 (s) cm⁻¹.

15. {C₅H₅(OC)₂Fe{P(H)(Mes)[C(H)(CO₂Me)C(H)₂CO₂Me]}BF₄ (**4g**/**4g'**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der C₅H₅-Signale): 77:23.

3o: δ = 7.06 (s, br, 2 H, *m*-H), 6.79 [dd, ¹*J*(PH) = 396.5 Hz, ³*J*(HCPH) = 10.1 Hz, 1 H, HP], 5.39 [d, ³*J*(PFeCH) = 2.0 Hz, 5 H, H₅C₅], 3.78 - 3.66 (m, 1 H, HC), 3.66 (s, 3 H, H₃CO), 3.19 (s, 3 H, H₃CO), 3.15 - 2.71 (m, 2 H, H₂C), 2.45 (s, 3 H, *o*-H₃C), 2.38 (s, 3 H, *o*-H₃C), 2.29 ppm (s, 3 H, *p*-H₃C). - **4g'**: δ = 7.06 (s, br, 2 H, *m*-H), 6.36 [dd,

$^1J(\text{PH}) = 366.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCPH}) = 5.5 \text{ Hz}$, 1 H, HP], 5.24 [d, $^3J(\text{PFeCH}) = 2.0 \text{ Hz}$, 5 H, H_5C_5], 3.71 (m, 1 H, HC), 3.78 (s, 3 H, H_3CO), 3.52 (s, 3 H, H_3CO), 3.15 - 2.71 (m, 2 H, H_2C), 2.42 (s, 3 H, $o\text{-H}_3\text{C}$), 2.40 (s, 3 H, $o\text{-H}_3\text{C}$), 2.31 ppm (s, 3 H, $p\text{-H}_3\text{C}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 100.6 MHz): **4g**: $\delta = 209.55$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 22.9 \text{ Hz}$, CO], 209.12 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 15.3 \text{ Hz}$, CO], 170.75 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 170.44 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 144.04 (s, $p\text{-C}$), 142.98 [d, $^2J(\text{PCC}) = 12.4 \text{ Hz}$, $o\text{-C}$], 140.81 [d, $^2J(\text{PCC}) = 5.7 \text{ Hz}$, $o\text{-C}$], 131.33 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.4 \text{ Hz}$, $m\text{-C}$], 130.84 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.6 \text{ Hz}$, $m\text{-C}$], 121.84 [d, $^1J(\text{PC}) = 56.5 \text{ Hz}$, $i\text{-C}$], 88.75 (s, C_5H_5), 52.76 (s, OCH_3), 52.75 (s, OCH_3), 40.90 [d, $^1J(\text{PC}) = 21.9 \text{ Hz}$, CH], 34.33 [d, $^2J(\text{PCC}) = 2.8 \text{ Hz}$, CH_2], 23.30 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.5 \text{ Hz}$, $o\text{-CH}_3$], 22.87 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.6 \text{ Hz}$, $o\text{-CH}_3$], 20.81 ppm (s, $p\text{-CH}_3$). - **4g'**: $\delta = 209.52$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.8 \text{ Hz}$, CO], 209.15 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 15.2 \text{ Hz}$, CO], 170.93 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 170.35 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 144.02 (s, $p\text{-C}$), 142.98 [d, $^2J(\text{PCC}) = 12.4 \text{ Hz}$, $o\text{-C}$], 140.81 [d, $^2J(\text{PCC}) = 5.7 \text{ Hz}$, $o\text{-C}$], 131.95 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.1 \text{ Hz}$, $m\text{-C}$], 131.32 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.7 \text{ Hz}$, $m\text{-C}$], 120.34 [d, $^1J(\text{PC}) = 53.3 \text{ Hz}$, $i\text{-C}$], 88.67 (s, C_5H_5), 53.73 (s, OCH_3), 52.54 (s, OCH_3), 40.47 [d, $^1J(\text{PC}) = 23.8 \text{ Hz}$, CH], 35.50 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.8 \text{ Hz}$, CH_2], 22.41 - 21.02 (m, $o\text{-CH}_3$), 20.81 ppm (s, $p\text{-CH}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 121.5 MHz): **4g**: $\delta = 2.04 \text{ ppm}$ (s). - **4g'**: $\delta = 3.73 \text{ ppm}$ (s).

IR (CH_3CN): $\nu(\text{PH}) = 2229 \text{ (w)}$; $\nu(\text{CO}) = 2055 \text{ (vs)}$, 2011 (vs); $\nu(\text{C=O}) = 1738 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$.

16. $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{P(\text{H})(\text{Mes})[\text{C}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{H})_2\text{CO}_2\text{Me}]\}\}BF_4$ (**4h/4h'**)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Methylgruppen des C_5Me_5 -Liganden): 54:46.

4h: $\delta = 7.15 - 7.01$ (m, 2 H, $m\text{-H}$), 6.28 [dd, $^1J(\text{PH}) = 374.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCPH}) = 8.3 \text{ Hz}$, 1 H, HP], 3.63 (s, 3 H, H_3CO), 3.63 - 3.49 (m, 1 H, HC), 3.52 (s, 3 H, H_3CO), 2.93 - 2.74 (m, 1 H, H_2C), 2.61 - 2.46 (m, 1 H, H_2C), 2.38 (s, 3 H, $p\text{-H}_3\text{C}$), 2.30 (s, 3 H, $o\text{-H}_3\text{C}$), 2.28 (s, 3 H, $o\text{-H}_3\text{C}$), 1.83 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.4 \text{ Hz}$, 15 H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$]. -

4h': $\delta = 7.15 - 7.01$ (m, 2 H, $m\text{-H}$), 6.34 [dd, $^1J(\text{PH}) = 374.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCPH}) = 9.5 \text{ Hz}$, 1 H, HP], 3.74 (s, 3 H, H_3CO), 3.63 - 3.49 (m, 1 H, HC), 3.34 (s, 3 H, H_3CO), 2.93 - 2.74 (m, 1 H, H_2C), 2.61 - 2.46 (m, 1 H, H_2C), 2.46 (s, 3 H, $p\text{-H}_3\text{C}$), 2.42 (s, 3 H, $o\text{-H}_3\text{C}$), 2.41 (s, 3 H, $o\text{-H}_3\text{C}$), 1.76 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.5 \text{ Hz}$, 15 H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR* (CD_3CN , 100.6 MHz): **4h**: $\delta = 213.06$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.0$ Hz, CO], 212.62 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.0$ Hz, CO], 171.25 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 16.2$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 170.93 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 144.14 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.9$ Hz, *p*-C], 143.52 [d, $^2J(\text{PCC}) = 13.3$ Hz, *o*-C], 141.72 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.8$ Hz, *o*-C], 132.26 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.5$ Hz, *m*-C], 131.71 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.6$ Hz, *m*-C], 101.56 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 53.86 (s, OCH₃), 52.97 (s, OCH₃), 40.82 [d, $^1J(\text{PC}) = 20.1$ Hz, CH], 34.83 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.5$ Hz, CH₂], 24.27 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.0$ Hz, *o*-CH₃], 22.91 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.2$ Hz, *o*-CH₃], 22.31 (s, *p*-CH₃), 9.81 ppm [s, ($\text{H}_3\underline{\text{C}}\text{)}_5\text{C}_5$]. - **4h'**: $\delta = 212.19$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 16.2$ Hz, CO], 212.18 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.0$ Hz, CO], 171.20 [d, $^2J(\text{PCC}) = 11.5$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 171.02 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 144.06 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.9$ Hz, *p*-C], 142.88 [d, $^2J(\text{PCC}) = 13.4$ Hz, *o*-C], 142.09 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.7$ Hz, *o*-C], 131.65 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.6$ Hz, *m*-C], 131.44 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.6$ Hz, *m*-C], 101,50 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 53.19 (s, OCH₃), 52.79 (s, OCH₃), 41.08 [d, $^1J(\text{PC}) = 21.0$ Hz, CH], 36.55 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.8$ Hz, CH₂], 23.29 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 5.6$ Hz, *o*-CH₃], 23.38 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.5$ Hz, *o*-CH₃], 23.30 (s, *p*-CH₃), 9.67 ppm [s, ($\text{H}_3\underline{\text{C}}\text{)}_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): **4h**: $\delta = 11.82$ ppm (s). - **4h'**: $\delta = 10.92$ ppm (s).
 IR (CH_3CN): $\nu(\text{PH}) = 2314$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2034$ (vs), 1996 (vs), $\nu(\text{C=O}) = 1737$ (s) cm^{-1} .

* Die *ipso*-C-Signale des Mesitylsubstituenten konnten nicht bestimmt werden, da sie durch das breite Lösungsmittelsignal bei 118.2 ppm überlagert werden.

17. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(2-py)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ (**4i/4i'**)

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der P-H-Protonen): 71:29.

4i: $\delta = 8.80 - 7.51$ (m, 4 H, $\text{H}_4\text{C}_5\text{N}$), 5.95 [dd, $^1J(\text{PH}) = 381.2$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 1.1$ Hz, 1 H, HP], 3.77 - 3.58 (m, 1 H, HC), 3.61 (s, 3 H, H_3CO), 3.59 (s, 3 H, H_3CO), 2.93 - 2.58 (m, 2 H, H_2C), 1.73 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.7$ Hz, 15 H, ($\text{H}_3\text{C}\text{)}_5\text{C}_5$]. - **4i'**: $\delta = 8.80 - 7.51$ (m, 4 H, $\text{H}_4\text{C}_5\text{N}$), 6.12 [dd, $^1J(\text{PH}) = 382.2$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 1.1$ Hz, 1 H, HP], 3.77 - 3.58 (m, 1 H, HC), 3.63 (s, 3 H, H_3CO), 3.60 (s, 3 H, H_3CO), 2.93 - 2.58 (m, 2 H, H_2C), 1.75 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.8$ Hz, 15 H, ($\text{H}_3\text{C}\text{)}_5\text{C}_5$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 100.6 MHz): **4i**: $\delta = 211.97$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.9$ Hz, CO], 211.85 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.0$ Hz, CO], 171.53 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.5$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 169.02 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 152.19 [d, $^3J(\text{PCNC}) = 19.1$ Hz, C-6], 149.96 [d, $^1J(\text{PC}) = 74.3$ Hz, C-2], 137.77 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 5.7$ Hz, C-4], 130.83 [d, $^2J(\text{PCC}) = 16.2$ Hz, C-3], 127.12 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.8$ Hz, C-5], 100.51 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 53.31 (s, OCH₃), 52.77 (s, OCH₃), 40.75 [d, $^1J(\text{PC}) = 22.9$ Hz, CH], 35.54 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.8$ Hz, CH₂], 9.35 ppm [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$]. - **4i'**: $\delta = 211.93$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 25.8$ Hz, CO], 211.82 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 22.9$ Hz, CO], 171.49 [d, $^2J(\text{PCC}) = 13.4$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 170.36 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 4.8$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 152.19 [d, $^3J(\text{PCNC}) = 19.1$ Hz, C-6], 149.96 [d, $^1J(\text{PC}) = 74.3$ Hz, C-2], 137.99 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 5.7$ Hz, C-4], 130.35 [d, $^2J(\text{PCC}) = 16.2$ Hz, C-3], 127.12 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.8$ Hz, C-5], 100.94 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 53.63 (s, OCH₃), 52.82 (s, OCH₃), 40.98 [d, $^1J(\text{PC}) = 22.8$ Hz, CH], 33.05 (s, br, CH₂), 9.40 ppm [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): **4i**: $\delta = 56.25$ ppm (s). - **4i'**: $\delta = 51.07$ ppm (s).

IR (CH_3CN): $\nu(\text{PH}) = 2270$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2037$ (vs), 1995 (s), $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1725$ (s) cm^{-1} .

18. $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{P(\text{Ph})(\text{H})[\text{C}(\text{H})(\text{Ph})\text{C}(\text{H})_2\text{NO}_2]\}\text{BF}_4$ (**5/5'**)

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der P-H-Signale): 81:19.

5: $\delta = 7.75 - 6.91$ (m, 10 H, H_5C_6), 6.15 [dd, $^1J(\text{PH}) = 377.1$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 1.3$ Hz, 1 H, HP], 5.21 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 14.0$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 4.3$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 4.4$ Hz, 1 H, H_2C], 4.70 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 14.0$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 11.5$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 5.3$ Hz, 1 H, H_2C], 4.17 [dddd, $^3J(\text{HCCH}) = 11.5$ Hz, $^2J(\text{PCH}) = 8.1$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 4.4$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 1.3$ Hz, 1 H, HC], 1.65 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.3$ Hz, 15 H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$]. - **5'**: $\delta = 7.75 - 6.91$ (m, 10 H, H_5C_6), 5.93 [dd, $^1J(\text{PH}) = 377.4$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 8.3$ Hz, 1 H, HP], 4.93 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 13.4$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 12.0$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 5.5$ Hz, 1 H, H_2C], 4.53 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 13.4$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) \approx ^3J(\text{PCCH}) = 4.2$ Hz, 1 H, H_2C], 4.17 [dddd, $^3J(\text{HCCH}) = 12.0$ Hz, $^2J(\text{PCH}) = 9.2$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 8.3$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 4.2$ Hz, 1 H, HC], 1.62 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.3$ Hz, 15 H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): **5**: $\delta = 212.70$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.4$ Hz, CO], 211.63 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.1$ Hz, CO], 135.96 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.0$ Hz, $\sigma\text{-C}$], 134.17 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.8$ Hz, $p\text{-C}$], 132.81 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.1$ Hz, C-1], 130.55 [d, $^3J(\text{PCCC}) =$

10.3 Hz, *m*-C], 130.26 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 4.8$ Hz, C-2], 130.24 [d, $^5J(\text{PCCCCC}) = 2.8$ Hz, C-4], 130.16 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 3.1$ Hz, C-3], 123.34 [d, $^1J(\text{PC}) = 44.1$ Hz, *i*-C], 101.20 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7$ Hz, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 78.42 (s, CH₂), 44.27 [d, $^1J(\text{PC}) = 24.8$ Hz, HC], 9.41 ppm [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.0$ Hz, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$]. - **5'**: $\delta = 210.93$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 19.3$ Hz, CO], 209.75 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 18.9$ Hz, CO], 134.52 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.4$ Hz, C-1], 133.93 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.3$ Hz, *o*-C], 133.73 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C], 130.92 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.3$ Hz, *m*-C], 130.54 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.0$ Hz, C-3], 130.37 [d, $^5J(\text{PCCCCC}) = 2.8$ Hz, C-4], 129.83 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 5.5$ Hz, C-2], 126.23 [d, $^1J(\text{PC}) = 45.1$ Hz, *i*-C], 101.35 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 78.09 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.8$ Hz, CH₂], 44.85 [d, $^1J(\text{PC}) = 23.4$ Hz, HC], 9.42 ppm [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.1$ Hz, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **5**: $\delta = 52.14$ ppm (s). - **5'**: $\delta = 51.46$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{PH}) = 2237$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2040$ (vs), 1994 (vs) cm⁻¹.

19. $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[\overline{C(H)C(H)_2OC(O)C(H)_2}]\}\}BF_4$ (**6/6'**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Methylengruppen) 61:39.

6: $\delta = 7.69 - 7.55$ (m, 5 H, C₆H₅), 6.39 [dd, $^1J(\text{PH}) = 401.1$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 8.6$ Hz, 1 H, HP], 5.41 [d, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.5$ Hz, 5 H, H₅C₅], 4.33 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 9.4$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 8.3$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 7.2$ Hz, 1 H, H₂C-O], 4.12 [ddd, $^3J(\text{PCCH}) = 14.1$ Hz, $^2J(\text{HCH}) = 9.2$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 9.4$ Hz, 1 H, H₂C-O], 3.60 - 3.41 [m, 1 H, HC(P)], 2.96 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 17.5$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 9.2$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 7.4$ Hz, 1 H, H₂C-C(O)], 2.49 ppm [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 17.5$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) \approx ^3J(\text{PCCH}) = 9.4$ Hz, 1 H, H₂C-C(O)]. - **6'**: $\delta = 7.69 - 7.55$ (m, 5 H, C₆H₅), 6.41 [dd, $^1J(\text{PH}) = 401.3$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 6.6$ Hz, 1 H, HP], 5.41 [d, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.7$ Hz, 5 H, H₅C₅], 4.68 [ddd, $^3J(\text{PCCH}) = 9.3$ Hz, $^2J(\text{HCH}) = 9.2$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 8.8$ Hz, 1 H, H₂C-O], 4.20 [ddd, $^3J(\text{PCCH}) = 14.8$ Hz, $^2J(\text{HCH}) = 9.2$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 8.6$ Hz, 1 H, H₂C-O], 3.60 - 3.41 [m, 1 H, HC(P)], 2.75 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 17.5$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 8.9$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 8.9$ Hz, 1 H, H₂C-C(O)], 2.60 [ddd, $^3J(\text{PCCH}) = 19.6$ Hz, $^2J(\text{HCH}) = 17.5$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 10.1$ Hz, 1 H, H₂C-C(O)].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): **6**: $\delta = 209.49$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.8$ Hz, CO], 209.42 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 24.1$ Hz, CO], 175.09 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 12.4$ Hz, C=O], 133.62

[d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, $p\text{-C}$], 132.83 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.7$ Hz, $o\text{-C}$], 130.90 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.0$ Hz, $m\text{-C}$], 127.03 [d, $^1J(\text{PC}) = 52.7$ Hz, $i\text{-C}$], 88.88 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7$ Hz, C_5H_5], 70.88 [d, $^2J(\text{PCC}) = 2.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$], 34.82 [d, $^1J(\text{PC}) = 31.8$ Hz, CH-P], 32.82 ppm [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-C(O)}$]. - **6'**: $\delta = 209.19$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.8$ Hz, CO], 209.12 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 24.1$ Hz, CO], 174.95 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.6$ Hz, C=O], 133.66 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.8$ Hz, $p\text{-C}$], 133.31 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.3$ Hz, $o\text{-C}$], 130.89 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.0$ Hz, $m\text{-C}$], 127.10 [d, $^1J(\text{PC}) = 52.1$ Hz, $i\text{-C}$], 88.89 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 1.4$ Hz, C_5H_5],], 70.17 [d, $^2J(\text{PCC}) = 1.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$], 35.33 [d, $^1J(\text{PC}) = 31.4$ Hz, CH-P], 32.51 ppm [s, $\text{CH}_2\text{-C(O)}$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 121.5 MHz): **6**: $\delta = 33.80$ ppm (s). - **6'**: $\delta = 32.74$ ppm (s).

IR(CH_2Cl_2): $\nu(\text{PH}) = 2295$ (w), $\nu(\text{CO}) = 2060$ (vs), 2017 (vs), $\nu(\text{C=O}) = 1789$ cm^{-1} .

20. $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[P(\text{H})(t\text{-Bu})[2,5\text{-(OH)}_2\text{C}_6\text{H}_3]]\text{BF}_4$ (**8a**)

$^1\text{H-NMR}$ [CD_2Cl_2 , 300.4 MHz (-80°C)]: $\delta = 7.98$ (s, 1H, OH), 7.31 (s, 1H, OH), 6.84 - 6.74 (m, 3 H, C_6H_3), 5.74 [d, $^1J(\text{PH}) = 372.7$ Hz, 1H, PH], 5.23 (s, 5 H, C_5H_5), 1.11 ppm [d, $^3J(\text{PCCH}) = 18.3$ Hz, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [CD_2Cl_2 , 75.45 MHz (-80°C)]: $\delta = 210.08$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 24.5$ Hz, CO], 209.38 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.5$ Hz, CO], 151.07 [d, $^2J(\text{PCC}) = 5.2$ Hz, C-2], 148.59 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.0$ Hz, C-5], 120.51 (s, C-4), 119.38 (s, C-6), 116.39 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 5.5$ Hz, C-3], 112.42 [d, $^1J(\text{PC}) = 49.9$ Hz, C-1], 86.34 (s, C_5H_5), 35.75 [d, $^1J(\text{PC}) = 27.2$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 27.59 ppm [s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz (-80°C)): $\delta = 55.18$ ppm (s).

IR (CH_3CN): $\nu(\text{OH}) = 3600 - 3200$ (w); $\nu(\text{PH}) = 2271$ (w) ; $\nu(\text{CO}) = 2058$ (vs), 2017 (vs) cm^{-1} .

21. $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[P(\text{H})(t\text{-Bu})[2,5\text{-(OH)}_2\text{C}_6\text{H}_3]]\text{BF}_4$ (**8b**)

$^1\text{H-NMR}^*$ (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der P-H-Signale): 58:42.

$\delta = 7.36$ (s, br, 2 H, OH), 7.02 - 6.75 (m, 3 H, C_6H_3), 5.93 [d, $^1J(\text{PH}) = 378.6$ Hz, 1 H, PH (**8b'**)], 5.12 [d, $^1J(\text{PH}) = 355.1$ Hz, 1 H, PH (**8b**)], 1.70 [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 0.7$ Hz,

15 H, C₅(CH₃)₅], 1.22 [d, ³J(PCCH) = 17.0 Hz, 9 H, C(CH₃)₃ (**8b'**)], 1.19 ppm [d, ³J(PCCH) = 17.0 Hz, 9 H, C(CH₃)₃ (**8b**)].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz (-40°C)): **8b**: δ = 214.56 [d, ²J(PFeC) = 19.6 Hz, CO], 213.41 [d, ²J(PFeC) = 22.0 Hz, CO], 152.82 [d, ²J(PCC) = 6.2 Hz, C-2], 150.02 [d, ³J(PCCC) = 9.3 Hz, C-5], 121.84 (s, C-4), 119.65 [d, ²J(PCC) = 15.5 Hz, C-6], 117.56 [d, ³J(PCCC) = 6.9 Hz, C-3], 113.55 [d, ¹J(PC) = 43.8 Hz, C-1], 99.84 [s, C₅(CH₃)₅], 35.63 [d, ¹J(PC) = 28.9 Hz, C(CH₃)₃], 29.26 [d, ²J(PCC) = 4.2 Hz, C(CH₃)₃], 9.06 ppm [s, C₅(CH₃)₅]. - **8b'**: δ = 214.23 [d, ²J(PFeC) = 18.6 Hz, CO], 214.17 [d, ²J(PFeC) = 21.4 Hz, CO], 151.18 [d, ²J(PCC) = 2.3 Hz, C-2], 150.84 [d, ³J(PCCC) = 14.1 Hz, C-5], 121.50 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.0 Hz, C-4], 121.11 [d, ²J(PCC) = 1.7 Hz, C-6], 117.70 [d, ³J(PCCC) = 5.1 Hz, C-3], 114.07 [d, ¹J(PC) = 41.0 Hz, C-1], 100.66 [s, C₅(CH₃)₅], 35.15 [d, ¹J(PC) = 30.3 Hz, C(CH₃)₃], 27.76 [d, ²J(PCC) = 3.8 Hz, C(CH₃)₃], 8.96 ppm [s, C₅(CH₃)₅].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **8b**: δ = 68.70 ppm (s). - **8b'**: δ = 39.18 ppm (s).

IR (CH₂Cl₂): ν(OH) = 3600 - 3200; ν(PH) = 2276 (w); ν(CO) = 2034, 1986 (vs) cm⁻¹.

* aufgrund des nahezu gleichen Diastereomerenverhältnisses, sind die einzelnen Signale nicht eindeutig den jeweiligen Diastereomeren zuordenbar, eindeutig zugeordnete Signale sind in Klammern angegeben.

22. {C₅H₅(OC)₂Fe{P(H)(Ph)[2,5-(HO)₂C₆H₃]}}BF₄*Et₂O (**8c**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.76 (s, br, 1 H, HO), 7.70 - 7.49 (m, 5 H, H₅C₆), 7.17 [d, ¹J(PH) = 408.2 Hz, 1 H, HP], 6.95 (s, br, 1 H, HO), 6.91 - 6.78 (m, 3 H, H₃C₆), 5.34 [d, ³J(PFeCH) = 2.0 Hz, 5 H, H₅C₅], 3.40 [q, ³J(HCCH) = 6.9 Hz, 4 H, H₂CO], 1.10 ppm [t, ³J(HCCH) = 6.9 Hz, 6 H, H₃C].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): δ = 210.14 [d, ²J(PFeC) = 25.2 Hz, CO], 209.90 [d, ²J(PFeC) = 24.8 Hz, CO], 151.91 [d, ²J(PCC) = 3.1 Hz, C-2], 151.34 [d, ³J(PCCC) = 13.1 Hz, C-5], 133.52 [d, ²J(PCC) = 10.6 Hz, o-C], 132.96 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.8 Hz, p-C], 130.32 [d, ³J(PCCC) = 11.3 Hz, m-C], 128.97 [d, ¹J(PC) = 54.1 Hz, i-C], 122.39 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.8 Hz, C-4], 119.41 [d, ²J(PCC) = 7.6 Hz, C-6], 118.29 [d, ³J(PCCC) = 6.9 Hz, C-3], 115.79 [d, ¹J(PC) = 55.8 Hz, C-1], 88.65 [d, ²J(PFeC) = 1.0 Hz, C₅H₅], 66.22 (s, OCH₂), 15.54 ppm (s, CH₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 20.02$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{OH}) = 3600 - 3200$ (s, br), $\nu(\text{PH}) = 2279$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2061$ (vs), 2018 (vs) cm⁻¹.

23. $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{P(\text{H})(\text{Ph})[2,5-(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3]\}\}\text{BF}_4$ (**8d**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 7.74 - 7.53$ (m, 5 H, H₅C₆), 7.24 (s, br, 2 H, HO), 6.90 - 6.85 (m, 3 H, H₃C₆), 6.60 [d, $^1J(\text{PH}) = 386.4$ Hz, 1 H, HP], 1.78 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.4$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 212.68$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.1$ Hz, CO], 211.96 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.7$ Hz, CO], 151.47 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.2$ Hz, C-2], 150.96 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 12.4$ Hz, C-5], 133.29 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.6$ Hz, o-C], 132.46 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, p-C], 129.98 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.6$ Hz, m-C], 128.54 [d, $^1J(\text{PC}) = 51.7$ Hz, i-C], 121.64 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, C-4], 118.99 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.2$ Hz, C-6], 117.79 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.6$ Hz, C-3], 115.84 [d, $^1J(\text{PC}) = 53.5$ Hz, C-1], 100.20 [s, C₅(CH₃)₅], 9.11 ppm [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.4$ Hz, C₅(CH₃)₅].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 35.57$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{OH}) = 3580 - 3230$ (s, br), $\nu(\text{PH}) = 2332$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2028$ (vs), 1994 (vs) cm⁻¹.

24. $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{P(\text{H})(\text{Mes})[2,5-(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3]\}\}\text{BF}_4$ (**8e**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 7.49$ (s, 1 H, OH), 6.96 [d, $^1J(\text{PH}) = 390.1$ Hz, 1 H, HP], 7.01 - 6.87 (m, 5 H, Ar-H), 6.81 (s, 1 H, OH), 2.21 (s, 6 H, o-CH₃), 2.06 (s, 3 H, p-CH₃), 1.82 ppm [s, br, 15 H, C₅(CH₃)₅].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 215.04$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.0$ Hz, CO], 211.16 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.7$ Hz, CO], 153.07 (s, br, C-2), 151.15 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 16.1$ Hz, C-5], 142.37 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, p-C], 140.90 (s, br, o-C), 130.98 (s, br, m-C), 125.98 [d, $^1J(\text{PC}) = 55.5$ Hz, i-C], 122.55 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.7$ Hz, C-4], 122.27 [d, $^2J(\text{PCC}) = 18.0$ Hz, C-6], 117.90 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 5.5$ Hz, C-3], 111.69 [d, $^1J(\text{PC}) = 46.6$ Hz, C-1], 100.70 [s, C₅(CH₃)₅], 22.58 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.2$ Hz, o-CH₃], 20.76 [d, $^5J(\text{PCCCCC}) = 1.1$ Hz, p-CH₃], 9.33 ppm [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.4$ Hz, C₅(CH₃)₅].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 2.74$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{OH}) = 3700 - 3200$ (w); $\nu(\text{PH}) = 2310$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2035$ (vs), 1989

(vs) cm^{-1} .

25. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(2-py)[2,5-(OH)_2C_6H_3]\}\}BF_4$ (**8f**)

1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 8.78$ [ddd, $^3J(HCCH) = 4.7$ Hz, $^4J(HCCCH) = 1.6$ Hz, $^5J(HCCCCH) = 0.9$ Hz, 1 H, H-6], 7.84 [tdd, $^3J(HCCH) = 7.7$ Hz, $^4J(PCCCH) = 3.7$ Hz, $^4J(HCCCH) = 1.6$ Hz, 1 H, H-4], 7.71 [dddd, $^3J(HCCH) = 7.7$ Hz, $^3J(PCCH) = 4.5$ Hz, $^4J(HCCCH) = 0.9$ Hz, $^5J(HCCCCH) = 0.9$ Hz, 1 H, H-3], 7.50 [dddd, $^3J(HCCH) = 7.7$ Hz, $^3J(HCCH) = 4.7$ Hz, $^5J(PCCCCH) = 3.4$ Hz, $^4J(HCCCH) = 0.9$ Hz, 1 H, H-5], 6.92 - 6.82 (m, 5 H, C_6H_3 , 2 OH), 6.73 [d, $^1J(PH) = 383.9$ Hz, 1 H, HP], 1.80 ppm [d, $^4J(PFeCCH) = 1.7$ Hz, 15 H, $C_5(CH_3)_5$].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 212.49$ [d, $^2J(PFeC) = 22.1$ Hz, CO], 212.40 [d, $^2J(PFeC) = 21.7$ Hz, CO], 152.80 [d, $^1J(PC) = 79.2$ Hz, C-2-*py*], 152.15 [d, $^2J(PCC) = 3.1$ Hz, C-2], 151.50 [d, $^3J(PCCC) = 12.4$ Hz, C-5], 151.40 [d, $^3J(PCNC) = 19.3$ Hz, C-6-*py*], 138.39 [d, $^3J(PCCC) = 6.6$ Hz, C-4-*py*], 129.54 [d, $^2J(PCC) = 17.6$ Hz, C-3-*py*], 126.86 [d, $^4J(PCCCC) = 2.7$ Hz, C-5-*py*], 122.28 [d, $^4J(PCCCC) = 2.4$ Hz, C-4], 119.69 [d, $^2J(PCC) = 7.2$ Hz, C-6], 118.44 [d, $^3J(PCCC) = 6.9$ Hz, C-3], 114.60 [d, $^1J(PC) = 51.8$ Hz, C-1], 100.37 [s, $C_5(CH_3)_5$], 9.53 ppm [d, $^3J(PFeCC) = 1.4$ Hz, $C_5(\underline{C}H_3)_5$].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = 35.55$ ppm (s).

IR (CH_3CN): $\nu(OH) = 3500 - 3300$ (w); $\nu(PH) = 2308$ (w) ; $\nu(CO) = 2044$ (vs), 2000 (vs) cm^{-1} .

26. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(t-Bu)[C(CO_2Me)=C(H)CO_2Me]\}\}BF_4$ (**E-10a/Z-10a**)

1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der vinyllischen H-Atome): 89:11.

E-10a: $\delta = 7.43$ [d, $^3J(PCCH) = 21.3$ Hz, 1 H, $HC=C$], 6.00 [d, $^1J(PH) = 377.1$ Hz, 1 H, HP], 3.85 (s, 3 H, H_3CO), 3.84 (s, 3 H, H_3CO), 1.83 [d, $^4J(PFeCCH) = 1.3$ Hz, 15 H, $(H_3C)_5C_5$], 1.26 ppm [d, $^3J(PCCH) = 18.0$ Hz, 9 H, $(H_3C)_3C$]. - **Z-10a**: $\delta = 6.76$ [d, $^3J(PCCH) = 15.6$ Hz, 1 H, $HC=C$], 6.68 [d, $^1J(PH) = 378.1$ Hz, 1 H, HP], 3.82 (s, 3 H, H_3CO), 3.77 (s, 3 H, H_3CO), 1.86 [d, $^4J(PFeCCH) = 1.4$ Hz, 15 H, $(H_3C)_5C_5$], 1.24

ppm [d, $^3J(\text{PCCH}) = 18.3 \text{ Hz}$, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 100.6 MHz): **E-10a**: $\delta = 213.51$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.9 \text{ Hz}$, CO], 212.70 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 19.0 \text{ Hz}$, CO], 166.07 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 166.04 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 141.38 [d, $^2J(\text{PCC}) = 5.7 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}=\text{CP}$], 137.13 [d, $^1J(\text{PC}) = 30.5 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}=\text{CH}$], 100.98 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 54.38 (s, OCH₃), 53.85 (s, OCH₃), 36.09 [d, $^1J(\text{PC}) = 26.7 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 29.59 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.8 \text{ Hz}$, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$], 9.73 ppm [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$]. - **Z-10a**: $\delta = 213.47$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.3 \text{ Hz}$, CO], 212.63 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 19.9 \text{ Hz}$, CO], 166.34 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 166.20 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 141.53 [d, $^2J(\text{PCC}) = 5.6 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}=\text{CP}$], 137.18 [d, $^1J(\text{PC}) = 28.3 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}=\text{CH}$], 102.07 (s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 54.05 (s, OCH₃), 53.43 (s, OCH₃), 37.47 [d, $^1J(\text{PC}) = 26.7 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 28.50 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.8 \text{ Hz}$, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$], 9.95 ppm [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): **E-10a**: $\delta = 42.95 \text{ ppm}$ (s). - **Z-10a**: $\delta = 45.74 \text{ ppm}$ (s).

IR (CH_3CN): $\nu(\text{PH}) = 2412 \text{ (w)}$; $\nu(\text{CO}) = 2033 \text{ (s)}$; 1996 (vs), $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1725 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$.

27. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Mes)[C(CO_2Me)=C(H)CO_2Me]\}BF_4$ (**E-10b/Z-10b**)

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der P-H-Protonen): 90:10.

E-10b: $\delta = 7.02$ [d, $^4J(\text{PCCCH}) = 3.4 \text{ Hz}$, 2 H, *m*-H], 6.85 [dd, $^1J(\text{PH}) = 382.9 \text{ Hz}$, $^4J(\text{HCCPH}) = 1.4 \text{ Hz}$, 1 H, HP], 6.42 [dd, $^3J(\text{PCCH}) = 20.2 \text{ Hz}$, $^4J(\text{HPCCH}) = 1.4 \text{ Hz}$, 1 H, HC=C], 3.77 (s, 3 H, H₃CO), 3.53 (s, 3 H, H₃CO), 2.43 (s, 3 H, *p*-H₃C), 2.27 (s, 6 H, *o*-H₃C), 1.91 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 2.0 \text{ Hz}$, 15 H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$]. - **Z-10b**: $\delta = 7.31$ [dd, $^1J(\text{PH}) = 396.6 \text{ Hz}$, $^4J(\text{HCCPH}) = 1.1 \text{ Hz}$, 1 H, HP], 7.27 [dd, $^3J(\text{PCCH}) = 23.0 \text{ Hz}$, $^4J(\text{HPCCH}) = 1.1 \text{ Hz}$, 1 H, HC=C], 7.02 [d, $^4J(\text{PCCCH}) = 3.4 \text{ Hz}$, 2 H, *m*-H], 3.75 (s, 3 H, H₃CO), 3.66 (s, 3 H, H₃CO), 2.38 (s, 3 H, *p*-H₃C), 2.26 (s, 6 H, *o*-H₃C), 1.82 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.8 \text{ Hz}$, 15 H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR* (CD_3CN , 100.6 MHz): **E-10b**: $\delta = 213.30$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 19.3 \text{ Hz}$, CO], 210.54 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.0 \text{ Hz}$, CO], 164.05 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 163.77 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 144.17 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4 \text{ Hz}$, *p*-C], 143.28 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.0 \text{ Hz}$, *o*-C], 138.60 [d, $^1J(\text{PC}) = 39.0 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}=\text{CH}$], 138.21 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 14.8 \text{ Hz}$, *m*-C], 131.53 (s, br, $\underline{\text{C}}=\text{CP}$),

120.96 [d, $^1J(\text{PC}) = 54.2$ Hz, $i\text{-C}$], 101.70 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7$ Hz, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 53.76 (s, OCH₃), 53.48 (s, OCH₃), 23.04 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.9$ Hz, $o\text{-CH}_3$], 20.98 [d, $^5J(\text{PCCCCC}) = 1.1$ Hz, $p\text{-CH}_3$], 9.63 ppm [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.4$ Hz, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$]. - **Z-10b**: $\delta = 165.86$ (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 165.59 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 101.08 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.9$ Hz, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 54.26 (s, OCH₃), 53.53 (s, OCH₃), 20.88 [d, $^5J(\text{PCCCCC}) = 1.1$ Hz, $p\text{-CH}_3$], 9.44 ppm [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.4$ Hz, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD₃CN, 121.5 MHz): **E-10b**: $\delta = 15.86$ ppm (s). - **Z-10b**: $\delta = -8.78$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{PH}) = 2380$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2034$ (s), 1997 (vs), $\nu(\text{C=O}) = 1733$ (s) cm⁻¹.

* Aufgrund der geringen Intensität der Signale für das Diastereomer **Z-10b** sind nur die aufgelisteten Signale aufgeführt.

28. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)Mes[C(H)=C(H)CO_2Me]\}\}BF_4$ (**E-10c**, **Z-10c**)

$^1\text{H-NMR}$ (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Methoxy-Gruppen): 57:43.

E-10c: $\delta = 7.26$ [ddd, $^2J(\text{PCH}) = 24.6$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 16.4$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 6.9$ Hz, 1 H, HCP], 7.04 [d, $^4J(\text{PCCCH}) = 3.9$ Hz, 2 H, $m\text{-H}$], 6.60 [ddd, $^1J(\text{PH}) = 387.1$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 6.9$ Hz, $^4J(\text{HCCPH}) = 0.8$ Hz, 1 H, HP], 6.54 [ddd, $^3J(\text{PCCH}) = 19.6$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 16.4$ Hz, $^4J(\text{HPCCH}) = 0.8$ Hz, 1 H, HCCO₂Me], 3.75 (s, 3 H, H₃CO), 2.38 (s, 6 H, $o\text{-CH}_3$), 2.27 (s, 3 H, $p\text{-CH}_3$), 1.88 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.7$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅]. - **Z-10c**: $\delta = 7.27$ [ddd, $^1J(\text{PH}) = 408.2$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 8.4$ Hz, $^4J(\text{HCCPH}) = 1.1$ Hz, 1 H, HP], 7.01 [d, $^4J(\text{PCCCH}) = 4.0$ Hz, 2 H, $m\text{-H}$], 6.84 [ddd, $^2J(\text{PCH}) = 26.5$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 12.6$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 8.4$ Hz, 1 H, HCP], 6.64 [ddd, $^3J(\text{PCCH}) = 24.8$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 12.6$ Hz, $^4J(\text{HPCCH}) = 1.1$ Hz, 1 H, HCCO₂Me], 3.64 (s, 3 H, H₃CO), 2.39 (s, 6 H, $o\text{-CH}_3$), 2.26 (s, 3 H, $p\text{-CH}_3$), 1.87 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.4$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD₃CN, 75.45 MHz): **E-10c**: $\delta = 211.35$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.0$ Hz, CO], 211.29 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.0$ Hz, CO], 164.86 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 18.9$ Hz, CO₂Me], 143.69 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, $p\text{-C}$], 141.16 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.0$ Hz, $o\text{-C}$], 137.63 [d, $^2J(\text{PCC}) = 1.8$ Hz, $\underline{\text{C}}=\text{CP}$], 134.32 [d, $^1J(\text{PC}) = 40.3$ Hz, $\underline{\text{P}}\underline{\text{C}}=\text{C}$], 131.65 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.0$ Hz,

m-C], 122.38 [d, $^1J(\text{PC}) = 53.8$ Hz, *i*-C], 53.15 (s, OCH₃), 23.42 (s, br, *o*-CH₃), 21.08 [d, $^5J(\text{PCCCC}) = 1.4$ Hz, *p*-CH₃], 9.74 ppm [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.0$ Hz, (C₂H₅)₅C₅]. - **Z-10c**: $\delta = 213.59$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.3$ Hz, CO], 213.34 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.0$ Hz, CO], 165.92 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 20.0$ Hz, CO₂Me], 142.99 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.7$ Hz, *p*-C], 141.52 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.7$ Hz, *o*-C], 135.76 [d, $^2J(\text{PCC}) = 11.4$ Hz, C=C], 134.87 [d, $^1J(\text{PC}) = 34.2$ Hz, C=C], 131.38 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.7$ Hz, *m*-C], 124.23 [d, $^1J(\text{PC}) = 55.5$ Hz, *i*-C], 53.02 (s, OCH₃), 23.30 (s, br, *o*-CH₃), 21.04 [d, $^5J(\text{PCCCC}) = 1.4$ Hz, *p*-CH₃], 9.62 ppm [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.0$ Hz, (C₂H₅)₅C₅].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **E-10c**: $\delta = 9.22$ ppm (s). - **Z-10c**: $\delta = -0.92$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{PH}) = 2269$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2034$ (s), 1994 (vs); $\nu(\text{C=O}) = 1725$ (s) cm⁻¹.

29. {C₅Me₅(OC)₂Fe{P(Me)Ph[C(CO₂Me)=C(H)CO₂Me]}}BF₄ (**E-12/Z-12**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Methoxy-Gruppen): 73:27.

E-12: $\delta = 7.67 - 7.54$ (m, 5 H, H₅C₆), 6.11 [d, $^3J(\text{PCCH}) = 16.7$ Hz, 1 H, HC=C], 3.62 (s, 3 H, H₃CO), 3.51 (s, 3 H, H₃CO), 2.15 [d, $^2J(\text{PCH}) = 9.3$ Hz, 3 H, H₃CP], 1.74 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 0.7$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅]. - **Z-12**: $\delta = 7.67 - 7.54$ (m, 5 H, H₅C₆), 7.24 [d, $^3J(\text{PCCH}) = 25.8$ Hz, 1 H, HC=C], 3.71 (s, 3 H, H₃CO), 3.62 (s, 3 H, H₃CO), 2.00 [d, $^2J(\text{PCH}) = 9.2$ Hz, 3 H, H₃CP], 1.90 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 0.8$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): **E-12**: $\delta = 211.94$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.1$ Hz, CO], 211.65 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.1$ Hz, CO], 165.48 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.3$ Hz, CO₂Me], 163.53 [d, $^2J(\text{PCC}) = 16.6$ Hz, CO₂Me], 145.22 [d, $^1J(\text{PC}) = 31.0$ Hz, C=CH], 138.29 [d, $^2J(\text{PCC}) = 1.7$ Hz, C=C], 133.11 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.7$ Hz, *p*-C], 132.35 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.7$ Hz, *o*-C], 129.89 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.6$ Hz, *m*-C], 127.19 [d, $^1J(\text{PC}) = 48.2$ Hz, *i*-C], 100.84 [s, C₅(CH₃)₅], 53.17 (s, OCH₃), 52.87 (s, OCH₃), 14.45 [d, $^1J(\text{PC}) = 31.4$ Hz, CH₃P], 9.18 ppm [s, (C₂H₅)₅C₅]. - **Z-12**: $\delta = 212.46$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.0$ Hz, CO], 212.11 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.7$ Hz, CO], 163.85 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.0$ Hz, CO₂Me], 164.97 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 3.8$ Hz, CO₂Me], 142.59 [d, $^1J(\text{PC}) = 33.7$ Hz, C=CH], 132.64 [d, $^2J(\text{PCC}) = 6.1$ Hz, C=C], 132.37 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C], 132.20 [d, $^2J(\text{PCC})$

= 11.0 Hz, *o*-C], 131.27 [d, $^1J(\text{PC}) = 50.3$ Hz, *i*-C], 129.67 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.7$ Hz, *m*-C], 100,64 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 53.16 (s, OCH₃), 52.93 (s, OCH₃), 17.21 [d, $^1J(\text{PC}) = 31.4$ Hz, CH₃P], 9.51 ppm [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **E-12**: $\delta = 54.13$ ppm (s). - **Z-12**: $\delta = 47.66$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{CO}) = 2036$ (vs), 1999 (vs), $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1735$ (s) cm⁻¹.

30. $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(t-Bu)[C(H)(CO_2Me)]\}\}_2(BF_4)_2$ (**14**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 5.56$ [d, $^1J(\text{PH}) = 375.4$ Hz, 2 H, HP], 5.42 [d, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.7$ Hz, 10 H, H₅C₅], 3.88 - 3.85 (m, 2 H, HC), 3.81 (s, 6 H, H₃CO), 1.34 ppm [d, $^3J(\text{PCCH}) = 16.7$ Hz, 18 H, (H₃C)₃C].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 100.6 MHz): $\delta = 210.24$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 24.7$ Hz, CO], 209.01 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.9$ Hz, CO], 168.99 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 88.09 (s, C₅H₅), 53.49 (s, OCH₃), 42.40 [dd, $^1J(\text{PC}) = 14.8$ Hz, $^2J(\text{PCC}) = 8.1$ Hz, CH], 36.41 [d, $^1J(\text{PC}) = 23.8$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 27.53 ppm [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 63.10$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{PH}) = 2343$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2051$ (vs), 2008 (s); $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1741$ (s) cm⁻¹.

31. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(2-py)[C(H)(CO_2Me)]\}\}_2(BF_4)_2$ (**15**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 8.77$ [d, $^3J(\text{HCCH}) = 4.7$ Hz, 2 H, H-6], 7.91 [tdd, $^3J(\text{HCCH}) = 7.7$ Hz, $^4J(\text{PCCCH}) = 4.0$ Hz, $^4J(\text{HCCCH}) = 1.7$ Hz, 2 H, H-4], 7.79 [dd, $^3J(\text{HCCH}) = 7.7$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 4.1$ Hz, 2 H, H-3], 7.57 [dddd, $^3J(\text{HCCH}) = 7.7$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 4.7$ Hz, $^5J(\text{PCCCCH}) = 3.2$ Hz, $^4J(\text{HCCCH}) = 1.3$ Hz, 2 H, H-5], 5.77 [d, $^1J(\text{PH}) = 386.4$ Hz, 2 H, HP], 3.82 [AA'XX', $^2J(\text{PCH}) = 3.8$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 1.5$ Hz, 2 H, HC], 3.61 (s, 6 H, H₃CO), 1.71 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.8$ Hz, 30 H, (H₃C)₅C₅],

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 211.71$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.4$ Hz, CO], 211.51 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.4$ Hz, CO], 167.92 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 152.43 [d, $^3J(\text{PCNC}) = 19.0$ Hz, C-6], 149.30 [d, $^1J(\text{PC}) = 72.4$ Hz, C-2], 138.11 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.9$ Hz, C-4], 131.19 [d, $^2J(\text{PCC}) = 18.9$ Hz, C-3], 127.68 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.0$ Hz, C-5], 100.93 [s, br,

$\underline{C}_5(\text{CH}_3)_5$, 54.28 (s, OCH₃), 47.43 [dd, $^1J(\text{PC}) = 13.5$ Hz, $^2J(\text{PCC}) = 9.3$ Hz, CH], 9.36 ppm [s, br, $\underline{C}_5(\text{CH}_3)_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 62.41$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{PH}) = 2270$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2042$ (s), 2004 (vs), $\nu(\text{C=O}) = 1733$ (s) cm⁻¹.

32. $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})\text{Fe}-\text{P}(\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{P}(\text{Ph})_2]\text{BF}_4$ (**18**, **18'**) (47%, 16%)

$\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})\text{Fe}-\text{P}(\text{Ph})_2\text{C}(\text{H})[\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Me})]\text{P}(\text{Ph})_2\}\text{BF}_4$ (**17**) (37%)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis bzw. Isomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der C₅H₅-Signale): siehe oben

18: $\delta = 7.84 - 7.15$ (m, 20 H, H₅C₆), 4.85 [t, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.3$ Hz, 5 H, C₅H₅], 3.85 - 3.75 (m, 1 H, HC), 3.44 (s, 3 H, H₃CO), 3.31 - 3.19 (m, 1 H, H₂C), 2.91 ppm [dddd, $^2J(\text{HCH}) = 15.7$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 13.3$ Hz, $^2J(\text{HCP}) = 8.4$ Hz, $^3J(\text{HCCP}) = 4.8$ Hz, 1 H, H₂C]. - **18'**: $\delta = 7.84 - 7.15$ (m, 20 H, H₅C₆), 4.84 [t, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.4$ Hz, 5 H, C₅H₅], 4.24 (m, 1 H, HC), 3.55 - 3.25 (m, 2 H, H₂C), 3.06 ppm (s, 3 H, H₃CO). - **17**: $\delta = 7.84 - 7.15$ (m, 20 H, H₅C₆), 5.12 [t, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.3$ Hz, 5 H, C₅H₅], 3.33 (s, 3 H, H₃CO), 2.41 - 2.20 (m, 1 H, HC), 2.31 ppm [td, $^3J(\text{HCCP}) = 13.9$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 7.0$ Hz, 2 H, H₂C].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): **18**: $\delta = 214.72$ [dd, $^2J(\text{PFeC}) = 26.7$ Hz, $^2J(\text{PFeC}) = 24.3$ Hz, CO], 169.20 [dd, $^3J(\text{PCCC}) = 20.9$ Hz, $^2J(\text{PCC}) = 6.8$ Hz, CO₂Me], 137.22 - 128.48 (m, C₆H₅), 86.27 (s, C₅H₅), 53.14 (s, OCH₃), 46.59 [dd, $^1J(\text{PC}) = 20.4$ Hz, $^2J(\text{PCC}) = 14.5$ Hz, CH], 30.86 ppm [dd, $^1J(\text{PC}) = 34.5$ Hz, $^2J(\text{PCC}) = 13.8$ Hz, CH₂]. - **18'**: $\delta = 215.18$ [t, $^2J(\text{PFeC}) = 26.2$ Hz, CO], 170.04 [dd, $^3J(\text{PCCC}) = 11.4$ Hz, $^2J(\text{PCC}) = 3.4$ Hz, CO₂Me], 137.22 - 128.48 (m, C₆H₅), 86.51 (s, C₅H₅), 52.73 (s, OCH₃), 47.91 [dd, $^1J(\text{PC}) = 20.9$ Hz, $^2J(\text{PCC}) = 11.2$ Hz, CH], 35.90 ppm [dd, $^1J(\text{PC}) = 35.2$ Hz, $^2J(\text{PCC}) = 12.1$ Hz, CH₂]. - **17**: $\delta = 217.05$ [t, $^2J(\text{PFeC}) = 24.4$ Hz, CO], 171.02 [t, $^3J(\text{PCCC}) = 6.9$ Hz, CO₂Me], 137.22 - 128.48 (m, C₆H₅), 83.75 (s, C₅H₅), 55.32 [t, $^1J(\text{PC}) = 22.4$ Hz, CH], 53.02 (s, OCH₃), 34.86 ppm [t, $^2J(\text{PC}) = 4.8$ Hz, CH₂].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **18**: $\delta = 107.80$ [d, $^2J(\text{PFeP}) = 37.8$ Hz], 79.67 ppm [d, $^2J(\text{PFeP}) = 37.8$ Hz]. - **18'**: $\delta = 111.65$ [d, $^2J(\text{PFeP}) = 29.8$ Hz], 90.87 ppm

[d, $^2J(\text{PFeP}) = 29.8 \text{ Hz}$]. - **17**: $\delta = 46.35 \text{ ppm (s)}$.

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 1984 \text{ (vs)}$; $\nu(\text{C=O}) = 1735 \text{ (vs) cm}^{-1}$.

33. $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{EtNC})\text{Fe-P(H)(t-Bu)CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{P(H)(t-Bu)}]\text{BF}_4$ (**20a**, **20a'**, **20a''**, **20a'''**)

Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der C_5H_5 -Signale): 69:22:5:4; es sind nur eindeutig zuordenbare Signale aufgeführt

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 4.99 \text{ (s, br, 5 H, H}_5\text{C}_5\text{)}(\mathbf{20a''''})$, 4.86 [t, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.3 \text{ Hz}$, 5 H, H_5C_5] (**20a''**), 4.79 [t, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.3 \text{ Hz}$, 5 H, H_5C_5] (**16a**), 4.74 [dd, $^1J(\text{PH}) = 349.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCPH}) = 6.2 \text{ Hz}$, 1 H, HP], 4.71 [dd, $^3J(\text{PFeCH}) = 2.0 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.3 \text{ Hz}$, 5 H, H_5C_5] (**20a'**), 4.55 [ddd, $^1J(\text{PH}) = 351.0 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCPH}) = 3.7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PFePH}) = 1.8 \text{ Hz}$, 1 H, HP], 4.04 [dddd, $^2J(\text{PCH}) = 21.3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCP}) = 11.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HPCH}) = 3.7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 2.2 \text{ Hz}$, 1 H, HC], 3.86 - 3.60 (m, 1 H, HC), 3.74 (s, 3 H, H_3CO), 3.74 - 3.66 (m, 2 H, H_2C), 3.67 (s, 3 H, H_3CO), 1.44 [d, $^3J(\text{PCCH}) = 16.3 \text{ Hz}$, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CP}$], 1.41 [d, $^3J(\text{PCCH}) = 16.3 \text{ Hz}$, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CP}$], 1.30 - 1.24 ppm (m, 3 H, H_3C).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 172.34$ [dd, $^2J(\text{PCC}) = 2.1 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PCCC}) = 1.4 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 171.73 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.4 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 164.24 (s, NC), 85.00 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$](**20a''**), 83.40 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$](**20a'''**), 81.72 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$](**20a'**), 80.09 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$](**20a**), 54.63 (s, OCH_3)(**20a''**), 54.64 (s, OCH_3)(**20a'**), 54.45 (s, OCH_3)(**20a'**), 54.38 (s, OCH_3)(**20a''**), 54.44 (s, OCH_3)(**20a**), 54.26 (s, OCH_3)(**20a**), 54.15 (s, OCH_3)(**20a'''**), 53.94 (s, OCH_3)(**20a'''**), 49.56 [dd, $^1J(\text{PC}) = 14.7 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCC}) = 13.2 \text{ Hz}$, CH](**20a'**), 47.84 [dd, $^1J(\text{PC}) = 13.3 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCC}) = 10.9 \text{ Hz}$, CH](**20a**), 45.75 [dd, $^1J(\text{PC}) = 16.9 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCC}) = 13.8 \text{ Hz}$, CH](**20a'**), 42.92 [dd, $^1J(\text{PC}) = 12.4 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCC}) = 10.4 \text{ Hz}$, CH](**20a**), 42.26 (s, br, CH_2)(**20a'**), 42.10 (s, br, CH_2)(**20a**), 38.39 [dd, $^1J(\text{PC}) = 17.6 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PFePC}) = 6.5 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$](**20a**), 37.06 [dd, $^1J(\text{PC}) = 20.0 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PFePC}) = 4.5 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$](**20a**), 36.42 [dd, $^1J(\text{PC}) = 20.0 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PFePC}) = 3.5 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$](**20a'**), 35.53 [dd, $^1J(\text{PC}) = 24.1 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PFePC}) = 1.4 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$](**20a**), 29.87 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.1 \text{ Hz}$, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$](**20a**), 29.84 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.1 \text{ Hz}$, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$](**20a**), 29.69 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.5 \text{ Hz}$, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$](**20a''**), 29.54 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.1 \text{ Hz}$, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$](**20a'**), 29.44 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.8 \text{ Hz}$, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$](**20a''**), 28.90

[d, $^2J(\text{PCC}) = 3.8 \text{ Hz}$, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}(\mathbf{20a}')$, 16.83 (s, $\text{CH}_3(\mathbf{20a})$, 16.35 (s, $\text{CH}_3(\mathbf{20a}''')$, 16.24 (s, $\text{CH}_3(\mathbf{20a}'')$, 16.11 ppm (s, $\text{CH}_3(\mathbf{20a}'')$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = 113.09$ [d, $^2J(\text{PFeP}) = 29.2 \text{ Hz}(\mathbf{20a})$, 111.25 [d, $^2J(\text{PFeP}) = 42.5 \text{ Hz}(\mathbf{20a}')$, 108.20 [d, $^2J(\text{PFeP}) = 29.2 \text{ Hz}(\mathbf{20a})$, 107.77 [d, $^2J(\text{PFeP}) = 42.5 \text{ Hz}(\mathbf{20a}')$, 105.39 [d, $^2J(\text{PFeP}) = 47.4 \text{ Hz}(\mathbf{20a}''')$, 102.83 (s)($\mathbf{20a}''''$), 100.84 ppm [d, $^2J(\text{PFeP}) = 47.4 \text{ Hz}(\mathbf{20a}''')$).

34. $[\text{C}_5\text{H}_5(t\text{-BuNC})\text{Fe-P(H)(t-Bu)CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{P(H)(t-Bu)}]\text{BF}_4$ ($\mathbf{20b}$, $\mathbf{20b}'$, $\mathbf{20b}''$)

Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der C_5H_5 -Signale): 52:25:23; es sind nur eindeutig zuordenbare Signale aufgeführt

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 6.20$ [dd, $^1J(\text{PH}) = 369.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCPH}) = 7.1 \text{ Hz}$, 1 H, HP]($\mathbf{20b}'$), 5.86 [ddd, $^1J(\text{PH}) = 360.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCPH}) = 4.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PFePH}) = 4.5 \text{ Hz}$, 1 H, HP]($\mathbf{20b}'$), 4.79 [t, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.1 \text{ Hz}$, 5 H, $\text{H}_5\text{C}_5(\mathbf{20b})$, 4.78 [t, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.6 \text{ Hz}$, 5 H, H_5C_5], 4.71 [dd, $^3J(\text{PFeCH}) = 2.2 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.7 \text{ Hz}$, 5 H, H_5C_5], 4.68 [dd, $^1J(\text{PH}) = 348.3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCPH}) = 6.2 \text{ Hz}$, 1 H, HP]($\mathbf{20b}$), 4.52 [dd, $^1J(\text{PH}) = 348.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCPH}) = 3.8 \text{ Hz}$, 1 H, HP]($\mathbf{20b}$), 4.25 - 3.75 (m, 2 H, HC), 3.74 (s, 3 H, $\text{OCH}_3(\mathbf{20b})$, 3.72 (s, 3 H, OCH_3), 3.71 (s, 3 H, OCH_3), 3.68 (s, 3 H, OCH_3), 3.66 (s, 3 H, $\text{OCH}_3(\mathbf{20b})$, 3.66 (s, 3 H, OCH_3), 1.44 [d, $^3J(\text{PCCH}) = 16.5 \text{ Hz}$, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CP}(\mathbf{20b})$, 1.43 [d, $^3J(\text{PCCH}) = 12.0 \text{ Hz}$, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CP}(\mathbf{20b})$, 1.42 [s, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CN}$], 1.41 [d, $^3J(\text{PCCH}) = 16.0 \text{ Hz}$, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CP}$], 1.39 [s, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CN}$] ($\mathbf{20b}$), 1.38 [s, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CN}$], 1.33 [d, $^3J(\text{PCCH}) = 15.9 \text{ Hz}$, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CP}$], 1.26 [d, $^3J(\text{PCCH}) = 16.1 \text{ Hz}$, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CP}$], 1.21 ppm [d, $^3J(\text{PCCH}) = 15.6 \text{ Hz}$, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CP}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 171.66$ [dd, $^2J(\text{PCC}) = 2.2 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PCCC}) = 0.9 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 171.05 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 2.1 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 161.85 (s, NC), 81.20 (s, $2\times\text{C}_5\text{H}_5$), 79.59 (s, C_5H_5), 59.62 [s, br, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 59.38 [s, br, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 59.29 [s, br, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3(\mathbf{20b})$, 54.02 (s, OCH_3), 53.77 (s, OCH_3), 53.75 (s, OCH_3), 53.72 (s, $\text{OCH}_3(\mathbf{20b})$, 53.65 (s, $\text{OCH}_3(\mathbf{20b})$, 53.32 (s, OCH_3), 49.22 [dd, $^1J(\text{PC}) = 14.7 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCC}) = 12.9 \text{ Hz}$, CH], 47.28 [dd, $^1J(\text{PC}) = 13.4 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCC}) = 11.0 \text{ Hz}$, CH]($\mathbf{20b}$), 46,14 [dd, $^1J(\text{PC}) = 13.6 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCC}) = 8.8 \text{ Hz}$, CH], 45.44 [dd, $^1J(\text{PC}) = 16.4 \text{ Hz}$,

$^2J(\text{PCC}) = 14.0 \text{ Hz, CH}]$, 43.10 [dd, $^1J(\text{PC}) = 17.9 \text{ Hz, } ^2J(\text{PCC}) = 15.5 \text{ Hz, CH}]$, 42.38 [dd, $^1J(\text{PC}) = 11.9 \text{ Hz, } ^2J(\text{PCC}) = 10.5 \text{ Hz, CH}]$ (**20b**), 37.90 [dd, $^1J(\text{PC}) = 20.9 \text{ Hz, } ^3J(\text{PFePC}) = 6.6 \text{ Hz, } \underline{\text{PC}}(\text{CH}_3)_3$](**20b**), 36.52 [dd, $^1J(\text{PC}) = 20.1 \text{ Hz, } ^3J(\text{PFePC}) = 4.3 \text{ Hz, } \underline{\text{PC}}(\text{CH}_3)_3$](**20b**), 36.51 [dd, $^1J(\text{PC}) = 19.6 \text{ Hz, } ^3J(\text{PFePC}) = 4.8 \text{ Hz, } \underline{\text{PC}}(\text{CH}_3)_3$], 35.78 [dd, $^1J(\text{PC}) = 19.5 \text{ Hz, } ^3J(\text{PFePC}) = 4.3 \text{ Hz, } \underline{\text{PC}}(\text{CH}_3)_3$], 34.91 [d, $^1J(\text{PC}) = 19.5 \text{ Hz, } \underline{\text{PC}}(\text{CH}_3)_3$], 33.62 [d, $^1J(\text{PC}) = 24.8 \text{ Hz, } \underline{\text{PC}}(\text{CH}_3)_3$], 30.93 [s, $\underline{\text{NC}}(\text{CH}_3)_3$](**20b**), 30.73 [s, $\underline{\text{NC}}(\text{CH}_3)_3$], 30.64 [s, $\underline{\text{NC}}(\text{CH}_3)_3$], 29.24 [d, $^2J(\text{PCC}) = 1.7 \text{ Hz, } (\underline{\text{CH}}_3)_3\text{CP}]$ (**20b**), 29.24 [d, $^2J(\text{PCC}) = 1.7 \text{ Hz, } (\underline{\text{CH}}_3)_3\text{CP}]$ (**20b**), 29.18 [d, $^2J(\text{PCC}) = 1.1 \text{ Hz, } (\underline{\text{CH}}_3)_3\text{CP}]$ (**20b**), 29.10 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.1 \text{ Hz, } (\underline{\text{CH}}_3)_3\text{CP}]$, 29.04 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.1 \text{ Hz, } (\underline{\text{CH}}_3)_3\text{CP}]$, 28.92 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.1 \text{ Hz, } (\underline{\text{CH}}_3)_3\text{CP}]$, 28.23 ppm [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.8 \text{ Hz, } (\underline{\text{CH}}_3)_3\text{CP}]$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = 114.62$ [d, $^2J(\text{PFeP}) = 29.3 \text{ Hz}]$ (**20b**), 110.81 [d, $^2J(\text{PFeP}) = 45.0 \text{ Hz}]$ (**20b'**), 108.83 [d, $^2J(\text{PFeP}) = 29.3 \text{ Hz}]$ (**20b**), 107.69 [d, $^2J(\text{PFeP}) = 45.0 \text{ Hz}]$ (**20b'**), 105.53 [d, $^2J(\text{PFeP}) = 47.4 \text{ Hz}]$ (**20b''**), 100.94 ppm [d, $^2J(\text{PFeP}) = 47.4 \text{ Hz}]$ (**20b''**).

35. $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{EtNC})\text{Fe-P(H)}(\text{Mes})\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{P(H)}(\text{Mes})]\text{BF}_4$ (**20c**, **20c'**, **20c''**)

Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der C_5H_5 -Signale): 68:17:15; es sind nur eindeutig zuordenbare Signale aufgeführt

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 7.07$ (s, 4 H, *m*-H), 6.99 [ddd, $^1J(\text{PH}) = 394.1 \text{ Hz, } ^3J(\text{HCPH}) = 7.1 \text{ Hz, } ^3J(\text{PFePH}) = 3.5 \text{ Hz, } 1 \text{ H, HP}]$, 5.82 [ddd, $^1J(\text{PH}) = 366.8 \text{ Hz, } ^3J(\text{HCPH}) = 10.4 \text{ Hz, } ^3J(\text{PFePH}) = 4.6 \text{ Hz, } 1 \text{ H, HP}]$, 4.44 [t, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.7 \text{ Hz, } 5 \text{ H, H}_5\text{C}_5$](**20c'**), 4.33 [t, $^3J(\text{PFeCH}) = 2.2 \text{ Hz, } 5 \text{ H, H}_5\text{C}_5$](**20c''**), 4.25 [t, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.7 \text{ Hz, } 5 \text{ H, H}_5\text{C}_5$](**20c**), 3.90 - 3.60 (m, 2 H, NCH_2), 3.60 - 3.40 (m, 2 H, HC), 3.41 (s, 3 H, H_3CO), 3.18 (s, 3 H, H_3CO), 2.70 (s, 3 H, *Ar*- CH_3), 2.54 (s, 3 H, *Ar*- CH_3), 2.39 (s, 3 H, *Ar*- CH_3), 2.33 (s, 6 H, *Ar*- CH_3), 2.29 (s, 3 H, *Ar*- CH_3), 1.41 ppm [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.1 \text{ Hz, } 3 \text{ H, } \underline{\text{H}}_3\text{CH}_2\text{C}]$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 171.81$ [dd, $^2J(\text{PCC}) = 21.2 \text{ Hz, } ^3J(\text{PCCC}) = 7.4 \text{ Hz, } \underline{\text{CO}}_2\text{Me}]$, 170.01 [dd, $^2J(\text{PCC}) = 23.6 \text{ Hz, } ^3J(\text{PCCC}) = 5.7 \text{ Hz, } \underline{\text{CO}}_2\text{Me}]$, 162.83 (s, br, C=N), 142.95 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4 \text{ Hz, } p\text{-C}]$, 142.79 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4 \text{ Hz, } p\text{-C}]$.

p-C], 142.29 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.0$ Hz, *o*-C], 141.89 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.9$ Hz, *o*-C], 141.32 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.6$ Hz, *o*-C], 131.61 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.6$ Hz, *m*-C], 131.22 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.6$ Hz, *m*-C], 131.12 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.5$ Hz, *m*-C], 125.17 [d, $^1J(\text{PC}) = 38.9$ Hz, *i*-C], 124.07 [dd, $^1J(\text{PC}) = 39.6$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 3.5$ Hz, *i*-C], 82.80 [t, $^2J(\text{PFeC}) = 1.1$ Hz, C₅H₅], 53.41 (s, OCH₃), 53.07 (s, OCH₃), 47.43 [dd, $^1J(\text{PC}) = 19.1$ Hz, $^2J(\text{PCC}) = 18.5$ Hz, CH], 47.12 [dd, $^1J(\text{PC}) = 22.8$ Hz, $^2J(\text{PCC}) = 16.5$ Hz, CH], 41.95 (s, NCH₂), 23.63 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 5.9$ Hz, *o*-CH₃], 22.96 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.0$ Hz, *o*-CH₃], 22.36 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.0$ Hz, *o*-CH₃], 21.14 [d, $^5J(\text{PCCCCC}) = 5.9$ Hz, *o*-CH₃], 21.09 [d, $^5J(\text{PCCCCC}) = 5.9$ Hz, *o*-CH₃], 15.62 ppm (s, CH₃CH₂).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 58.60$ [d, $^2J(\text{PFeP}) = 47.4$ Hz] (**20c**), 53.27 [d, $^2J(\text{PFeP}) = 48.6$ Hz] (**20c'**), 51.19 [d, $^2J(\text{PFeP}) = 40.1$ Hz] (**20c''**), 48.40 [d, $^2J(\text{PFeP}) = 47.4$ Hz] (**20f**), 44.09 [d, $^2J(\text{PFeP}) = 48.6$ Hz] (**20c'**), 29.33 ppm [d, $^2J(\text{PFeP}) = 40.1$ Hz] (**20c''**).

36. {C₅H₅(OC)₂Fe{P(H)(Ph)[C(CH₃)(H)OH]}BF₄ (**22a**, **22a'**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der P-H-Protonen): 56:44.

22a: $\delta = 7.70 - 7.50$ (m, 5 H, C₆H₅), 6.21 [dd, $^1J(\text{PH}) = 385.8$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 1.5$ Hz, 1 H, HP], 5.35 [d, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.7$ Hz, 5 H, H₅C₅], 4.63 - 4.53 (m, 1 H, HC), 4.27 - 4.19 (m, 1 H, HO), 1.37 ppm [dd, $^3J(\text{PCCH}) = 19.2$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 6.8$ Hz, 3 H, H₃C]. - **22a'**: $\delta = 7.70 - 7.50$ (m, 5 H, C₆H₅), 6.07 [dd, $^1J(\text{PH}) = 386.1$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 5.5$ Hz, 1 H, HP], 5.36 [d, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.8$ Hz, 5 H, H₅C₅], 4.63 - 4.53 (m, 1 H, HC), 4.27 - 4.19 (m, 1 H, HO), 1.31 ppm [dd, $^3J(\text{PCCH}) = 18.7$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 6.6$ Hz, 3 H, H₃C].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): **22a**: $\delta = 209.85$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 24.3$ Hz, CO], 209.73 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.7$ Hz, CO], 133.23 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.6$ Hz, *o*-C], 132.96 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.7$ Hz, *p*-C], 130.40 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.7$ Hz, *m*-C], 127.24 [d, $^1J(\text{PC}) = 48.3$ Hz, *i*-C], 88.24 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7$ Hz, C₅H₅], 69.04 [d, $^1J(\text{PC}) = 21.4$ Hz, C(H)(OH)(CH₃)], 21.55 ppm [d, $^2J(\text{PCC}) = 2.6$ Hz, CH₃]. - **22a'**: $\delta = 209.83$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.2$ Hz, CO], 209.72 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.4$ Hz, CO], 133.79 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.6$ Hz, *o*-C], 133.00 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.4$ Hz, *p*-C], 130.23 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.3$ Hz, *m*-C],], 128.74 [d, $^1J(\text{PC}) = 48.2$ Hz, *i*-C], 88.22 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7$ Hz, C₅H₅],], 68.49

[d, $^1J(\text{PC}) = 22.4 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}(\text{H})(\text{OH})(\text{CH}_3)$], 21.52 ppm [d, $^2J(\text{PCC}) = 1.7 \text{ Hz}$, CH_3].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): **22a**: $\delta = 46.10 \text{ ppm}$ (s). - **22a'**: $\delta = 42.08 \text{ ppm}$ (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{OH}) = 3600 - 3350 \text{ (vs)}$, $\nu(\text{PH}) = 2358 \text{ (w)}$, $\nu(\text{CO}) = 2058 \text{ (vs)}$, 2014 (vs) cm^{-1} .

37. $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{P(\text{H})(\text{Ph})[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{OH}]\}\}\text{BF}_4$ (**22b**, **22b'**)

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der P-H-Protonen): 55:45.

22b: $\delta = 7.60 - 7.40 \text{ (m, 5 H, C}_6\text{H}_5)$, 5.52 [dd, $^1J(\text{PH}) = 370.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCPH}) = 4.2 \text{ Hz}$, 1 H, HP], 4.50 - 4.30 (m, 1 H, CH), 4.11 [t, $^3J(\text{HCOH}) \approx ^3J(\text{PCOH}) = 7.3 \text{ Hz}$, 1 H, OH], 1.72 [s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 1.28 ppm [dd, $^3J(\text{PCCH}) = 16.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 6.7 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3]. - **22b'**: $\delta = 7.60 - 7.40 \text{ (m, 5 H, C}_6\text{H}_5)$, 5.62 [d, $^1J(\text{PH}) = 367.7 \text{ Hz}$, 1 H, HP], 4.50 - 4.30 (m, 1 H, CH), 3.99 [dd, $^3J(\text{PCOH}) = 12.1 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCOH}) = 5.9 \text{ Hz}$, 1 H, OH], 1.72 [s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 1.19 ppm [dd, $^3J(\text{PCCH}) = 15.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 6.5 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): **22b**: $\delta = 212.32$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.7 \text{ Hz}$, CO], 212.11 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.4 \text{ Hz}$, CO], 134.79 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.3 \text{ Hz}$, $\sigma\text{-C}$], 132.96 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.8 \text{ Hz}$, $p\text{-C}$], 130.26 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.0 \text{ Hz}$, $m\text{-C}$], 126.48 [d, $^1J(\text{PC}) = 45.5 \text{ Hz}$, $i\text{-C}$], 100.67 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 68.13 [d, $^1J(\text{PC}) = 45.8 \text{ Hz}$, CH], 21.79 (s, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 9.40 ppm [s, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$]. - **22b'**: $\delta = 213.21$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 22.0 \text{ Hz}$, CO], 212.97 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.4 \text{ Hz}$, CO], 134.36 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.2 \text{ Hz}$, $\sigma\text{-C}$], 132.93 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 3.1 \text{ Hz}$, $p\text{-C}$], 130.10 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.0 \text{ Hz}$, $m\text{-C}$], 125.27 [d, $^1J(\text{PC}) = 43.8 \text{ Hz}$, $i\text{-C}$], 100.38 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 69.30 [d, $^1J(\text{PC}) = 40.0 \text{ Hz}$, CH], 20.82 [d, $^2J(\text{PCC}) = 2.8 \text{ Hz}$, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$], 9.40 ppm [s, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): **22b**: $\delta = 55.62 \text{ ppm}$ (s); - **22b'**: $\delta = 61.32 \text{ ppm}$ (s).

IR (CH_3CN): $\nu(\text{OH}) = 3600 - 3450 \text{ (w)}$; $\nu(\text{PH}) = 2314 \text{ (w)}$; $\nu(\text{CO}) = 2040 \text{ (vs)}$, 1990 (vs) cm^{-1} .

38. $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(CH_3)_2OH]\}\}BF_4$ (**22c**)

1H -NMR ($[D_6]$ -Aceton, 300.4 MHz): $\delta = 7.79 - 7.72$ (m, 2 H, *m*-H), 7.64 - 7.51 (m, 3 H, *o,p*-C), 6.37 [d, $^1J(PH) = 383.9$ Hz, 1 H, HP], 5.63 [d, $^3J(PFeCH) = 1.7$ Hz, 5 H, H_5C_5], 5.29 [d, $^3J(PCOH) = 9.2$ Hz, 1 H, HO], 1.54 [d, $^3J(PCCH) = 15.4$ Hz, 3 H, H_3C], 1.44 ppm [d, $^3J(PCCH) = 14.8$ Hz, 3 H, H_3C].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($[D_6]$ -Aceton, 75.45 MHz): $\delta = 210.43$ [d, $^2J(PFeC) = 22.7$ Hz, CO], 210.33 [d, $^2J(PFeC) = 22.3$ Hz, CO], 133.60 [d, $^2J(PCC) = 8.2$ Hz, *o*-C], 132.83 [d, $^4J(PCCCC) = 2.8$ Hz, *p*-C], 130.44 [d, $^1J(PC) = 44.1$ Hz, *i*-C], 130.28 [d, $^3J(PCCC) = 10.0$ Hz, *m*-C], 88.52 [d, $^2J(PFeC) = 0.7$ Hz, C_5H_5], 74.49 [d, $^1J(PC) = 40.7$ Hz, $\underline{P}COH$], 29.79 [d, $^2J(PCC) = 11.0$ Hz, CH_3], 28.24 ppm [d, $^2J(PCC) = 10.0$ Hz, CH_3].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($[D_6]$ -Aceton, 121.5 MHz): $\delta = 55.50$ ppm (s).

IR(Aceton): $\nu(OH) = 3600 - 3300$ (vs), $\nu(PH) = 2357$ (w), $\nu(CO) = 2060$ (vs), 2016 (vs) cm^{-1} .

39. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(CH_3)_2OH]\}\}BF_4$ (**22d**)

1H -NMR ($[D_6]$ -Aceton, 300.4 MHz): $\delta = 7.84 - 7.64$ (m, 5 H, C_6H_5), 5.79 [d, $^1J(PH) = 368.9$ Hz, 1 H, HP], 5.03 [d, $^3J(PCOH) = 7.1$ Hz, 1 H, OH], 1.81 [d, $^4J(PFeCCH) = 0.7$ Hz, 15 H, $C_5(CH_3)_5$], 1.51 [d, $^3J(PCCH) = 13.4$ Hz, 3 H, CH_3], 1.35 ppm [d, $^3J(PCCH) = 14.8$ Hz, 3 H, CH_3].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($[D_6]$ -Aceton, 75.45 MHz): $\delta = 214.09$ [d, $^2J(PFeC) = 21.7$ Hz, CO], 212.63 [d, $^2J(PFeC) = 20.0$ Hz, CO], 134.40 [d, $^2J(PCC) = 8.2$ Hz, *o*-C], 132.82 [d, $^4J(PCCCC) = 2.4$ Hz, *p*-C], 130.17 [d, $^3J(PCCC) = 9.6$ Hz, *m*-C], 128.68 [d, $^1J(PC) = 38.6$ Hz, *i*-C], 100.44 [s, $\underline{C}_5(CH_3)_5$], 73.39 [d, $^1J(PC) = 41.0$ Hz, $\underline{C}(CH_3)_2OH$], 29.99 [d, $^2J(PCC) = 8.3$ Hz, CH_3], 27.23 [d, $^2J(PCC) = 11.4$ Hz, CH_3], 9.17 ppm [s, $\underline{C}_5(CH_3)_5$].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($[D_6]$ -Aceton, 121.5 MHz): $\delta = 73.39$ ppm (s).

IR (Aceton): $\nu(OH) = 3600 - 3450$ (w); $\nu(PH) = 2310$ (w) ; $\nu(CO) = 2038$ (vs), 1995 (vs) cm^{-1} .

40. $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)(OH)CH_2Ph]\}\}BF_4$ (**22e, 22e'**)

1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der C_5H_5 -Signale): 52:48.*

22e, 22e': $\delta = 7.74 - 7.14$ (m, 20 H, H_5C_6), 6.28 [d, $^1J(\text{PH}) = 385.3$ Hz, 1 H, HP (**22e**)], 6.17 [dd, $^1J(\text{PH}) = 384.0$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 5.9$ Hz, 1 H, HP (**22e'**)], 5.37 [d, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.7$ Hz, 5 H, H_5C_5], 5.36 [d, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.8$ Hz, 5 H, H_5C_5], 4.70 - 4.61 [m, 1 H, HC (**22e**)], 4.60 - 4.52 [m, 1 H, HC (**22e'**)], 4.28 [dd, $^3J(\text{PCOH}) = 7.2$ Hz, $^3J(\text{HCOH}) = 2.0$ Hz, 1 H, HO (**22e**)], 4.25 [dd, $^3J(\text{PCOH}) = 7.4$ Hz, $^3J(\text{HCOH}) = 2.8$ Hz, 1 H, HO (**22e'**)], 3.02 - 2.63 ppm (m, 4 H, H_2C).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): **22e, 22e'**: $\delta = 209.92$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 24.1$ Hz, CO], 209.83 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.5$ Hz, CO], 209.74 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.8$ Hz, CO], 209.73 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.5$ Hz, CO], 138.14 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.5$ Hz, C-1], 137.99 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.0$ Hz, C-1], 133.88 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.2$ Hz, o-C], 133.19 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 3.1$ Hz, p-C], 133.16 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.6$ Hz, o-C], 133.10 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.8$ Hz, p-C], 130.62 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.3$ Hz, m-C], 130.43 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.3$ Hz, m-C], 130.32 (s, C-2), 130.22 (s, C-2), 129.38 (s, C-3), 129.34 (s, C-3), 129.15 [d, $^1J(\text{PC}) = 47.9$ Hz, i-C], 127.78 (s, 2x C-4), 127.34 [d, $^1J(\text{PC}) = 48.2$ Hz, i-C], 88.35 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7$ Hz, C_5H_5], 88.32 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7$ Hz, C_5H_5], 73.62 [d, $^1J(\text{PC}) = 16.1$ Hz, CH], 73.08 [d, $^1J(\text{PC}) = 15.2$ Hz, CH], 42.18 [s, $^2J(\text{PCC}) = 2.1$ Hz, CH_2], 41.85 ppm [s, $^2J(\text{PCC}) = 4.8$ Hz, CH_2].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): **22e**: $\delta = 41.30$ ppm (s). - **22e'**: $\delta = 37.42$ ppm (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{OH}) = 3600 - 3300$ (m); $\nu(\text{PH}) = 2320$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2059$ (vs), 2016 (vs) cm^{-1} .

* aufgrund des nahezu gleichen Diastereomerenverhältnisses, sind die einzelnen Signale nicht eindeutig den jeweiligen Diastereomeren zuordenbar, eindeutig zugeordnete Signale sind in Klammern angegeben.

41. $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(Ph)(H)OH]\}\}BF_4$ (**22f, 22f'**)

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der C_5H_5 Signale): 52:48.

22f: $\delta = 7.68 - 7.12$ (m, 10 H, C_6H_5), 6.31 [dd, $^1J(\text{PH}) = 389.5$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 1.8$ Hz, 1 H, HP], 5.70 - 5.63 (m, 1 H, HC), 5.32 [d, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.6$ Hz, 5 H, H_5C_5], 4.82 ppm [dd, $^3J(\text{HOCH}) = 5.1$ Hz, $^3J(\text{PCOH}) = 1.8$ Hz, 1 H, HO]. - **22f'**: $\delta = 7.68 - 7.12$

(m, 10 H, C₆H₅), 6.25 [dd, ¹J(PH) = 386.7 Hz, ³J(HCPH) = 4.5 Hz, 1 H, HP], 5.70 - 5.63 (m, 1 H, HC), 5.23 [d, ³J(PFeCH) = 1.4 Hz, 5 H, H₅C₅], 4.83 ppm [dd, ³J(HOCH) = 5.3 Hz, ³J(PCOH) = 4.5 Hz 1 H, HC].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): **22f**: δ = 209.70 [d, ²J(PFeC) = 23.5 Hz, CO], 209.40 [d, ²J(PFeC) = 23.1 Hz, CO], 139.61 (s, C-1), 133.97 [d, ²J(PCC) = 8.3 Hz, o-C], 133.07 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.8 Hz, p-C], 130.26 [d, ³J(PCCC) = 10.3 Hz, m-C], 129.72 [d, ⁵J(PCCCC) = 3.5 Hz, C-4], 129.65 [d, ³J(PCCC) = 2.8 Hz, C-2], 128.93 [d, ¹J(PC) = 48.2 Hz, i-C], 127.12 [d, ⁴J(PCCCC) = 4.8 Hz, C-3], 88.20 [d, ²J(PFeC) = 0.8 Hz, C₅H₅], 74.77 ppm [d, ¹J(PC) = 41.0 Hz, CH]. - **22f'**: δ = 209.61 [d, ²J(PFeC) = 22.8 Hz, CO], 209.29 [d, ²J(PFeC) = 23.5 Hz, CO], 139.37 [d, ²J(PCC) = 2.0 Hz, C-1], 133.68 [d, ²J(PCC) = 8.6 Hz, o-C], 133.14 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.7 Hz, p-C], 130.05 [d, ³J(PCCC) = 10.3 Hz, m-C], 129.44 [d, ⁵J(PCCCC) = 3.4 Hz, C-4], 129.37 [d, ³J(PCCC) = 2.7 Hz, C-2], 127.26 [d, ¹J(PC) = 48.6 Hz, i-C], 126.94 [d, ⁴J(PCCCC) = 4.1 Hz, C-3], 88.41 [d, ²J(PFeC) = 0.7 Hz, C₅H₅], 74.18 ppm [d, ¹J(PC) = 42.7 Hz, CH].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **22f**: δ = 51.23 ppm (s). - **22f'**: δ = 52.25 ppm (s).

IR (CH₂Cl₂): ν(OH) = 3600 - 3350 (vs), ν(PH) = 2356 (w), ν(CO) = 2060 (vs), 2017 (vs) cm⁻¹.

42. {C₅H₅(OC)₂Fe{P(H)(Ph)[C(Me)(OH)C(H)₂C(O)Me]}BF₄ (**22g**, **22g'**)

³¹P{¹H}-NMR (Acetylaceton, 121.5 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Phosphor-Signale): 55:45.

22g: δ = 54.32 ppm (s). - **22g'**: δ = 53.65 ppm (s).

43. {C₅H₅(OC)₂Fe{P(H)(Ph)[C(Ph)(OH)C(O)Ph]}BF₄ (**22h**, **22h'**)

¹H-NMR ([D₆]-DMSO, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der P-H-Protonen): 65:35.

22h: δ = 7.91 - 7.17 [m, 15 H, (H₅C₆)₃], 6.79 [d, ¹J(PH) = 390.6 Hz, 1 H, HP], 5.44 [d, ³J(PFeCH) = 1.1 Hz, 5 H, H₅C₅], 3.53 ppm (s, br, 1 H, HO). - **22h'**: δ = 7.91 - 7.17

[m, 15 H, (H₅C₆)₃], 6.35 [d, ¹J(PH) = 389.9 Hz, 1 H, HP], 5.45 [d, ³J(PFeCH) = 1.1 Hz, 5 H, H₅C₅], 3.53 ppm (s, br, 1 H, HO).

¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-DMSO, 75.45 MHz): **22h**: δ = 209.75 [d, ²J(PFeC) = 22.0 Hz, CO], 209.28 [d, ²J(PFeC) = 22.0 Hz, CO], 197.55 [d, ²J(PCC) = 8.6 Hz, C=O], 136.85 - 124.23 [m, (C₆H₅)₃], 88.53 [d, ¹J(PC) = 45.8 Hz, C(OH)], 87.78 ppm (s, br, C₅H₅). - **22h'**: δ = 209.74 [d, ²J(PFeC) = 22.7 Hz, CO], 209.27 [d, ²J(PFeC) = 22.8 Hz, CO], 196.84 [d, ²J(PCC) = 7.6 Hz, C=O], 136.85 - 124.23 [m, (C₆H₅)₃], 88.32 [d, ¹J(PC) = 43.1 Hz, C(OH)], 87.63 ppm (s, br, C₅H₅).

³¹P{¹H}-NMR ([D₆]-DMSO, 121.5 MHz): **22h**: δ = 56.47 ppm (s). - **22h'**: δ = 63.62 ppm (s).

44. {C₅H₅(OC)₂Fe{P(H)(Ph)[C(Me)(OH)Ph]}BF₄ (**22i**, **22i'**)

³¹P{¹H}-NMR (Acetophenon, 121.5 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Phosphor-Signale): 67:33.

22i: δ = 64.40 ppm (s). - **22i'**: δ = 56.48 ppm (s).

45. {C₅H₅(OC)₂Fe[P(H)(Ph)C(C₄H₃O)(H)OH]}BF₄ (**22j**, **22j'**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der C₅H₅-Signale): 55:45.

22j: δ = 7.62 - 7.49 (m, 6 H, C₆H₅, H-3), 6.47 [dd, ¹J(PH) = 393.4 Hz, ³J(HCPH) = 4.4 Hz, 1 H, HP], 6.41 - 6.32 (m, 2 H, H-4, H-5), 5.65 - 5.62 (m, 1 H, HC), 5.33 (d, ³J(PFeCH) = 1.8 Hz, 5 H, H₅C₅), 4.92 - 4.86 ppm (m, 1 H, HO). - **22j'**: δ = 7.62 - 7.49 (m, 6 H, C₆H₅, H-3), 6.46 [dd, ¹J(PH) = 392.8 Hz, ³J(HCPH) = 4.7 Hz, 1 H, HP], 6.41 - 6.32 (m, 2 H, H-4, H-5), 5.70 - 5.67 (m, 1 H, HC), 5.31 (d, ³J(PFeCH) = 1.8 Hz, 5 H, H₅C₅), 4.92 - 4.86 ppm (m, 1 H, HO).

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): **22j**: δ = 209.04 [d, ²J(PFeC) = 23.1 Hz, CO], 208.95 [d, ²J(PFeC) = 23.4 Hz, CO], 150.96 [d, ²J(PCC) = 2.1 Hz, C-2], 144.34 [d, ⁴J(PCCOC) = 2.4 Hz, C-5], 133.46 [d, ²J(PCC) = 8.8 Hz, o-C], 133.04 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.7 Hz, p-C], 130.07 [d, ³J(PCCC) = 10.7 Hz, m-C], 127.66 [d, ¹J(PC) = 49.3 Hz, i-C], 111.79 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.1 Hz, C-5], 110.79 [d, ³J(PCCC) = 6.3 Hz, C-3], 88.18

[d, $^2J(\text{PFeC}) = 1.1$ Hz, C_5H_5], 68.77 ppm [d, $^1J(\text{PC}) = 41.3$ Hz, CH]. - **22j'**: $\delta = 209.02$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.5$ Hz, CO], 208.95 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.4$ Hz, CO], 150.77 [d, $^2J(\text{PCC}) = 2.0$ Hz, C-2], 144.42 [d, $^4J(\text{PCCOC}) = 2.7$ Hz, C-5], 133.66 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.0$ Hz, *o*-C], 132.98 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.8$ Hz, *p*-C], 130.04 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.3$ Hz, *m*-C], 127.57 [d, $^1J(\text{PC}) = 49.0$ Hz, *i*-C], 111.86 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.7$ Hz, C-4], 110.74 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.2$ Hz, C-3], 88.17 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7$ Hz, C_5H_5], 68.49 ppm [d, $^1J(\text{PC}) = 43.6$ Hz, CH].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): **22j**: $\delta = 44.58$ ppm (s). - **22j'**: $\delta = 45.66$ ppm (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{OH}) = 3650 - 3300$ (m); $\nu(\text{PH}) = 2316$; $\nu(\text{CO}) = 2060$ (vs), 2017 (vs) cm^{-1} .

46. $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[P(\text{H})(\text{Ph})(2\text{-OH-cyc})]\}\text{BF}_4$ (**24a**, **24a'**)

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der C_5H_5 Signale): 54:46.

24a: $\delta = 7.74 - 7.40$ (m, 5 H, H_5C_6), 6.19 [d, $^1J(\text{PH}) = 388.6$ Hz, 1 H, HP], 5.35 [d, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.8$ Hz, 5 H, H_5C_5], 5.23 (s, 1 H, HO), 3.60 - 3.49 [m, 1 H, $\underline{\text{H}}\text{C}(\text{OH})$], 3.27 - 3.10 [m, 1 H, HC(P)], 1.75 - 1.10 ppm [m, 8 H, $(\text{H}_2\text{C})_4$]. - **24a'**: $\delta = 7.74 - 7.40$ (m, 5 H, H_5C_6), 6.63 [dd, $^1J(\text{PH}) = 402.7$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 2.3$ Hz, 1 H, HP], 5.33 [d, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.8$ Hz, 5 H, H_5C_5], 5.22 (s, 1 H, HO), 3.60 - 3.49 [m, 1 H, $\underline{\text{H}}\text{C}(\text{OH})$], 3.27 - 3.10 [m, 1 H, HC(P)], 1.75 - 1.10 ppm [m, 8 H, $(\text{H}_2\text{C})_4$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): **24a**: $\delta = 210.80$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 24.1$ Hz, CO], 210.30 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.8$ Hz, CO], 134.09 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.3$ Hz, *o*-C], 133.03 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.8$ Hz, *p*-C], 130.26 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.7$ Hz, *m*-C], 128.00 [d, $^1J(\text{PC}) = 49.3$ Hz, *i*-C], 88.60 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7$ Hz, C_5H_5], 71.27 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.1$ Hz, C-2], 47.03 [d, $^1J(\text{PC}) = 28.2$ Hz, C-1], 36.95 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.7$ Hz, C-3], 30.91 [d, $^2J(\text{PCC}) = 5.9$ Hz, C-6], 26.28 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.2$ Hz, C-5], 24.86 ppm [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.4$ Hz, C-4]. - **24a'**: $\delta = 210.76$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 24.8$ Hz, CO], 210.51 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.8$ Hz, CO], 134.21 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.0$ Hz, *o*-C], 132.96 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.8$ Hz, *p*-C], 130.31 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.3$ Hz, *m*-C], 128.13 [d, $^1J(\text{PC}) = 50.7$ Hz, *i*-C], 88.72 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7$ Hz, C_5H_5], 71.41 [d, $^2J(\text{PCC}) = 6.9$ Hz, C-2],

46.44 [d, $^1J(\text{PC}) = 29.7$ Hz, C-1], 36.92 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.2$ Hz, C-3], 28.23 [d, $^2J(\text{PCC}) = 1.7$ Hz, C-6], 26.45 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 3.8$ Hz, C-5], 24.98 ppm [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.4$ Hz, C-4].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): **24a**: $\delta = 27.46$ ppm (s). – **24a'**: $\delta = 35.40$ ppm (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{OH}) = 3600 - 3400$ (vs), $\nu(\text{PH}) = 2356$ (w), $\nu(\text{CO}) = 2056$ (vs), 2013 (vs) cm^{-1} .

47. $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[P(\text{H})(\text{Ph})(2\text{-OH-cyc})]\}\text{BF}_4$ (**24b**, **24b'**)

^1H -NMR* (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der P-H-Signale): 53:47.

$\delta = 7.90 - 7.25$ (m, 10 H, C_6H_5), 6.18 [d, $^1J(\text{PH}) = 386.5$ Hz, 1 H, HP (**24b'**)], 5.43 [d, $^1J(\text{PH}) = 365.2$ Hz, 1 H, HP (**24b'**)], 3.57 (s, 2 H, OH), 3.30 - 2.96 [m, 4 H, HC(OH), HC(P)], 2.20 - 1.00 (m, 20 H, C_6H_{10}). 1.76 [s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ (**24b'**)], 1.72 ppm [s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ (**24b**)].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 213.90$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.7$ Hz, CO], 213.62 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.1$ Hz, CO], 212.87 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.1$ Hz, CO], 212.74 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.7$ Hz, CO], 134.93 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.6$ Hz, 2xo-C], 132.73 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C (**24b'**)], 132.65 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.8$ Hz, *p*-C (**24b**)], 129.85 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.3$ Hz, *m*-C (**24b'**)], 129.84 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.7$ Hz, *m*-C (**24b**)], 125.44 [d, $^1J(\text{PC}) = 43.4$ Hz, *i*-C], 125.40 [d, $^1J(\text{PC}) = 47.2$ Hz, *i*-C], 100.58 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 99.69 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 70.60 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.8$ Hz, C-2 (**24b**)], 70.57 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.5$ Hz, C-2 (**24b'**)], 46.60 [d, $^1J(\text{PC}) = 29.7$ Hz, C-1 (**24b'**)], 45.60 [d, $^1J(\text{PC}) = 31.4$ Hz, C-1 (**24b**)], 36.88 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.7$ Hz, C-3 (**24b**)], 36.53 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.5$ Hz, C-3 (**24b'**)], 31.99 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.5$ Hz, C-6], 27.04 (s, C-6), 26.32 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.9$ Hz, C-5], 26.16 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.8$ Hz, C-5], 24.83 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.4$ Hz, C-4], 24.62 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.1$ Hz, C-4], 9.23 [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.0$ Hz, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$ (**24b'**)], 9.15 ppm [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.1$ Hz, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$ (**20b**)].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): **24b**: $\delta = 52.39$ ppm (s). – **24b'**: $\delta = 37.64$ ppm (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{OH}) = 3570 - 3250$ (w); $\nu(\text{PH}) = 2339$ (w) ; $\nu(\text{CO}) = 2035$ (vs), 1988

(vs) cm^{-1} .

* aufgrund des nahezu gleichen Diastereomerenverhältnisses, sind die einzelnen Signale nicht eindeutig den jeweiligen Diastereomeren zuordenbar, eindeutig zugeordnete Signale sind in Klammern angegeben.

48. $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)(p-F-C_6H_4)(2-OH-cyc)]\}BF_4$ (**24c**, **20c'**)

1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der C_5H_5 -Signale): 54:46.

24c: $\delta = 7.79 - 7.50$ (m, 2 H, H-2), 7.34 - 7.13 (m, 2 H, H-3), 6.20 [d, $^1J(PH) = 389.0$ Hz, 1 H, HP], 5.35 [d, $^3J(PFeCH) = 2.0$ Hz, 5 H, H_5C_5], 5.24 - 5.22 (m, 1 H, HO), 3.60 - 3.48 [m, 1 H, HC(OH)], 3.25 - 3.10 [m, 1 H, HC(P)], 2.50 - 1.10 ppm [m, 8 H, $(CH_2)_4$]. - **24c'**: $\delta = 7.79 - 7.50$ (m, 2 H, H-2), 7.34 - 7.13 (m, 2 H, H-3), 6.63 [dd, $^1J(PH) = 391.0$ Hz, $^3J(HCPH) = 2.2$ Hz, 1 H, HP], 5.38 [d, $^3J(PFeCH) = 2.0$ Hz, 5 H, H_5C_5], 5.24 - 5.22 (m, 1 H, HO), 3.60 - 3.48 [m, 1 H, HC(OH)], 3.25 - 3.10 [m, 1 H, HC(P)],), 2.50 - 1.10 ppm [m, 8 H, $(CH_2)_4$].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): **24c**: $\delta = 210.63$ [d, $^2J(PFeC) = 23.8$ Hz, CO], 210.25 [d, $^2J(PFeC) = 23.5$ Hz, CO], 165.82 [dd, $^1J(FC) = 250.9$ Hz, $^4J(PCCCC) = 4.8$ Hz, C-4], 136.83 [d, $^2J(PCC) = 10.6$ Hz, $^3J(FCCC) = 8.7$ Hz, C-2], 123.89 [dd, $^1J(PC) = 50.8$ Hz, $^4J(FCCCC) = 3.6$ Hz, C-1], 117.51 [dd, $^2J(FCC) = 21.7$ Hz, $^3J(PCCC) = 11.4$ Hz, C-3], 88.46 [d, $^2J(PFeC) = 1.1$ Hz, C_5H_5], 71.27 [d, $^2J(PCC) = 4.5$ Hz, C-2_{cyc}], 47.12 [d, $^1J(PC) = 28.9$ Hz, C-1_{cyc}], 36.93 [d, $^3J(PCCC) = 9.7$ Hz, C-3_{cyc}], 30.99 [d, $^2J(PCC) = 6.2$ Hz, C-6_{cyc}], 26.33 [d, $^3J(PCCC) = 13.7$ Hz, C-5_{cyc}], 24.95 ppm [d, $^4J(PCCCC) = 1.7$ Hz, C-4_{cyc}]. - **24c'**: $\delta = 210.6$ [d, $^2J(PFeC) = 23.5$ Hz, CO], 210.45 [d, $^2J(PFeC) = 25.2$ Hz, CO],], 165.82 [dd, $^1J(FC) = 250.9$ Hz, $^4J(PCCCC) = 4.8$ Hz, C-4],], 165.82 [dd, $^1J(FC) = 243.4$ Hz, $^4J(PCCCC) = 2.7$ Hz, C-4], 136.94 [d, $^2J(PCC) = 10.3$ Hz, $^3J(FCCC) = 8.9$ Hz, C-2], 124.23 [dd, $^1J(PC) = 52.4$ Hz, $^4J(FCCCC) = 3.1$ Hz, C-1], 117.47 [dd, $^2J(FCC) = 21.8$ Hz, $^3J(PCCC) = 11.9$ Hz, C-3], 88.77 [d, $^2J(PFeC) = 1.0$ Hz, C_5H_5], 71.43 [d, $^2J(PCC) = 6.9$ Hz, C-2_{cyc}], 46.52 [d, $^1J(PC) = 29.7$ Hz, C-1_{cyc}], 36.90 [d, $^3J(PCCC) = 8.2$ Hz, C-3_{cyc}], 28.20 [d, $^2J(PCC) = 1.7$ Hz, C-6_{cyc}], 26.42 [d, $^3J(PCCC) = 11.3$ Hz, C-5_{cyc}], 24.84 [d, $^4J(PCCCC) = 1.4$ Hz, C-4_{cyc}].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): **24c**: $\delta = 26.95$ ppm (s). - **24c'**: $\delta = 34.93$ ppm (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{OH}) = 3650 - 3400$ (m); $\nu(\text{PH}) = 2358$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2056, 2012$ (vs) cm^{-1} .

49. $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[P(\text{H})(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)(2\text{-OH-cyc})]\}\text{BF}_4$ (**24d**, **24d'**)

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der PH-Signale): 85:15.

24d: $\delta = 7.79 - 7.71$ (m, 2 H, H-2), 7.35 - 7.26 (m, 2 H, H-3), 5.41 [d, $^1J(\text{PH}) = 365.6$ Hz, 1 H, HP], 5.53 [d, $^3J(\text{HCOH}) = 4.0$ Hz, 1 H, HO], 3.32 - 3.27 [m, 1 H, HC(OH)], 3.09 - 2.97 [m, 1 H, HC(P)], 1.70 [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.5$ Hz, 15 H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$], 1.65 - 1.00 ppm [m, 8 H, $(\text{H}_2\text{C})_4$]. - **24d'**: $\delta = 7.74 - 7.64$ (m, 2 H, H-2), 7.35 - 7.26 (m, 2 H, H-3), 6.17 [dd, $^1J(\text{PH}) = 387.3$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 0.8$ Hz, 1 H, HP], 5.53 (m, 1 H, HO), 3.32 - 3.27 [m, 1 H, HC(OH)], 3.09 - 2.97 [m, 1 H, HC(P)], 1.75 [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.7$ Hz, 15 H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$], 1.65 - 1.00 ppm [m, 8 H, $(\text{CH}_2)_4$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): **24d**: $\delta = 213.63$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.1$ Hz, CO], 212.86 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.4$ Hz, CO], 165.75 [dd, $^1J(\text{FC}) = 250.8$ Hz, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.9$ Hz, C-4], 137.53 [dd, $^2J(\text{PCC}) = 10.2$ Hz, $^3J(\text{FCCC}) = 8.8$ Hz, C-2], 121.50 [dd, $^1J(\text{PC}) = 45.5$ Hz, $^4J(\text{FCCCC}) = 3.5$ Hz, C-1], 117.20 [dd, $^2J(\text{FCC}) = 20.5$ Hz, $^3J(\text{PCCC}) = 11.4$ Hz, C-3], 99.88 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 70.70 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.5$ Hz, C-2_{cyc}], 45.80 [d, $^1J(\text{PC}) = 32.1$ Hz, C-1_{cyc}], 36.95 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.7$ Hz, C-3_{cyc}], 27.08 (s, C-6_{cyc}), 26.42 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.2$ Hz, C-5_{cyc}], 24.69 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.0$ Hz, C-4_{cyc}], 9.27 ppm [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.1$ Hz, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$]. - **24d'**: $\delta = 213.92$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.5$ Hz, CO], 212.75 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.4$ Hz, CO], 165.74 [dd, $^1J(\text{FC}) = 250.9$ Hz, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, C-4], 137.58 [dd, $^2J(\text{PCC}) = 10.5$ Hz, $^3J(\text{FCCC}) = 8.8$ Hz, C-2],], 121.61 [dd, $^1J(\text{PC}) = 48.9$ Hz, $^4J(\text{FCCCC}) = 3.5$ Hz, C-1],], 117.20 [dd, $^2J(\text{FCC}) = 21.7$ Hz, $^3J(\text{PCCC}) = 11.0$ Hz, C-3], 100.78 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 70.68 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.5$ Hz, C-2_{cyc}], 46.97 [d, $^1J(\text{PC}) = 30.0$ Hz, C-1_{cyc}], 36.61 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.0$, C-3_{cyc}], 32.07 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.9$ Hz, C-6_{cyc}], 26.26 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 12.4$ Hz, C-5_{cyc}], 24.91 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.4$ Hz, C-4_{cyc}], 9.36 ppm [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.1$ Hz, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): **24d**: $\delta = 51.56$ ppm (s). - **24d'**: $\delta = 37.00$ ppm (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{OH}) = 3600 - 3400$ (m); $\nu(\text{PH}) = 2348$; $\nu(\text{CO}) = 2039$ (vs), 1995 (vs) cm^{-1} .

50. $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[P(\text{H})(\text{Mes})(2\text{-OH-cyc})]\}\text{BF}_4$ (**24e**, **24e'**)

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der C_5H_5 Signale): 52:48

24e: $\delta = 7.05 - 6.89$ (m, 2 H, *m*-H), 6.32 [dd, $^1J(\text{PH}) = 377.1$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 9.7$ Hz, 1 H, HP], 5.34 [d, $^3J(\text{PFeCH}) = 2.0$ Hz, 5 H, H_5C_5], 5.43 (s, 1 H, HO), 3.63 - 3.48 [m, 2 H, $\underline{\text{H}}\text{C}(\text{OH})$, HC(P)], 2.42 (s, 3 H, *o*- CH_3), 2.40 (s, 3 H, *o*- CH_3), 2.28 (s, 3 H, *p*- CH_3), 1.80 - 1.15 ppm [m, 8 H, $(\text{H}_2\text{C})_4$]. - **24e'**: $\delta = 7.05 - 6.89$ (m, 2 H, *m*-H), 6.81 [dd, $^1J(\text{PH}) = 389.6$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 6.4$ Hz, 1 H, HP], 5.42 (s, 1 H, HO), 3.63 - 3.48 [m, 2 H, $\underline{\text{H}}\text{C}(\text{OH})$, HC(P)], 2.50 (s, 3 H, *o*- CH_3), 2.47 (s, 3 H, *o*- CH_3), 2.26 (s, 3 H, *p*- CH_3), 1.80 - 1.15 ppm [m, 8 H, $(\text{H}_2\text{C})_4$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): **24e**: $\delta = 211.71$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.1$ Hz, CO], 210.04 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 24.8$ Hz, CO], 142.63 [d, $^2J(\text{PCC}) = 13.4$ Hz, *o*-C], 141.64 [d, $^2J(\text{PCC}) = 12.1$ Hz, *o*-C], 140.54 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 3.8$ Hz, *p*-C], 131.45 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.4$ Hz, *m*-C], 131.02 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.2$ Hz, *m*-C], 125.37 [d, $^1J(\text{PC}) = 47.6$ Hz, *i*-C], 88.53 (s, br, C_5H_5), 74.75 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.6$ Hz, C-2], 43.57 [d, $^1J(\text{PC}) = 29.0$ Hz, C-1], 37.87 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.0$ Hz, C-3], 31.18 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.2$ Hz, C-6], 26.71 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.3$ Hz, C-5], 24.69 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.4$ Hz, C-4], 23.69 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.6$ Hz, *o*- CH_3], 23.55 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.6$ Hz, *o*- CH_3], 21.01 ppm [d, $^5J(\text{PCCCCC}) = 1.0$ Hz, *p*- CH_3]. - **24e'**: $\delta = 210.91$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 24.1$ Hz, CO], 210.29 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 22.4$ Hz, CO], 142.60 [d, $^2J(\text{PCC}) = 13.4$ Hz, *o*-C], 142.29 [d, $^2J(\text{PCC}) = 11.7$ Hz, *o*-C], 139.49 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 4.8$ Hz, *p*-C], 131.28 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.0$ Hz, *m*-C], 130.77 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.9$ Hz, *m*-C], 127.04 [d, $^1J(\text{PC}) = 50.0$ Hz, *i*-C], 88.38 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7$ Hz, C_5H_5], 73.85 [d, $^2J(\text{PCC}) = 6.9$ Hz, C-2], 44.89 [d, $^1J(\text{PC}) = 26.2$ Hz, C-1], 37.03 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.9$ Hz, C-3], 30.24 [d, $^2J(\text{PCC}) = 1.7$ Hz, C-6], 26.26 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 14.1$ Hz, C-5], 24.49 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.7$ Hz, C-4], 23.52 [d,

$^3J(\text{PCCC}) = 7.2 \text{ Hz}$, $o\text{-CH}_3$], 22.78 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.6 \text{ Hz}$, $o\text{-CH}_3$], 20.99 ppm [d, $^5J(\text{PCCCC}) = 1.1 \text{ Hz}$, $p\text{-CH}_3$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 121.5 MHz): **24e**: $\delta = 2.71 \text{ ppm}$ (s). - **24e'**: $\delta = -2.63 \text{ ppm}$ (s).

IR(CH_2Cl_2): $\nu(\text{OH}) = 3600 - 3400$ (vs), $\nu(\text{PH}) = 2316$ (w), $\nu(\text{CO}) = 2055$ (vs), 2011 (vs) cm^{-1} .

51. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)(Mes)(2\text{-OH-cyc})]\}BF_4$ (**24f**, **24f'**)

$^1\text{H}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der P-H-Signale): 69:31.

24f: $\delta = 7.02$ (s, 2 H, $m\text{-H}$), 6.18 [dd, $^1J(\text{PH}) = 365.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCPH}) = 4.1 \text{ Hz}$, 1 H, HP], 3.75 - 3.05 [m, 2 H, HO, HC(OH)], 2.49 (s, 3 H, $o\text{-CH}_3$), 2.40 (s, 3 H, $o\text{-CH}_3$), 2.28 (s, 3 H, $p\text{-CH}_3$), 2.20 - 1.10 (m, 10 H, C_6H_{10}), 1.83 ppm [s, 15 H, $C_5(CH_3)_5$]. - **24f'**: $\delta = 7.05$ (s, 2 H, $m\text{-H}$), 5.99 [dd, $^1J(\text{PH}) = 361.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCPH}) = 7.6 \text{ Hz}$, 1 H, HP], 3.75 - 3.05 [m, 2 H, HO, HC(OH)], 2.50 (s, 3 H, $o\text{-CH}_3$), 2.42 (s, 3 H, $o\text{-CH}_3$), 2.28 (s, 3 H, $p\text{-CH}_3$), 2.20 - 1.10 (m, 10 H, C_6H_{10}), 1.86 ppm [s, 15 H, $(CH_3)_5C_5$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 75.45 MHz): **24f**: $\delta = 213.75$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 22.0 \text{ Hz}$, CO], 213.14 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.3 \text{ Hz}$, CO], 141.77 [d, $^2J(\text{PCC}) = 13.1 \text{ Hz}$, $o\text{-C}$], 141.75 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.3 \text{ Hz}$, $o\text{-C}$], 140.82 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.7 \text{ Hz}$, $p\text{-C}$], 130.87 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.6 \text{ Hz}$, $m\text{-C}$], 130.57 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.2 \text{ Hz}$, $m\text{-C}$], 123.84 [d, $^1J(\text{PC}) = 45.9 \text{ Hz}$, $i\text{-C}$], 100.01 [s, $C_5(CH_3)_5$], 72.53 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.8 \text{ Hz}$, C-2], 45.49 [d, $^1J(\text{PC}) = 26.9 \text{ Hz}$, C-1], 37.16 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.6 \text{ Hz}$, C-3], 30.52 [d, $^2J(\text{PCC}) = 5.2 \text{ Hz}$, C-6], 26.31 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.3 \text{ Hz}$, C-5], 24.62 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.1 \text{ Hz}$, C-4], 24.21 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.5 \text{ Hz}$, $o\text{-CH}_3$], 23.94 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 4.8 \text{ Hz}$, $o\text{-CH}_3$], 20.43 (s, $p\text{-CH}_3$), 9.22 ppm [s, $C_5(CH_3)_5$]. - **24f'**: $\delta = 214.34$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.1 \text{ Hz}$, CO], 212.33 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 19.9 \text{ Hz}$, CO], 141.93 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.6 \text{ Hz}$, $o\text{-C}$], 141.40 (s, $o\text{-C}$), 140.10 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.7 \text{ Hz}$, $p\text{-C}$], 130.75 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.6 \text{ Hz}$, $m\text{-C}$], 130.34 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.9 \text{ Hz}$, $m\text{-C}$], 125.84 [d, $^1J(\text{PC}) = 47.2 \text{ Hz}$, $i\text{-C}$], 99.57 [s, $C_5(CH_3)_5$], 73.21 [d, $^2J(\text{PCC}) = 6.2 \text{ Hz}$, C-2], 45.83 [d, $^1J(\text{PC}) = 25.5 \text{ Hz}$, C-1], 37.05 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.2 \text{ Hz}$, C-3], 30.64 (s, C-6), 26.02 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 13.4 \text{ Hz}$, C-5], 24.83 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.4 \text{ Hz}$, C-4], 23.72 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.5 \text{ Hz}$, $o\text{-CH}_3$], 23.19 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.6 \text{ Hz}$, $o\text{-CH}_3$].

CH₃], 20.63 (s, *p*-CH₃), 9.37 ppm [s, C₅(CH₃)₅].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **24f**: δ = 6.42 ppm (s). - **24f'**: δ = 7.13 ppm (s).

IR (CH₂Cl₂): ν(OH) = 3600 - 3200 (w); ν(PH) = 2305 (w) ; ν(CO) = 2037 (vs), 1991 (vs) cm⁻¹.

V. Röntgenstrukturanalysen

1. $\{(Dicarbonyl)(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})[(phenyl)(succinyldimethylester)phosphan]eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (*unlike-4e*)

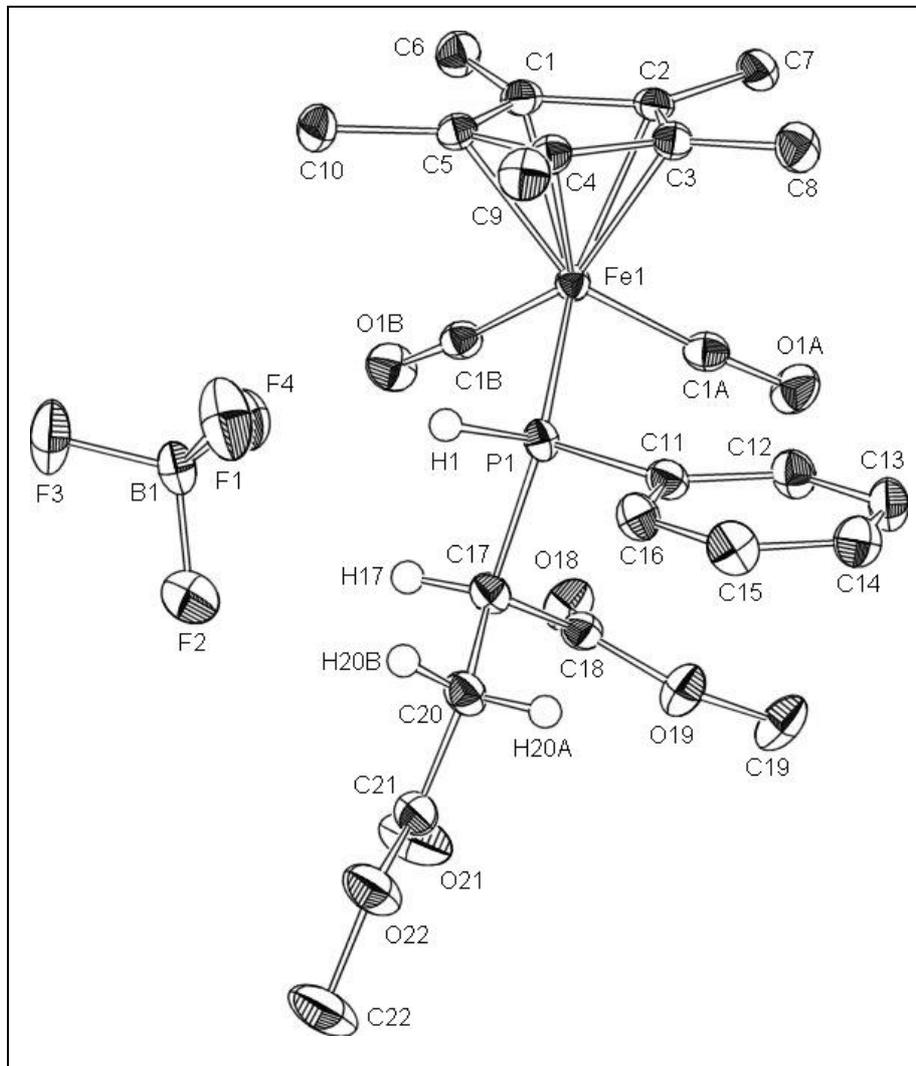


Abb. 1: Molekülstruktur von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ (*unlike-4e*)

Die Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen (ausgenommen die der PH-Funktion und der Kohlenstoffkette des Succinylsubstituenten). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C1A 1.773(3), Fe1-C1B 1.790(3), C1A-O1A 1.147(4), C1B-O1B 1.140(4), Fe1-P1 2.2071(9), P1-C11 1.824(3), P1-C17 1.867(3), P1-H1 1.365(18); C1A-Fe1-C1B 95.07(15), C1A-Fe1-P1 95.13(10), C1B-Fe1-P1 94.20(10), C11-P1-C17 105.69(15), C11-P1-Fe1 118.26(11), C17-P1-Fe1 116.53(10), Fe1-P1-H1 116(2), C11-P1-H1

98(2), C17-P1-H1 98(2); C1A-Fe1-P1-C11 60.33(17), C1B-Fe1-P1-C11 155.81(16), C1A-Fe1-P1-C17 -67.37(16), C1B-Fe1-P1-C17 28.12(16).

In der asymmetrischen Einheit von *unlike-4e* werden zwei unterschiedliche Moleküle mit nahezu identischen Bindungsparametern gefunden, die sich nur in der Art ihrer Wasserstoffbrücken unterscheiden, weshalb hier nur eines dieser Moleküle diskutiert wird.

Das zentrale Eisenatom des kationischen Komplexsalzes *unlike-4e* zeigt eine pseudooktaedrische Anordnung der C_5Me_5 -Einheit sowie der CO- und Phosphanliganden mit Bindungswinkeln von $95.07(15)^\circ$ (C1A-Fe1-C1B), $95.13(10)^\circ$ (C1A-Fe1-P1) und $94.20(10)^\circ$ (C1B-Fe1-P1). Der Fe-C(O)-Abstand korreliert mit literaturbekannten Werten [Fe1-C1A 1.773(3) Å, Fe1-C1B 1.790(3) Å]^[22], ebenso liegt die Fe1-P1-Bindungslänge mit 2.2071(9) Å im erwarteten Bereich^[10]. Der C17-C20-Abstand des Succinylsubstituenten von 1.529(4) Å entspricht dem Wert einer typischen C-C Einfachbindung^[23]. Aus den Bindungswinkeln C11-P1-C17 [$105.69(15)^\circ$], C17-P1-Fe1 [$116.53(10)^\circ$] und C11-P1-Fe1 [$118.26(11)^\circ$] folgt eine verzerrt tetraedrische Anordnung der Substituenten am Phosphor, wobei die Winkel, die das $C_5Me_5(OC)_2Fe$ -Fragment beinhalten, aufgrund dessen Raumannspruchs die größten Werte zeigen. Wird die Anordnung der Liganden bezüglich der Fe-P-Bindung betrachtet, so nimmt die Phenylgruppe die sterisch ungünstigere Position zwischen dem C_5Me_5 - und dem CO-Liganden ein [C1A-Fe1-P1-C11 $60.33(17)^\circ$], während die Succinylgruppe zwischen den beiden CO-Liganden positioniert ist [C1A-Fe1-P1-C17 $-67.37(16)^\circ$, C1B-Fe1-P1-C17 $28.12(16)^\circ$].

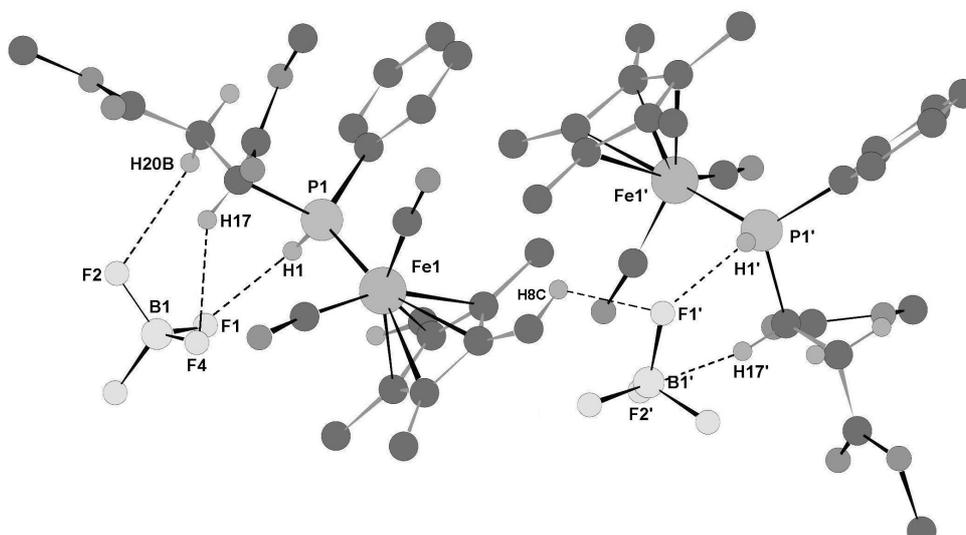


Abb. 2: Asymmetrische Einheit von **4e** mit Wasserstoffbrücken

2. $\{(Dicarbonyl)(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})[(2,5\text{-dihydroxyphenyl})(phenyl)]\}$
*phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**8d**)*

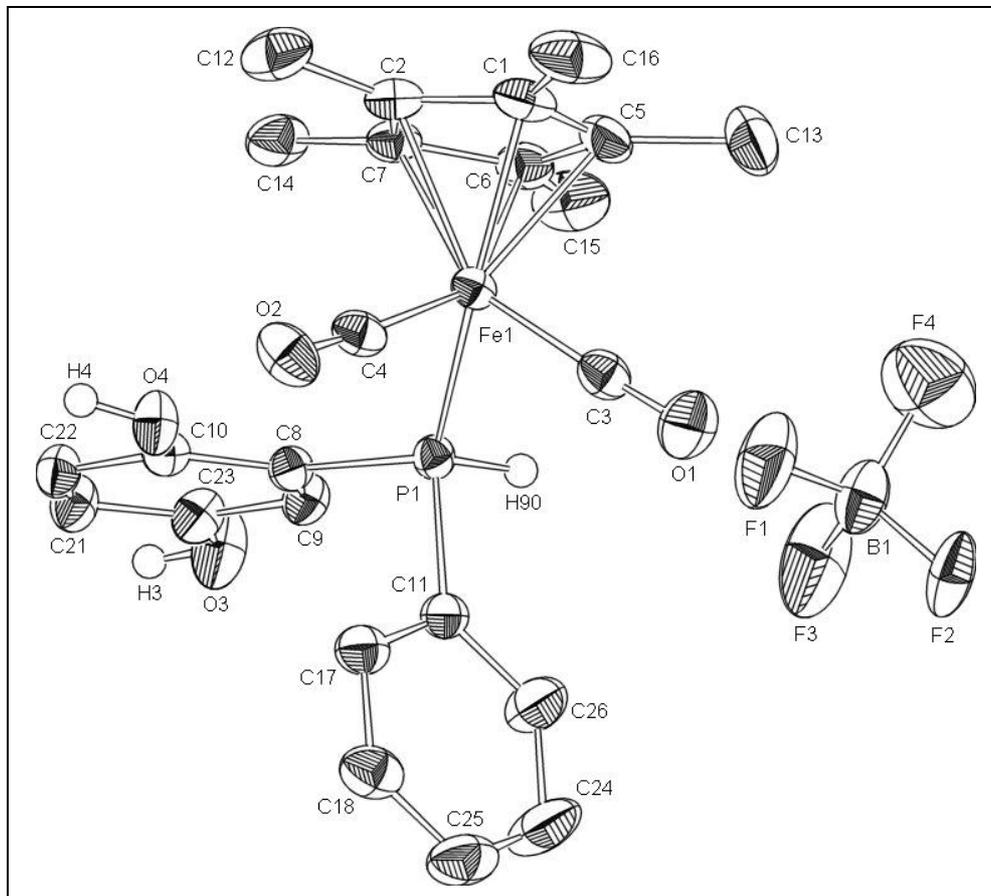


Abb. 3: Molekülstruktur von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]\}\}BF_4$ (**8d**)

Die Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen (ausgenommen die der PH- und OH-Funktionen).

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: C3-Fe1 1.781(3), C4-Fe1 1.782(3), Fe1-P1 2.2179(8), C3-O1 1.137(4), C4-O2 1.140(3), P1-H90 1.273, C11-P1 1.823(3), C8-P1 1.819(3), C10-O4 1.371(3), C23-O3 1.374(3); C3-Fe1-C4 93.98(13), C3-Fe1-P1 90.17(9), C4-Fe1-P1 95.25(9), C8-P1-C11 104.28(12), C8-P1-Fe1 123.09(9), C11-P1-Fe1 115.28(9), H90-P1-C8 99.06, H90-P1-C11 99.81, H90-P1-Fe1 111.83; C4-Fe1-P1-C8 76.35(14), C4-Fe1-P1-C11 -52.94(14), C3-Fe1-P1-C8 170.36(14), C3-Fe1-P1-C11 41.07(14).

Der kationische sekundär-Phosphancomplex $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]\}\}BF_4$ (**8d**) zeigt eine pseudooktaedrische Anordnung der CO-, C_5Me_5 -

und $\text{HP(Ph)[2,5-(HO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{H}_2\text{]}$ -Liganden mit Bindungswinkeln am zentralen Eisenatom von $95.25(9)^\circ$ (C4-Fe1-P1), $90.17(9)^\circ$ (C3-Fe1-P1) und $93.98(13)^\circ$ (C3-Fe1-C4). Die Bindungslängen Fe-C(O) [C3-Fe1 1.781(3) Å bzw. C4-Fe1 1.782(3) Å] liegen ebenso wie die Fe1-P1-Bindungslänge [2.2179(8) Å] im erwarteten Bereich^[24]. Der P-H-Abstand ist mit 1.273 Å im Vergleich zu dem von $\text{P(Mes)}_2\text{H}$ [1.36(7) Å] deutlich verkürzt^[25], auch im Vergleich zu **4e** ist die Bindungslänge um ca. 0.09 Å verkürzt. Die Winkel C8-P1-Fe1 [$123.09(9)^\circ$] und C11-P1-Fe1 [$115.28(9)^\circ$] sind gegenüber dem idealen Tetraederwinkel aufgeweitet, was im hohen sterischen Anspruch des Eisenfragments begründet ist. Demgegenüber sind die das Wasserstoffatom beinhaltenden Winkel deutlich verkleinert [H90-P1-C8 99.06° , H90-P1-C11 99.81°]. Bei Betrachtung der Anordnung der Substituenten entlang der P1-Fe1-Bindung nimmt die Phenylgruppe am Phosphor die sterisch günstigere Stellung zwischen den CO-Liganden ein [C4-Fe1-P1-C11 $-52.94(14)^\circ$, C3-Fe1-P1-C11 $41.07(14)^\circ$], wobei sich der sterisch anspruchsvollere 2,5-Bis-(hydroxyaryl)-Substituent in *anti*-Stellung [C3-Fe1-P1-C8 $170.36(14)^\circ$] zu einem der CO-Liganden ausrichtet. Die Moleküle von **8d** sind durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylsauerstoffatomen O3/O3A und den Aryl-Wasserstoffatomen H9/H9A zu Dimeren verknüpft. Der C9-O3A-Abstand beträgt 3.475(3) Å, wobei ein C9-H9-O3A-Winkel von 167.8°

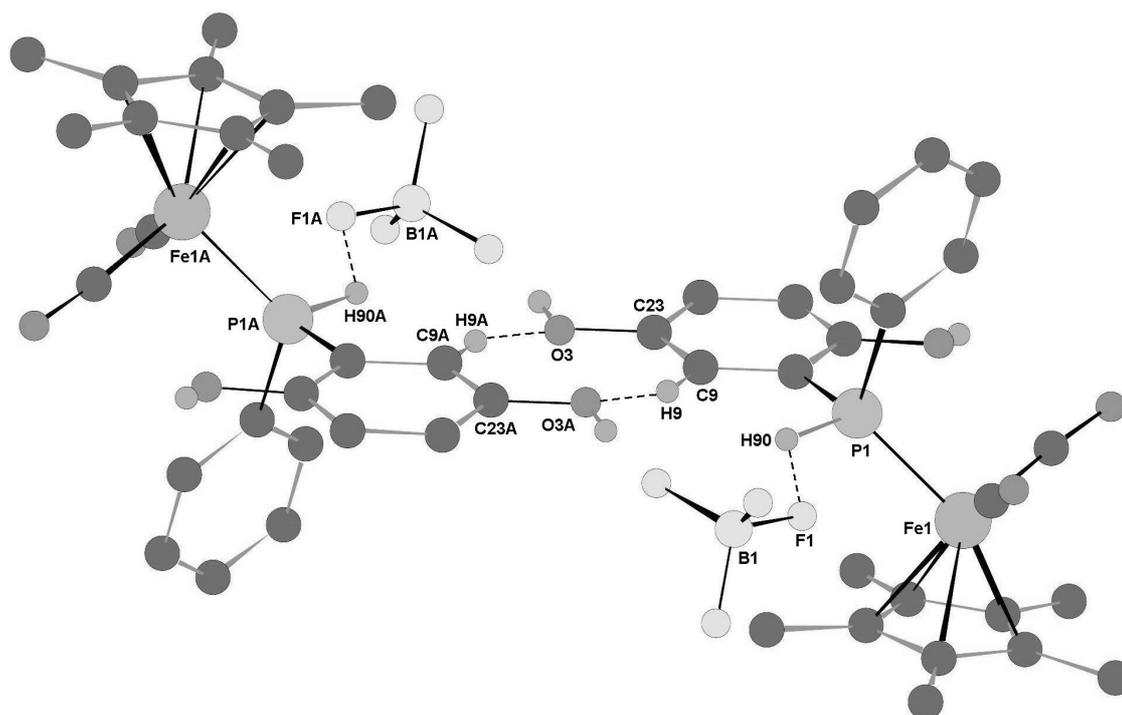


Abb. 4: "Wasserstoffbrücken-Dimer" von **8d**

gefunden wird. Zusätzlich existiert noch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Kation und dem BF_4^- -Anion [F1-H90 (2.585 Å)].

3. *{2,3-Bis[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio(tertiär-butylphosphan)]succinyldimethylester}{di-tetrafluoroborat} (14)*

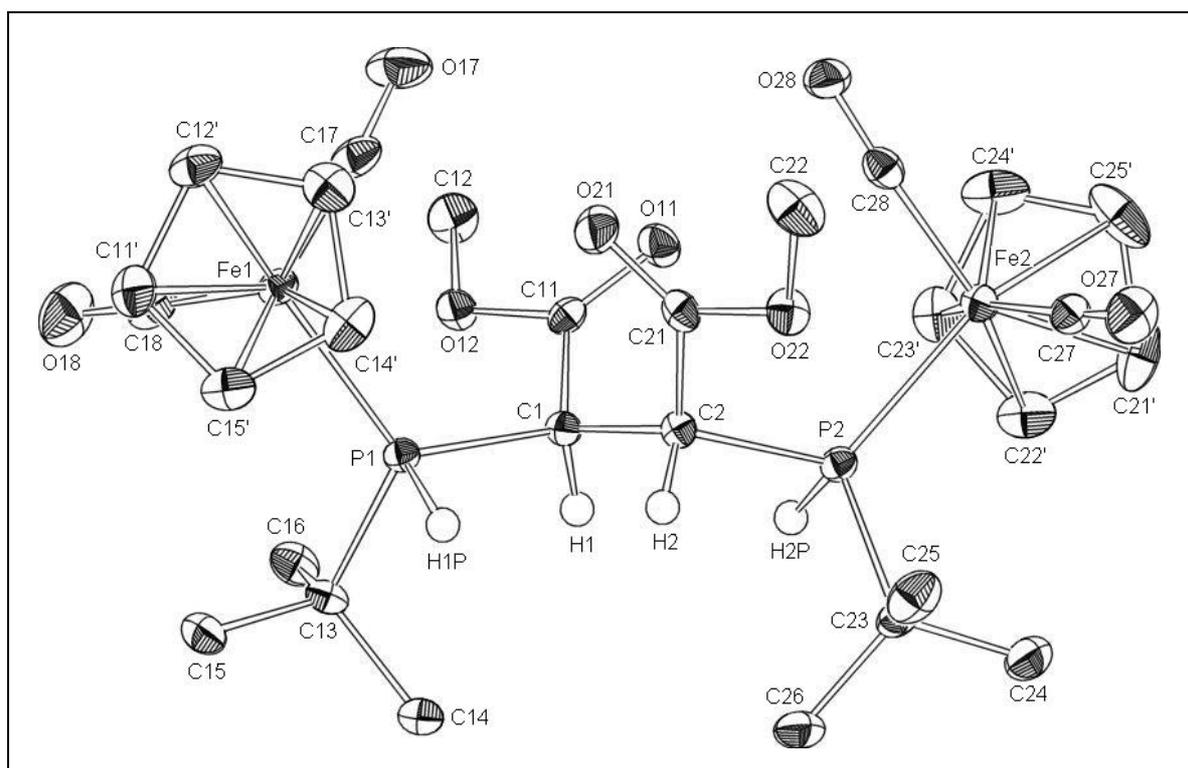


Abb. 5: Molekülstruktur von $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{H})(\text{t-Bu})[\text{C}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})]\}_2(\text{BF}_4)_2$ (P1R,C1S,C2S,P2R-14)

Die BF_4^- -Anionen und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen (ausgenommen die der PH-Funktion und der Ethylenbrücke).

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C17 1.762(3), Fe1-C18 1.781(3), Fe2-C27 1.757(3), Fe2-C28 1.793(3), P1-Fe1 2.2469(7), P2-Fe2 2.2323(7), P1-H1P 1.337(15), P2-H2P 1.360(16), P1-C13 1.869(2), P2-C23 1.859(2), C1-C2 1.538(3); C17-Fe1-C18 94.83(12), C27-Fe2-C28 92.88(11), C18-Fe1-P1 96.21(9), C28-Fe2-P2 96.83(8), C17-Fe1-P1 98.05(8), C27-Fe2-P2 96.95(8), C1-P1-C13 105.72(11), C1-P1-Fe1 122.53(8), C13-P1-Fe1 120.44(8), Fe1-P1-H1P 108.6(10), C1-P1-H1P 97.0(10), C13-P1-H1P 96.9(10), C23-P2-C2 104.75(11), C23-

P2-Fe2 119.43(8), C2-P2-Fe2 121.98(8), Fe2-P2-H2P 110.1(10), C2-P2-H2P 96.7(10), C23-P2-H2P 99.3(10), C2-C1-P1 115.20(16), C1-C2-P2 114.24(16), C1-P1-Fe1-C17 17.40(13), C2-P2-Fe2-C27 93.77(12), C1-P1-Fe1-C18 113.19(12), C2-P2-Fe2-C28 0.01(12), C13-P1-Fe1-C17 -120.99(12), C23-P2-Fe2-C27 -40.41(13), C13-P1-Fe1-C18 -25.20(12), C23-P2-Fe2-C28 -134.17(12), P1-C1-C2-P2 159.05(12), C11-C1-C2-C21 63.9(3).

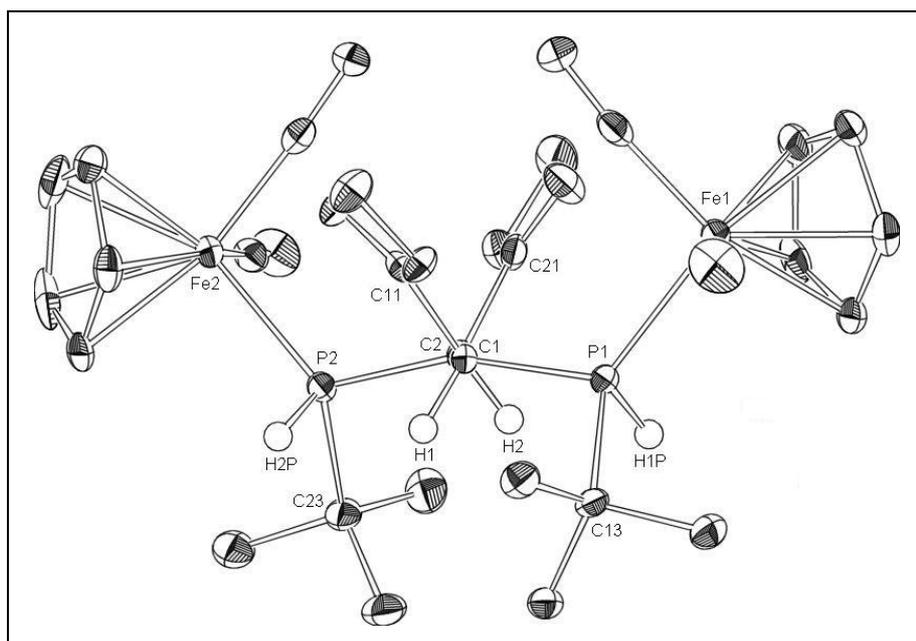


Abb. 6: Blick entlang der zentralen C-C-Bindungsachse von **14**

Die zweikernige Eisenverbindung $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(t-Bu)[C(H)(CO_2Me)]\}_2(BF_4)_2$ (**14**) besteht aus spektroskopisch identischen Molekülhälften, die sich auch kristallographisch nur geringfügig unterscheiden. Die Liganden an den beiden Eisenatomen nehmen eine pseudooktaedrische Anordnung ein, entsprechend den Bindungswinkeln von C17-Fe1-C18 [94.83(12)°], C27-Fe2-C28 [92.88(11)°], C18-Fe1-P1 [96.21(9)°], C28-Fe2-P2 [96.83(8)°], C17-Fe1-P1 [98.05(8)°] und C27-Fe2-P2 [96.95(8)°]. Die Eisen-Phosphor-Bindungslängen von 2.2469(7) Å (P1-Fe1) und 2.2323(7) Å (P2-Fe2) entsprechen literaturbekannten Werten^[24]. Die Substituenten am Phosphoratom sind verzerrt tetraedrisch angeordnet, wobei erwartungsgemäß die Bindungswinkel zwischen dem Eisenfragment und der *tert.*-Butylgruppe bzw. der Ethylenbrücke [C1-P1-Fe1 122.53(8)°, C13-P1-Fe1 120.44(8)°, C23-P2-Fe2 119.43(8)° und C2-P2-Fe2 121.98(8)°] aufgeweitet sind. Andererseits sind die Bin-

dungswinkel unter Beteiligung der P-gebundenen H-Atome [Fe2-P2-H2P 110.1(10)°, C2-P2-H2P 96.7(10)°, C23-P2-H2P 99.3(10)°, Fe1-P1-H1P 108.6(10)°, C1-P1-H1P 97.0(10)° und C13-P1-H1P 96.9(10)°] verkleinert.

Die P-H-Bindungsabstände von 1.337(15) Å (P1-H1P) und 1.360(16) Å (P2-H2) sind im Vergleich zu dem von P(Mes)₂H [1.36(7) Å]^[25] leicht verkürzt bzw. identisch.

Betrachtet man die Anordnung der Liganden bezüglich der Fe-P-Bindung, so wird in Übereinstimmung mit den Torsionswinkeln von 17.40(13)° (C1-P1-Fe1-C17), 0.01(12)° (C2-P2-Fe2-C28) eine *eclipsed*-Stellung der C-Atome der Ethylenbrücke zu den Carbonylliganden deutlich. Die Newman-Projektion bezüglich der C1-C2-Bindung belegt die *gauche*-Stellung der Carbonylkohlenstoffatome der *cis*-ständigen Estergruppen mit einem Torsionswinkel von 63.9(3)° (C11-C1-C2-C21). Der P1-C1-C2-P2-Torsionswinkel von 159.05(12)° zeigt eine deutliche Abweichung von der idealen *anti*-Konformation.

4. {2,3-Bis[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ferrio(2-pyridylphosphan)]succinyldimethylester}{di-tetrafluoroborat} (15)

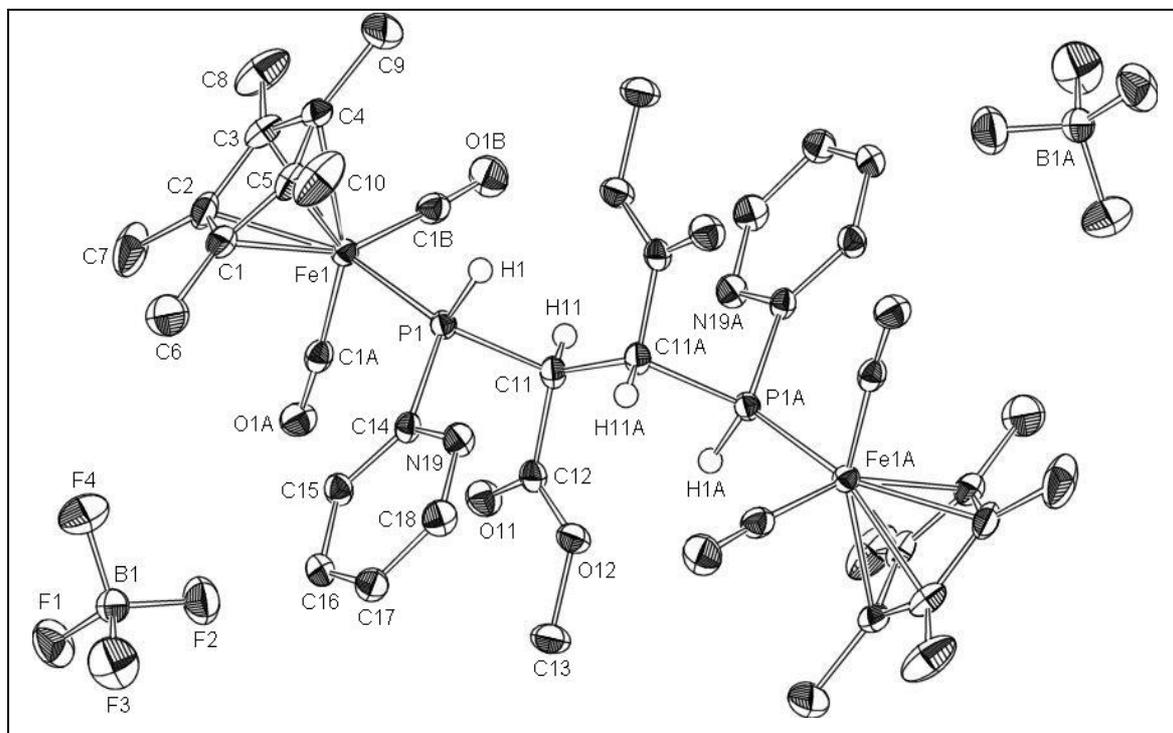


Abb. 7: Molekülstruktur von {C₅Me₅(OC)₂Fe{P(H)(2-py)[C(H)(CO₂Me)]₂(BF₄)₂(P1S,C1S,C11AR,P1AR-15)

Die Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen (ausgenommen die der PH-Funktion und der Ethylenbrücke).

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C1B 1.7791(17), Fe1-C1A 1.7928(17), Fe1-P1 2.1872(4), C1A-O1A 1.140(2), C1B-O1B 1.142(2), P1-C14 1.8285(16), P1-C11 1.8881(16), C11-C11A 1.540(3); C1B-Fe1-C1A 95.29(8), C1B-Fe1-P1 93.27(5), C1A-Fe1-P1 95.70(5), C14-P1-C11 101.00(7), C14-P1-Fe1 120.88(5), C11-P1-Fe1 117.29(5), C12-C11-C11A 114.48(16), C12-C11-P1 106.02(10), C11A-C11-P1 111.79(14); C1B-Fe1-P1-C14 155.38(8), C1A-Fe1-P1-C14 59.73(8), C1B-Fe1-P1-C11 31.42(8), C1A-Fe1-P1-C11 -64.23(8), C14-P1-C11-C12 -40.66(12), Fe1-P1-C11-C12 92.86(10), C14-P1-C11-C11A 84.73(15), Fe1-P1-C11-C11A -141.76(12).

Bei dem zweikernigen Komplex $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(2-py)[C(H)(CO_2Me)]\}_2BF_4$ (**15**) handelt es sich um ein hochsymmetrisches Molekül mit einem in der Mitte der C11-C11A Bindung liegenden Inversionszentrum, wodurch sich die asymmetrische Einheit auf eine Molekülhälfte reduziert. Auch bei dieser Verbindung ist das Eisenzentralatom pseudooktaedrisch von den Liganden umgeben wie die Bindungswinkel von $95.29(8)^\circ$ (C1B-Fe1-C1A), $93.27(5)^\circ$ (C1B-Fe1-P1) und $95.70(5)^\circ$ (C1A-Fe1-P1) belegen. Die Fe1-P1-Bindungslänge von $2.1872(4)$ Å ist nahezu identisch mit dem des einkernigen Produktes *unlike-4e* (2.2071 Å) und findet sich im Bereich literaturbekannter Werte^[24]. Auch die Werte der Eisen-Carbonylkohlenstoff-Bindungen entsprechen sich [**15**: Fe1-C1B $1.7791(17)$ Å, Fe1-C1A $1.7928(17)$ Å, **4e**: Fe1-C1A $1.773(3)$ Å, Fe1-C1B $1.790(3)$ Å]. Die Substituenten am Phosphoratom ordnen sich verzerrt tetraedrisch an [C14-P1-Fe1 $120.88(5)^\circ$, C11-P1-Fe1 $117.29(5)^\circ$], wobei der kleinste Bindungswinkel unter Beteiligung der sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten ausgebildet wird [C14-P1-C11 $101.00(7)^\circ$]. Der C11-C11A-Abstand von $1.540(3)$ Å entspricht dem Wert einer typischen C-C Einfachbindung^[23]. Auch die P1-C14-Bindungslänge des 2-Pyridylsubstituenten von $1.8285(16)$ Å liegt im charakteristischen Bereich einer P-C-Einfachbindung^[26]. Die Newman-Projektion bezüglich der Fe1-P1-Bindung zeigt den sterisch anspruchsvollen Succinyl-Substituent zwischen den Carbonylliganden angeordnet, während der 2-Pyridyl-Substituent zwischen dem C_5Me_5 - und einem Carbonylliganden positioniert ist [C1B-Fe1-P1-C14 $155.38(8)^\circ$, C1A-Fe1-P1-C14 $59.73(8)^\circ$, C1B-Fe1-P1-C11 $31.42(8)^\circ$, C1A-Fe1-P1-C11 $-64.23(8)^\circ$]. Bezüglich der Substituentenanordnung an der C11-P1-Einheit findet sich

die Estergruppe zwischen dem Eisenfragment und dem 2-Pyridyl-Substituenten [$C14-P1-C11-C12$ $-40.66(12)^\circ$, $Fe1-P1-C11-C12$ $92.86(10)^\circ$], und der Methoxycarbonylmethylsubstituent zwischen H1 und dem 2-Pyridyl-Substituenten [$C14-P1-C11-C11A$ $84.73(15)^\circ$, $Fe1-P1-C11-C11A$ $-141.76(12)^\circ$].

5. *{(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(1-hydroxyethyl)(phenyl)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**22b**)*

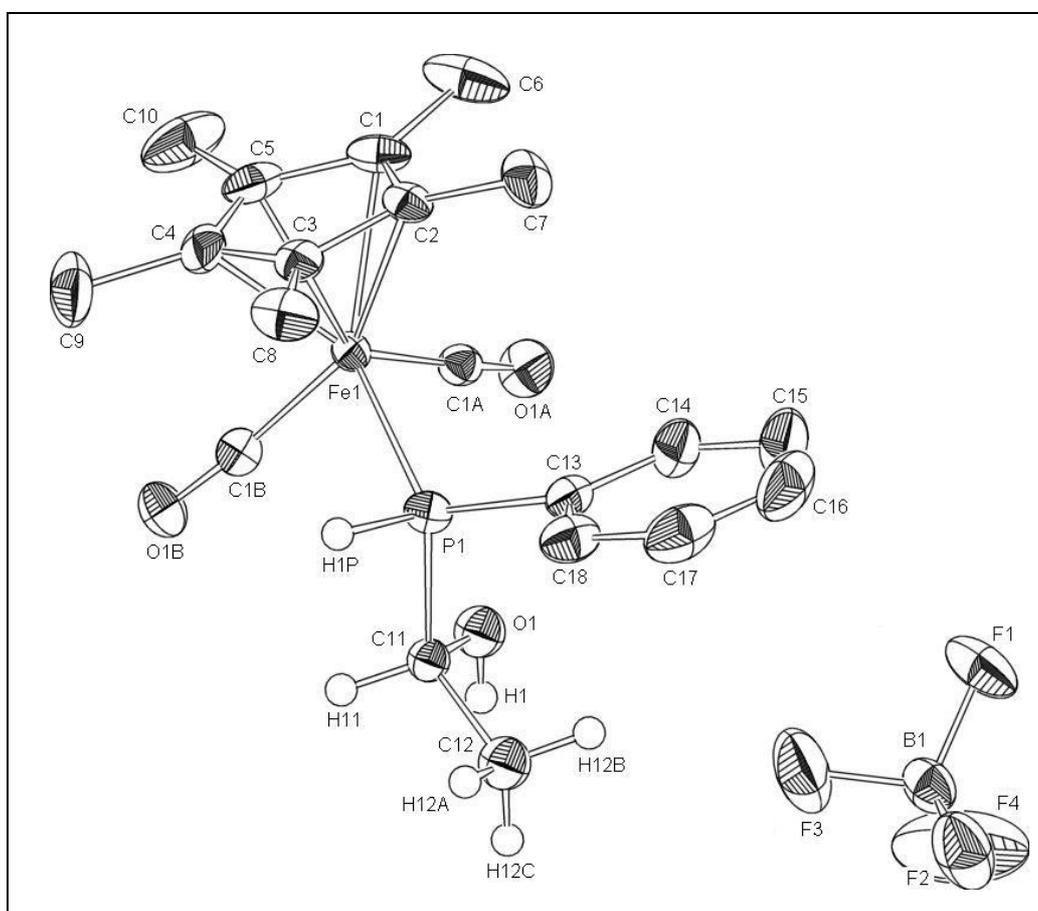


Abb. 8: Molekülstruktur des Hauptisomers von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)(OH)Me]\}\}BF_4$ (**22b**)

Die Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen (ausgenommen die der PH und OH-Funktion und der Kohlenstoffkette des Hydroxyethylsubstituenten).

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: $Fe1-C1B$ 1.785(3), $Fe1-C1A$ 1.789(3), $Fe1-Z(cp^*)$ 1.732(3), $C1A-O1A$ 1.135(3), $C1B-O1B$

1.134(3), Fe1-P1 2.2080(8), P1-C13 1.817(3), P1-C11 1.840(5), P1-C11' 1.894(6), P1-H1P 1.4000, C11-O1 1.399(6); C1B-Fe1-P1 90.41(9), C1A-Fe1-P1 94.07(9), C1B-Fe1-C1A 94.45(14), C13-P1-C11 110.7(2) C13-P1-C11' 93.7(2), C13-P1-Fe1 121.27(10), C11-P1-Fe1 113.49(17), C11'-P1-Fe1 116.17(18), C13-P1-H1P 102.9, C11-P1-H1P 102.9 Fe1-P1-H1P 102.9, C12-C11-P1 110.7(3), O1-C11-P1 106.3(4); C1B-Fe1-P1-C11 36.7(2), C1A-Fe1-P1-C11 -57.8(2), C1B-Fe1-P1-C13 172.38(15), C1A-Fe1-P1-C13 77.90(14), C13-P1-C11-O1 -92.0(4), C1B-Fe1-P1-C11' 59.8(3), C1A-Fe1-P1-C11' -34.7(3), C13-P1-C11'-O1' -170.6(4).

Für die 1-Hydroxyethylgruppe sowie für H1P wird eine Fehlordnung gefunden, die zu den Besetzungsfaktoren 0.53 und 0.47 verfeinert werden konnte. Für das Hauptisomer ergibt sich nach den CIP-Regeln die Konfiguration der Stereozentren zu P1 (*R*) und C11 (*R*). Für das Nebenisomer findet man P1 (*R*) und C11 (*S*) (vgl. Abb. 9) Da der Hydroxyethylsubstituent im Vergleich zum Gesamtmolekül sehr klein ist, und sich die Oberflächen der diastereomeren Moleküle sehr ähnlich sind, ist es möglich, dass beide Diastereomere zusammen auskristallisieren, was eine Erklärung für die gefundene Fehlordnung liefert^[27].

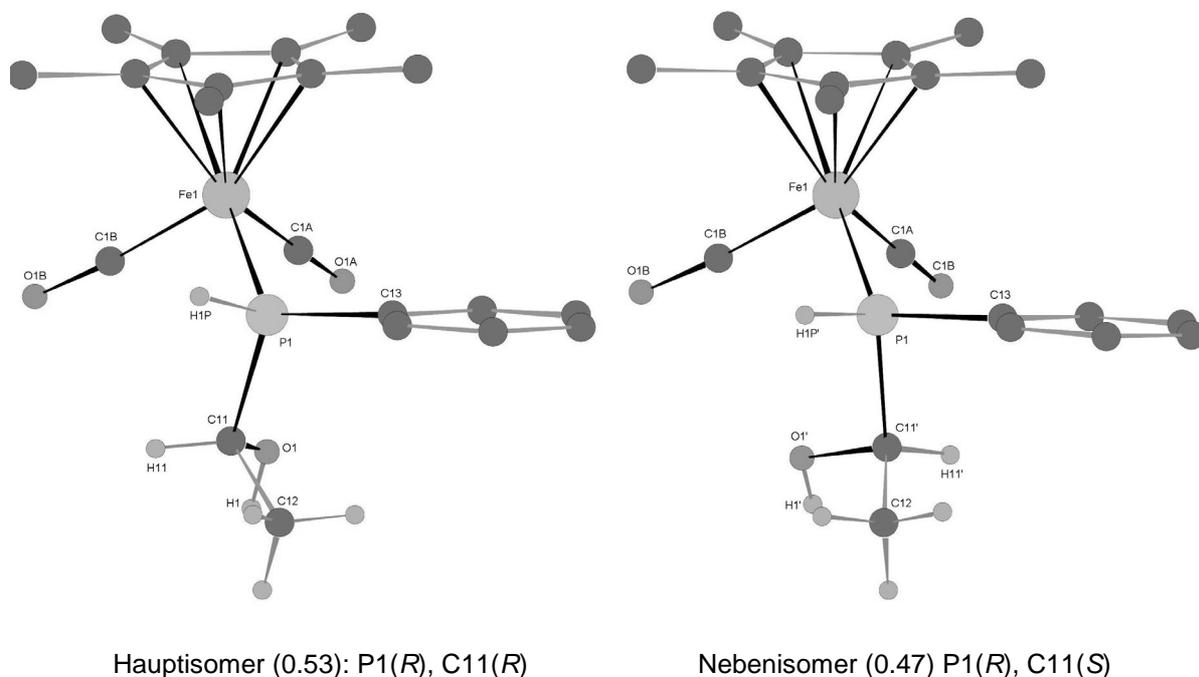


Abb. 9: Beide im Kristall auftretenden Diastereomere von **22b** im Vergleich

22b zeigt eine pseudooktaedrische Anordnung der CO-, C₅Me₅- und HP(Ph)[C(H)(OH)CH₃]-Liganden am zentralen Eisenatom mit Bindungswinkeln von 90.41(9)° (C1B-Fe1-P1), 94.07(9)° (C1A-Fe1-P1) und 94.45(14)° (C1B-Fe1-C1A). Die Bindungslängen Fe-C(O) liegen mit [C1A-Fe1 1.789(3) Å bzw. Fe1-C1B 1.785(3) Å] ebenso wie die Fe1-P1-Bindungslänge [Fe1-P1 2.2080(8) Å] im erwarteten Bereich^[24]. Die Winkel C11-P1-Fe1 [113.49(17)°] und C11'-P1-Fe1 [116.17(18)°] sind im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel aufgeweitet, was in dem sterischen Anspruch des C₅Me₅(OC)₂Fe-Fragments und des 1-Hydroxyethylsubstituenten begründet ist. Der Winkel C13-P1-C11 fällt mit 110.7(2)° recht klein aus. Ein Vergleich mit dem Nebenisomer [C13-P1-C11' 93.7(2)°] zeigt einen deutlichen Unterschied dieses Winkels, der mit der unterschiedlichen absoluten Konfiguration an C11 begründet ist. So dokumentiert sich der Wechsel in der absoluten Konfiguration an C11 in den unterschiedlichen Dihedralwinkeln C13-P1-C11-O1 [-92.0(4)°] und C13-P1-C11'-O1' [-170.6(4)°]. Im Falle des Nebenisomers ist die OH-Gruppe annähernd in *anti*-Position zum Phenylsubstituenten angeordnet [C13-P1-C11'-O1' -170.6(4)°], was eine Verkleinerung des C13-P1-C11'-Winkels bedingt. Der Phenylsubstituent nimmt eine *gauche*-Position zum C₅Me₅- und einem Carbonylliganden ein [C1A-Fe1-P1-C13 77.90(14)°]. Ein weiterer Unterschied zwischen den Isomeren findet sich für die Torsionswinkel, die C11/C11' miteinschließen: Während die Torsionswinkel C1B-Fe1-P1-C11 mit 36.7(2)° und C1A-Fe1-P1-C11 mit -57.8(2)° eine leichte Verschiebung von C11 aus der idealen *gauche*-Konformation zu C1B erkennen lässt, ist die Situation beim Nebenisomer entgegengesetzt. Hier lassen die Torsionswinkel C1B-Fe1-P1-C11' mit 59.8(3)° und C1A-Fe1-P1-C11' mit -34.7(3)° eine Verschiebung von C11' in Richtung C1A erkennen.

6. $\{(Dicarbonyl)(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})[(2\text{-hydroxycyclohexyl})(p\text{-Fluorphenyl})\text{phosphan}]eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**24d**)

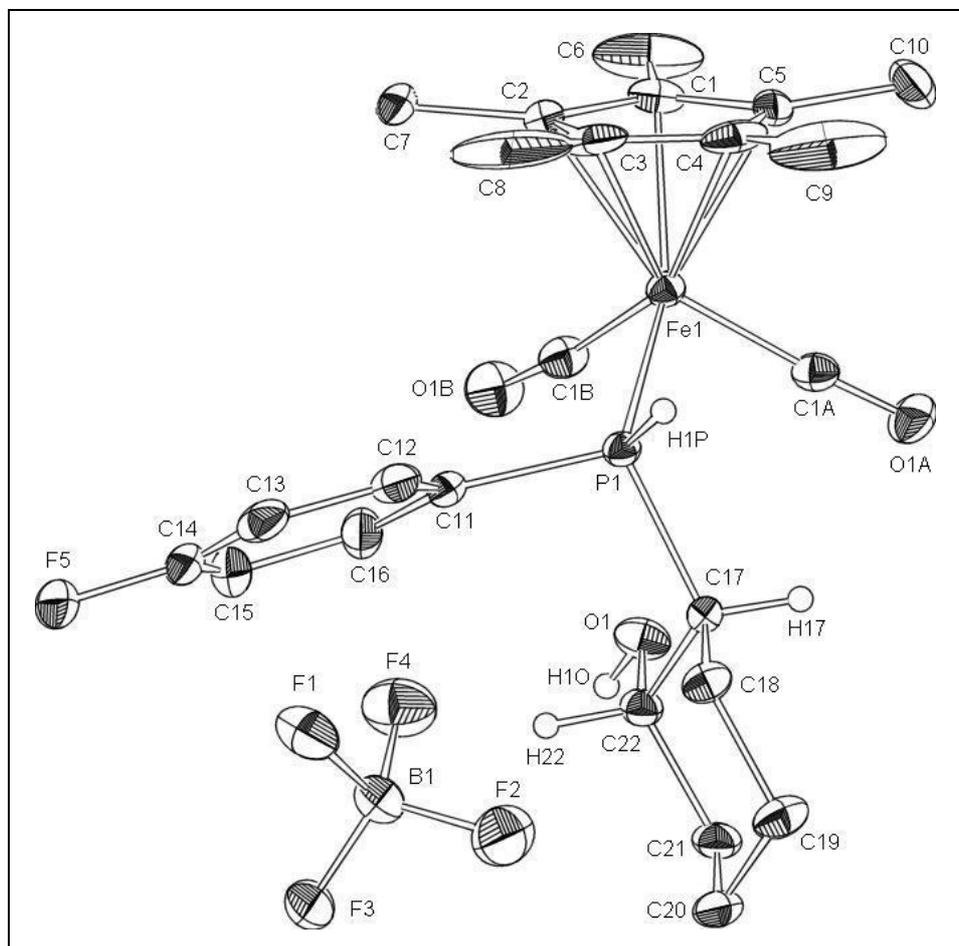


Abb. 10: Molekülstruktur von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)(p\text{-}F\text{-}C_6H_4)(2\text{-}OH\text{-}cyc)]\}BF_4$ (**24d**)

Die Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen (ausgenommen die der PH und OH-Funktion und der Kohlenstoffatome C17 und C22 des Hydroxycyclohexylsubstituenten).

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C1B 1.765(5), Fe1-C1A 1.789(5), Fe1-Zcp* 1.731(5), C1A-O1A 1.143(5), C1B-O1B 1.149(6), Fe1-P1 2.2177(12), P1-C11 1.818(4), P1-C17 1.847(4), P1-H1P 1.375(19), C22-O1 1.419(5); C1B-Fe1-C1A 94.5(2), C1B-Fe1-P1 95.34(16), C1A-Fe1-P1 92.29(14), C11-P1-C17 104.06(19), C11-P1-Fe1 117.89(15), C17-P1-Fe1 121.05(14), C11-P1-H1P 100.6(18), C17-P1-H1P 99.3(17), Fe1-P1-H1P 110.6(18), C22-C17-C18 110.6(4), O1-C22-C21 112.5(4), O1-C22-C17 107.6(3); C1B-Fe1-P1-

C11 -51.4(2), C1A-Fe1-P1-C11 -146.1(2), C1B-Fe1-P1-C17 78.3(2), C1A-Fe1-P1-C17 -16.4(2), P1-C17-C22-O1 55.3(4).

Der kationische Eisenkomplex **24d** zeigt eine pseudooktaedrische Anordnung der CO-, C₅Me₅- und HP(*p*-F-C₆H₄)[(2-OH)cyc]-Liganden am zentralen Eisenatom mit Bindungswinkeln von 95.34(16)° (C1B-Fe1-P1), 92.29(14)° (C1A-Fe1-P1) und 94.5(2)° (C1B-Fe1-C1A). Die Bindungslängen Fe-C(O) liegen mit [C1A-Fe1 1.789(5) Å bzw. Fe1-C1B 1.765(5) Å] ebenso wie die Fe1-P1-Bindungslänge [Fe1-P1 2.2177(12) Å] im erwarteten Bereich^[24]. Der P-H-Abstand ist mit 1.375(19) Å im Vergleich mit dem von P(Mes)₂H [1.36(7) Å] nahezu identisch^[25]. Die Winkel C11-P1-Fe1 [117.89(15)°] und C17-P1-Fe1 [121.05(14)°] sind im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel signifikant aufgeweitet, was in dem sterischen Anspruch des Eisenfragments bzw. des 2-Hydroxycyclohexylsubstituenten begründet ist. Im Gegensatz dazu ist der C11-P1-C17-Winkel mit 104.06(19)° und die Winkel, welche die Wasserstoffatome beinhalten, deutlich verkleinert [C11-P1-H1P 100.6(18)°, C17-P1-H1P 99.3(17)°, Fe1-P1-H1P 110.6(18)°]. Bei Betrachtung der Anordnung der Substituenten bezüglich der Fe1-P1-Bindung wird eine *eclipsed*-Konformation des Cyclohexylsubstituenten mit einem der beiden Carbonylliganden beobachtet [C1A-Fe1-P1-C17 -16.4(2)°]. Der *p*-Fluorphenylsubstituent ist in *gauche*-Stellung zu einem Carbonyl- und dem C₅Me₅-Liganden positioniert [C1B-Fe1-P1-C11 -51.4(2)°]. Die äquatoriale Anordnung der Substituenten P1 und O1 der Cyclohexyleinheit ist deutlich am Torsionswinkel P1-C17-C22-O1 von 55.3(4)° erkennbar. Die Fluoratome des Tetrafluoroborat-Anions zeigen eine Fehlordnung, die zu den Besetzungsfaktoren 0.50 und 0.50 verfeinert werden konnte.

V. Experimentalteil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt. - ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR: Bruker AMX 400 und JEOL Lambda 300 [chem. Versch. bez. auf das jeweilige Solvens als Standard bzw. TMS extern oder $\text{H}_3\text{PO}_4(85\%)$]. - IR: Bruker IFS 25 oder Perkin Elmer 283. - Schmelzpunkte: Differential-Thermoanalyse (Du Pont 9000). - Die eingesetzten Lösungsmittel wurden zur Trocknung über LiAlH_4 (Diethylether, Pentan), Na/K-Legierung (Toluol) oder P_2O_5 (Acetonitril, Dichlormethan) destilliert und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt. Die Ausgangsmaterialien $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[\text{P}(\text{H})_2\text{R}]\}\text{BF}_4$ (R = *t*-Bu, Ph, Mes, *s*-Mes)^[22] und $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})\text{Fe}[\text{P}(\text{H})\text{Ph}_2]_2\}\text{BF}_4$ ^[29] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Triethylamin wurde durch Refluxieren über Calciumhydrid und Kaliumhydroxid getrocknet und anschließend unter Stickstoffatmosphäre destilliert. Alle weiteren Reagenzien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

1. *{Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(2-cyanethyl)(phenyl)phosphan] eisen(II)}-tetrafluoroborat (**3a**):*

Eine Lösung von 472 mg (1.06 mmol) $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[\text{P}(\text{H})_2\text{Ph}]\}\text{BF}_4$ (**1a**) und 56 mg (1.06 mmol) Acrylnitril (**2a**) in 20 ml Acetonitril wird mit 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin versetzt und das Gemisch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird i. Vak. bis auf 3 ml eingeeengt und **3a** durch Zugabe von 20 ml Diethylether gefällt. **3a** wird abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 472 mg (98 %). - Gelber mikrokristalliner Feststoff. - Schmp.: 135 °C (Zers).

$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{BF}_4\text{FeNO}_2\text{P}$ (497.06)

Ber.: C 50.74, H 5.07, N 2.82

Gef.: C 50.49, H 5.06, N 2.98

2. {Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)}[(2-cyanethyl)(2,4,6-tris-tert.-butylphenyl)

phosphan]eisen(II)}-tetrafluoroborat (**3b**):

Analog 1. aus 200 mg (0.37 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2s-Mes]\}BF_4$ (**1b**) und 19.5 mg (0.73 mmol) Acrylnitril (**2a**) in 10 ml Acetonitril nach 6 d Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 206 mg (94 %). - Ockerfarbenes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 147°C (Zers.).

$C_{28}H_{39}BF_4FeNO_2P$ (595.25)

Ber.: C 56.50, H 6.60, N 2.35

Gef.: C 56.12, H 6.48, N 2.54

3. {Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}{[2-(2-pyridylethyl)](phenyl)phosphan}

eisen(II)}-tetrafluoroborat (**3c**):

Analog 1. aus 500 mg (1.13 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1a**) und 118 mg (1.13 mmol) 2-Vinylpyridin (**2b**) in 20 ml Acetonitril ohne Zugabe von Triethylamin nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 560 mg (91 %). - Orangefarbener öliger Feststoff.

$C_{25}H_{29}BF_4FeNO_2P$ (549.14)

Ber.: C 54.68, H 5.32, N 2.55

Gef.: C 54.24, H 5.28, N 2.48

4. {Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)}{[2-(2-pyridylethyl)](phenyl)phosphan} eisen(II)}

tetrafluoroborat (**3d**):

Analog 1. aus 400 mg (1.07 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) und 113 mg (1.07 mmol) 2-Vinylpyridin (**2b**) in 17 ml Acetonitril ohne Zugabe von Triethylamin nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 475 mg (91 %). - Gelb-braunes Öl.

$C_{20}H_{19}BF_4FeNO_2P$ (479.00)

Ber.: C 50.50, H 4.00, N 2.92

Gef.: C 50.19, H 3.88, N 2.88

5. Umsetzung von $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1d**) mit Vinylsilanen

Analog 1. aus 232 mg (0.62 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) und einem Äquivalent (0.62 mmol) $[H_2C=C(H)]SiR_2R'$ [R = OEt, R' = OEt (**5a**), R = Me, R' = Me (**5b**), R = Me, R' = Cl (**5c**)]. ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt selbst nach 10 Tagen das Ausbleiben einer Reaktion an.

6. *{Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl[(tert.-butyl)(2-methyl-1-yl-propion-säuremethyl-ester)phosphan]eisen(II))-tetrafluoroborat (**3e**):*

Analog 1. aus 354 mg (1.00 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2t-Bu]\}BF_4$ (**1d**) und 185 mg (1.85 mmol) Methylmethacrylat (**2c**) in 20 ml Acetonitril nach 11 d Rühren bei Raumtemperatur. Ausb.: - 367 mg (81 %). - Beiger mikrokristalliner Feststoff. - Schmp.: 116 °C (Zers.).

$C_{15}H_{24}BF_4FeO_4P$ (453.97)

Ber.: C 42.22, H 5.33

Gef.: C 41.28, H 5.19

7. *{Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl[(2-methyl-1-yl-propion-säuremethyl-ester)(phenyl)phosphan]eisen(II))-tetrafluoroborat (**3f**):*

Analog 1. aus 276 mg (0.62 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1a**) und 62 mg (0.62 mmol) Methylmethacrylat (**2c**) in 20 ml Acetonitril nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 270 mg (80 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 73 °C (Zers.).

$C_{23}H_{30}BF_4FeO_4P$ (544.11)

Ber.: C 50.77, H 5.56

Gef.: C 49.95, H 5.32

8. {Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)}[(2-methyl-1-yl-propion-säuremethylester)(phenyl)phosphan]eisen(II)}-tetrafluoroborat (**3g**):

Analog 1. aus 464 mg (1.24 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) und 124 mg (1.24 mmol) Methylmethacrylat (**2c**) in 20 ml Acetonitril nach 5 d Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 529 mg (90 %). - Orangefarbenes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 88 °C (Zers.).

$C_{18}H_{20}BF_4FeO_4P$ (473.98)

Ber.: C 45.61, H 4.41

Gef.: C 45.11, H 4.41

9. {Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(mesityl)(2-methyl-1-yl-propion-säuremethylester)phosphan]eisen(II)}-tetrafluoroborat (**3h**):

Analog 1. aus 301 mg (0.62 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Mes]\}BF_4$ (**1g**) und 84 mg (0.84 mmol) Methylmethacrylat (**2c**) in 15 ml Acetonitril nach 7 d Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 222 mg (61 %). - Orangefarbenes Öl.

$C_{26}H_{36}BF_4FeO_4P$ (586.18)

Ber.: C 53.27, H 6.19

Gef.: C 52.97, H 6.36

10. {(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(n-butyl)(succinyldimethylester)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**4a**):

Analog 1. aus 350 mg (0.83 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2n-Bu]\}BF_4$ (**1e**) und 119 mg (0.83 mmol) Maleinsäuredimethylester (**2d**) in 20 ml Acetonitril nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 361 mg (77 %). - Orangefarbener Feststoff. - Schmp.: 98°C (Zers.).

$C_{22}H_{34}BF_4FeO_6P$ (568.13)

Ber.: C 46.51, H 6.03

Gef.: C 45.69, H 5.79

11. *{(Dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)[(tert.-butyl)(succinyldimethylester)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**4b**):*

Analog 1. aus 219 mg (0.62 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2t-Bu]\}BF_4$ (**1d**) und 89 mg (0.62 mmol) Maleinsäuredimethylester (**2d**) in 20 ml Acetonitril nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 212 mg (71 %). - Orange-roter mikrokristalliner Feststoff. - Schmp.: 90 °C (Zers.).

$C_{17}H_{24}BF_4FeO_6P$ (498.00)

Ber.: C 41.00, H 4.86

Gef.: C 40.33, H 4.90

12. *{(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)[(tert.-butyl)(succinyldimethylester)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**4c**)*

Analog 1. aus 263 mg (0.62 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2t-Bu]\}BF_4$ (**1i**) und 89 mg (0.62 mmol) Maleinsäuredimethylester (**2d**) in 20 ml Acetonitril nach 45 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 292 mg (83 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 106 °C (Zers.).

$C_{22}H_{34}BF_4FeO_6P$ (568.13)

Ber.: C 46.51, H 6.03

Gef.: C 46.32, H 5.98

13. *{(Dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)[(phenyl)(succinyldimethylester)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**4d**)*

Analog 1. aus 232 mg (0.62 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) und 89 mg (0.62 mmol) Maleinsäuredimethylester (**2d**) in 20 ml Acetonitril nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 164 mg (51 %). - Orangefarbenes Öl.

$C_{19}H_{20}BF_4FeO_6P$ (517.99)

Ber.: C 44.06, H 3.89

Gef.: C 43.66, H 3.78

14. $\{(Dicarbonyl)(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})[(phenyl)(succinyldimethylester)phosphan]eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**4e**)

Analog 1. aus 3.00 g (6.76 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1a**) und 974 mg (6.76 mmol) Maleinsäuredimethylester (**2d**) in 100 ml Acetonitril nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 3.71 g (93 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 161 °C.

$C_{24}H_{30}BF_4FeO_6P$ (588.12)

Ber.: C 49.01, H 5.14

Gef.: C 48.72, H 5.21

15. $\{(Dicarbonyl)(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})[(succinyldimethylester)(o\text{-tolyl})phosphan]eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**4f**)

Analog 1. aus 350 mg (0.76 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2o\text{-Tol}]\}BF_4$ (**1f**) und 111 mg (0.76 mmol) Maleinsäuredimethylester (**2d**) in 20 ml Acetonitril nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 351 mg (76 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 64 °C.

$C_{25}H_{32}BF_4FeO_6P$ (602.15)

Ber.: C 49.87, H 5.36

Gef.: C 49.47, H 5.15

16. $\{(Dicarbonyl)(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})[(mesityl)(succinyldimethylester)phosphan]eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**4g**)

Analog 1. aus 258 mg (0.62 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Mes]\}BF_4$ (**1g**) und 89 mg (0.62 mmol) Maleinsäuredimethylester (**2d**) in 20 ml Acetonitril nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 194 mg (56 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 106 °C (Zers.).

$C_{22}H_{26}BF_4FeO_6P$ (560.07)

Ber.: C 47.18, H 4.68

Gef.: C 47.69, H 4.33

17. *{(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(mesityl)(succinyldimethylester)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**4h**)*

Analog 1. aus 310 mg (0.62 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Mes]\}BF_4$ (**1h**) und 89 mg (0.62 mmol) Maleinsäuredimethylester (**2d**) in 20 ml Acetonitril nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 348 mg (89 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 141 °C (Zers.).

$C_{27}H_{36}BF_4FeO_6P$ (630.20)

Ber.: C 51.46, H 5.76

Gef.: C 50.50, H 5.71

18. *{(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(2-pyridyl)(succinyldimethylester)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**4i**)*

Eine Lösung aus 270 mg (0.61 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_22-py]\}BF_4$ (**1i**) und 87 mg (0.61 mmol) Maleinsäuredimethylester (**2d**) in 20 ml Acetonitril wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird i. Vak. bis auf 3 ml eingeeengt und **3q** durch Zugabe von 20 ml Diethylether ausgefällt. **4i** wird abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 343 mg (96 %). - Hellgelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 172 °C.

$C_{23}H_{29}BF_4FeNO_6P$ (589.11)

Ber.: C 46.89, H 4.96, N 2.38

Gef.: C 46.59, H 4.91, N 2.54

19. Umsetzung von $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2s-Mes]\}BF_4$ (**1a**) mit

*Maleinsäuredimethylester (**2d**)*

Analog 1. aus 200 mg (0.37 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2s-Mes]\}BF_4$ (**1a**) und 58 mg (0.37 mmol) Maleinsäuredimethylester (**2d**) in 10 ml Acetonitril. Nach 10 d Rühren bei Raumtemperatur zeigt eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle keinerlei Bildung eines Insertionsproduktes an.

20. Umsetzung von $\{C_5H_5(OC)_2Fe[R(H)_2t-Bu]\}BF_4$ (**1d**) mit Maleinsäuredimethylester (**2d**) ohne Zugabe von Triethylamin

Eine Lösung von 219 mg (0.62 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2t-Bu]\}BF_4$ (**1d**) und 89 mg (0.62 mmol) Maleinsäuredimethylester (**2d**) in 20 ml Acetonitril wird 3 Monate bei Raumtemperatur gerührt. Sowohl IR- als auch ^{31}P -NMR-spektroskopisch lässt sich nach dieser Zeit keine Reaktion feststellen.

21. Umsetzung von $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2t-Bu]\}BF_4$ (**1d**) mit zwei Äquivalenten Maleinsäuredimethylester (**2d**)

Eine Lösung von 219 mg (0.62 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2t-Bu]\}BF_4$ (**1b**) und 190 mg (1.31 mmol) Maleinsäuredimethylester (**2d**) in 20 ml Acetonitril wird mit 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin versetzt und das Gemisch 30 d bei Raumtemperatur gerührt. Sowohl IR- als auch ^{31}P -NMR-spektroskopisch lässt sich nach dieser Zeit nur das Monoinsertionsprodukt **4b** nachweisen.

22. $\{(Dicarbonyl)(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})[(2\text{-nitro-1-phenylethyl})(phenyl)]\text{phosphan]eisen(II)}\}\text{tetrafluoroborat}$ (**5**)

Analog 1. aus 350 mg (0.79 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1a**) und 118 mg (0.79 mmol) *trans*- ω -Nitrostyrol (**2e**) in 20 ml Acetonitril nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 424 mg (91 %). - Hellgelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 168 °C (Zers.).

$C_{26}H_{29}BF_4FeNO_4P$ (593.15)

Ber.: C 52.65, H 4.93, N 2.36

Gef.: C 52.05, H 4.86, N 2.53

23. *{(Dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)[(phenyl)(tetrahydrofuran-3-yl-5-on)phosphan] eisen(II)}tetrafluoroborat (**6**)*

Analog 1. aus 300 mg (0.80 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) und 68 mg (0.80 mmol) 2(5*H*)-Furanon (**2f**) in 15 ml Acetonitril nach 80 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 376 mg (99 %). - Hellrotes Pulver. - Schmp.: 246 °C (Zers.).

$C_{17}H_{16}BF_4FeO_4P$ (457.93)

Ber.: C 44.59, H 3.52

Gef.: C 43.69, H 3.47

24. Umsetzung von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2R]\}BF_4$ [$R = Ph$ (**1e**), $R = 2$ -py (**1l**)] mit *Cyclohexen-1-methylcarboxylat* (**2g**)

Analog 1. aus 276 mg (0.62 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2R]\}BF_4$ [$R = Ph$ (**1e**), $R = 2$ -py (**1l**)] 87 mg (0.62 mmol) Cyclohexen-1-methylcarboxylat (**2g**) in 20 ml Acetonitril. Nach 10 d Rühren bei Raumtemperatur zeigt eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle keinerlei Bildung eines Insertionsproduktes an.

25. *{(Dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)[(2,5-bishydroxyphenyl)(tert.-butyl)phosphan] eisen(II)}tetrafluoroborat (**8a**)*

Analog 1. aus 354 mg (1.00 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2t-Bu]\}BF_4$ (**1d**) und 108 mg (1.00 mmol) *p*-Benzochinon (**7**) in 20 ml Acetonitril nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 364 mg (79 %). - Braunes Pulver. - Schmp.: 205 °C (Zers.).

$C_{17}H_{20}BF_4FeO_4P$ (461.97)

Ber.: C 44.20, H 4.36

Gef.: C 43.64, H 4.76

26. $\{(Dicarbonyl)(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})[(2,5\text{-bishydroxyphenyl})(tert\text{-butyl})\text{phosphan}]eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**8b**)

Analog 1. aus 424 mg (1.00 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2t\text{-Bu}]\}BF_4$ (**1d**) und 108 mg (1.00 mmol) *p*-Benzochinon (**7**) in 20 ml Acetonitril nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 512 mg (96 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 174 °C (Zers.).

$C_{22}H_{30}BF_4FeO_4P$ (532.10)

Ber.: C 49.66, H 5.68

Gef.: C 48.57, H 5.65

27. $\{(Dicarbonyl)(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})[(2,5\text{-bishydroxyphenyl})(phenyl)phosphan]eisen(II)\}tetrafluoroborat\text{-diethyletherat}$ (**8c**)

Analog 1. aus 1.00 g (2.67 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) und 289 mg (2.67 mmol) *p*-Benzochinon (**7**) in 30 ml Acetonitril nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 1.36 g (91 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 54 °C (Zers.).

$C_{23}H_{26}BF_4FeO_5P$ (556.08)

Ber.: C 48.68, H 4.71

Gef.: C 48.39, H 4.70

28. $\{(Dicarbonyl)(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})[(2,5\text{-bishydroxyphenyl})(phenyl)phosphan]eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**8d**)

Analog 1. aus 275 mg (0.62 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1a**) und 67 mg (0.62 mmol) *p*-Benzochinon (**7**) in 15 ml Acetonitril nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 320 mg (93 %). - Hellbeiges mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 205 °C (Zers.).

$C_{24}H_{26}BF_4FeO_4P$ (552.10)

Ber.: C 52.21, H 4.75

Gef.: C 51.95, H 4.60

29. *{(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)[(2,5-bishydroxyphenyl)(mesityl)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**8e**)*

Analog 1. aus 486 mg (1.00 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Mes]\}BF_4$ (**1h**) und 108 mg (1.00 mmol) *p*-Benzochinon (**7**) in 20 ml Acetonitril nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 550 mg (93 %). - Hellbeiges mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 115 °C (Zers.).

$C_{27}H_{32}BF_4FeO_4P$ (594.17)

Ber.: C 54.58, H 5.43

Gef.: C 54.09, H 5.32

30. *{(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)[(2,5-bishydroxyphenyl)(2-pyridyl)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**8f**)*

Analog 1. aus 225 mg (0.51 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2\text{-py}]\}BF_4$ (**1i**) und 55 mg (0.51 mmol) *p*-Benzochinon (**7**) in 10 ml Acetonitril ohne Zugabe von Triethylamin nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 265 mg (95 %). - Orangefarbenes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 251 °C (Zers.).

$C_{23}H_{25}BF_4FeNO_4P$ (553.08)

Ber.: C 49.95, H 4.56, N 2.53

Gef.: C 49.11, H 4.89, N 2.55

31. *{(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl){(*tert.*-butyl)[1,2-di(methylcarboxylato)vinylphosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**E/Z-10a**)*

Analog 1. aus 263 mg (0.62 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2\text{-}t\text{-Bu}]\}BF_4$ (**1i**) und 89 mg (0.62 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**9b**) in 20 ml Acetonitril nach 12 d Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 230 mg (66 %). - Braunes Öl.

$C_{22}H_{32}BF_4FeO_6P$ (566.12)

Ber.: C 46.68, H 5.70

Gef.: C 46.27, H 5.67

32. $\{(Dicarbonyl)(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\{(mesityl)[1,2\text{-di(methylcarboxylato)vinylphosphan}]eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**E/Z-10b**)

Analog 1. aus 301 mg (0.62 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Mes]\}BF_4$ (**1h**) und 89 mg (0.62 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**9b**) in 20 ml Acetonitril nach 4 d Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 302 mg (66 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 66 °C (Zers.).

$C_{27}H_{34}BF_4FeO_6P$ (628.19)

Ber.: C 51.62, H 5.46

Gef.: C 49.84, H 5.57

33. $\{(Dicarbonyl)(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\{(mesityl)[2\text{-(methylcarboxylato)vinylphosphan}]eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**E/Z-10c**)

Analog 1. aus 301 mg (0.62 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Mes]\}BF_4$ (**1h**) und 53 mg (0.62 mmol) Propiolsäuremethylester (**9a**) in 20 ml Acetonitril nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 310 mg (88 %). - Orangefarbenes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 102 °C (Zers.).

$C_{25}H_{32}BF_4FeO_4P$ (570.15)

Ber.: C 52.67, H 5.66

Gef.: C 51.99, H 5.67

34. $\{(Dicarbonyl)(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\{(methyl)(phenyl)[1,2\text{-di(methylcarboxylato)vinylphosphan}]eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**E/Z-12**)

Analog 1. aus 257 mg (0.56 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)(Me)Ph]\}BF_4$ (**11**) und 80 mg (0.56 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**9b**) in 20 ml Acetonitril nach 16 d Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 269 mg (80 %). - Braunes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 120 °C (Zers.).

$C_{25}H_{30}BF_4FeO_6P$ (600.13)

Ber.: C 48.03, H 5.04

Gef.: C 47.97, H 5.17

35. *{2,3-Bis[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio(tertiär-butylphosphan)]succinyldimethylester}{di-tetrafluoroborat} (14)*

Analog 1. aus 219 mg (0.62 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2t-Bu]\}BF_4$ (**1d**), 89 mg (0.62 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**9b**) und 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin in 20 ml Acetonitril nach 20 d Rühren bei Raumtemperatur. Zur zusätzlichen Reinigung wird das kristalline Produkt mit 4 ml Aceton gewaschen. - Ausb.: 302 mg (66 %). - Hellbeiges mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 85 °C (Zers.).

$C_{28}H_{38}B_2F_8Fe_2O_8P_2$ (849.85)

Ber.: C 39.57, H 4.51

Gef.: C 39.36, H 4.54

36. *{2,3-Bis[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ferrio(2-pyridylphosphan)]succinyldimethylester}{di-tetrafluoroborat} (15)*

Analog 1. aus 276 mg (0.62 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_22-py]\}BF_4$ (**1i**) und 89 mg (0.62 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**9b**) in 20 ml Acetonitril ohne Zugabe von Triethylamin nach 3 h. - Ausb.: 227 mg (71 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 154 °C (Zers.).

$C_{40}H_{48}B_2F_8Fe_2O_8P_2$ (1032.08)

Ber.: C 46.55, H 4.69, N 2.71

Gef.: C 46.32, H 4.69, N 2.99

37. *{[1,1-Bis(diphenylphosphino)methan-1-methylenmethylcarboxylato](carbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)]tetrafluoroborat (17) und {[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-1-methylcarboxylato](carbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)]tetrafluoroborat (18):*

Analog 1. aus 500 mg (0.82 mmol) $\{C_5H_5(OC)Fe[P(Ph)_2H]\}BF_4$ (**16**) und 69 mg (0.82 mmol) Propiolsäuremethylester (**9a**) in 20 ml Acetonitril nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 564 mg (99 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 53 °C (Zers.).

$C_{34}H_{31}BF_4FeO_3P_2$ (692.22)

Ber.: C 59.00, H 4.51

Gef.: C 58.82, H 4.78

38. *[[3,4-Bis(tert.-butylphosphino)butan-1,4-dicarbonensäuredimethylester]*

*(ethylisonitril)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)}tetrafluoroborat (**20a**)*

Analog 1. aus 400 mg (0.90 mmol) $\{C_5H_5(EtNC)Fe[P(H)_2t-Bu]_2\}BF_4$ (**19a**) und 128 mg (0.90 mmol) Acetylendicarbonensäuredimethylester (**9b**) in 20 ml Dichlormethan nach 15 d. - Ausb.: 469 mg (89 %). - Brauner Feststoff.

$C_{22}H_{38}BF_4FeNO_4P_2$ (585.15)

Ber.: C 45.16, H 6.55, N 2.39

Gef.: C 44.80, H 6.22, N 2.98

39. *[[3,4-Bis(tert.-butylphosphino)butan-1,4-dicarbonensäuredimethylester](tert.-*

*butylisonitril)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)}tetrafluoroborat (**20b**)*

Analog 1. aus 400 mg (0.84 mmol) $\{C_5H_5(t-BuNC)Fe[P(H)_2t-Bu]_2\}BF_4$ (**19b**) und 121 mg (0.84 mmol) Acetylendicarbonensäuredimethylester (**9b**) in 20 ml Dichlormethan nach 15 d. - Ausb.: 469 mg (90 %). - Brauner Feststoff. - Schmp.: 130°C (Zers.).

$C_{22}H_{38}BF_4FeNO_4P_2$ (585.15)

Ber.: C 45.16, H 6.55, N 2.39

Gef.: C 44.80, H 6.22, N 2.98

40. *[[3,4-Bis(mesitylphosphino)butan-1,4-dicarbonensäuredimethylester](ethylisonitril)*

*(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)}tetrafluoroborat (**20c**)*

Analog 1. aus 400 mg (0.71 mmol) $\{C_5H_5(EtNC)Fe[P(H)_2Mes]_2\}BF_4$ (**19c**) und 154 mg (1.08 mmol) Acetylendicarbonensäuredimethylester (**9b**) in 20 ml Dichlormethan nach 48 h. - Ausb.: 417 mg (83 %). - Braunes Pulver. - Schmp.: 57 °C (Zers.).

$C_{32}H_{42}BF_4FeNO_4P_2$ (709.29)

Ber.: C 54.19, H 5.97, N 1.97

Gef.: C 51.95, H 5.70, N 2.01

41. Umsetzung von $\{C_5H_5(MeCN)Fe[P(H)_2Ph]_2\}BF_4$ (**19g**) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**7b**)

Analog 1. aus 469 mg (1.00 mmol) $\{C_5H_5(MeCN)Fe[P(H)_2Ph]_2\}BF_4$ (**19g**) und 142 mg (1.00 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**7b**) in 15 ml Acetonitril. Nach 6 d Rühren bei Raumtemperatur kann ^{31}P -NMR-spektroskopisch keine Reaktion zum erwarteten Chelatphosphankomplex beobachtet werden.

42. Umsetzung von $\{C_5H_5(EtNC)Fe[P(H)_2Ph]_2\}BF_4$ (**19d**) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**9b**)

Analog 1. aus 416 mg (0.86 mmol) $\{C_5H_5(EtNC)Fe[P(H)_2Ph]_2\}BF_4$ (**19d**) und 122 mg (0.86 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**9b**) in 20 ml Dichlormethan nach 24 h. - Ausb.: 512 mg (95 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 42 °C (Zers.).

$C_{26}H_{30}BF_4FeNO_4P_2$ (625.13)

Ber.: C 49.96, H 4.84, N 2.24

Gef.: C 48.97, H 4.92, N 2.69

43. Umsetzung von $\{C_5H_5(t-BuNC)Fe[P(H)_2Ph]_2\}BF_4$ (**19e**) mit

Acetylendicarbonsäuredimethylester (**9b**)

Analog 1. aus 435 mg (0.85 mmol) $\{C_5H_5(t-BuNC)Fe[P(H)_2Ph]_2\}BF_4$ (**19e**) und 121 mg (0.85 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**9b**) in 20 ml Dichlormethan nach 4 d. - Ausb.: 455 mg (82 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 53 °C (Zers.).

$C_{28}H_{34}BF_4FeNO_4P_2$ (653.18)

Ber.: C 51.49, H 5.25, N 2.14

Gef.: C 50.48, H 5.12, N 2.01

44. Umsetzung von $\{C_5H_5(t-BuNC)Fe[P(H)_2Mes]_2\}BF_4$ (**19f**) mit

Acetylendicarbonsäuredimethylester (**9b**)

Analog 1. aus 400 mg (0.67 mmol) $\{C_5H_5(t-BuNC)Fe[P(H)_2Mes]_2\}BF_4$ (**19f**) und 120 mg (0.84 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**9b**) in 20 ml Dichlormethan nach 48 h. - Ausb.: 457 mg (92 %). - Gelboranges Pulver. - Schmp.: 63 °C (Zers.).

$C_{34}H_{46}BF_4FeNO_4P_2$ (737.34)

Ber.: C 55.38, H 6.29, N 1.90

Gef.: C 54.60, H 6.38, N 2.41

45. Umsetzung von $\{C_5H_5(EtNC)Fe[P(H)_2Ph]_2\}BF_4$ (**19d**) mit Propiolsäuremethylester

(**9a**)

Analog 1. aus 447 mg (0.93 mmol) $\{C_5H_5(EtNC)Fe[P(H)_2Ph]_2\}BF_4$ (**19d**) und 78 mg (0.93 mmol) Propiolsäuremethylester (**9a**) in 15 ml Dichlormethan. Nach 4 d Rühren bei Raumtemperatur kann ^{31}P -NMR-spektroskopisch die Bildung eines komplexen Gemisches mehrerer phosphorhaltiger Verbindungen nachgewiesen werden, was einen Hinweis auf die Bildung von zusätzlichen dppm-Derivaten gibt, deshalb wurde auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet.

46. $\{Dicarbonyl(\eta^5-cyclopentadienyl)[(1-hydroxyethyl)(phenyl)phosphan]eisen(II)\}$ -

tetrafluoroborat (**22a**):

Analog 1. aus 312 mg (0.83 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) und 234 mg (5.31 mmol) Acetaldehyd (**21a**) in 15 ml Acetonitril ohne Zugabe von Triethylamin nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur. Vor dem Ausfällen wird ein Tropfen HBF_4 (54% in Et_2O) zugegeben, um Basenspuren zu beseitigen und eine Rückreaktion zu verhindern. - Ausb.: 314 mg (90 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 69 °C (Zers.).

$C_{15}H_{16}BF_4FeO_3P$ (417.91)

Ber.: C 43.11, H 3.86

Gef.: C 43.32, H 3.73

47. {Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)[(1-hydroxyethyl)(phenyl)phosphan] eisen(II)}-tetrafluoroborat (**22b**):

Analog 1. aus 560 mg (1.26 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1a**) und 111 mg (2.52 mmol) Acetaldehyd (**21a**) in 20 ml Acetonitril ohne Zugabe von Triethylamin nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur. Vor dem Ausfällen wird ein Tropfen HBF_4 (54% in Et_2O) zugegeben, um Basenspuren zu beseitigen und eine Rückreaktion zu verhindern. Ausb.: 540 mg (88 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 72 °C (Zers.).

$C_{20}H_{26}BF_4FeO_3P$ (488.05)

Ber.: C 49.22, H 5.37

Gef.: C 49.65, H 5.27

48. {Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(1-hydroxy-isopropyl)(phenyl)phosphan] eisen(II)}-tetrafluoroborat (**22c**):

290 mg (0.78 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) werden in 20 ml Aceton gelöst und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird i. Vak. auf 3 ml eingengt und mit einem Tropfen HBF_4 (54% in Et_2O) versetzt, um Basenspuren zu beseitigen und eine Rückreaktion zu verhindern. **22c** wird durch Zugabe von 20 ml Diethylether ausgefällt, abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 305 mg (91 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 93 °C (Zers.).

$C_{16}H_{18}BF_4FeO_2P$ (431.94)

Ber.: C 44.49, H 4.20

Gef.: C 44.03, H 4.08

49. *{Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(1-hydroxyisopropyl)(phenyl)phosphan]eisen(II)-tetrafluoroborat (**22d**):*

Analog 48. aus 504 mg (1.15 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1a**) in 20 ml Aceton. Ausb.: 501 mg (88 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 72 °C (Zers.).

$C_{21}H_{28}BF_4FeO_3P$ (502.08)

Ber.: C 50.24, H 5.62

Gef.: C 49.29, H 5.37

50. *{Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)}[(1-hydroxy-2-phenyl-ethyl)(phenyl)phosphan]eisen(II)-tetrafluoroborat (**22e**):*

Analog 1. aus 452 mg (1.21 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) und 145 mg (1.21 mmol) Phenylacetaldehyd (**21b**) in 15 ml Dichlormethan ohne Zugabe von Triethylamin nach 4 d Rühren bei Raumtemperatur. Vor dem Ausfällen wird ein Tropfen HF_4 (54% in Et_2O) zugegeben, um Basenspuren zu beseitigen und eine Rückreaktion zu verhindern. - Ausb.: 518 mg (87 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 134 °C (Zers.).

$C_{21}H_{20}BF_4FeO_3P$ (494.01)

Ber.: C 51.06, H 4.08

Gef.: C 51.23, H 4.26

51. *{Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)}[(1-hydroxy-benzyl)(phenyl)phosphan]eisen(II)-tetrafluoroborat (**22f**):*

Analog 1. aus 312 mg (0.83 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) und 315 mg (2.97 mmol) Benzaldehyd (**21c**) in 10 ml Acetonitril ohne Zugabe von Triethylamin nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur. Vor dem Ausfällen wird ein Tropfen HF_4 (54% in Et_2O) zugegeben, um Basenspuren zu beseitigen und eine Rückreaktion zu verhindern. - Ausb.: 397 mg (99 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 122 °C (Zers.).

 $C_{20}H_{18}BF_4FeO_3P$ (479.99)

Ber.: C 50.05, H 3.78

Gef.: C 49.77, H 3.65

52. *{Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)}[(1-hydroxy-1-methyl-3-carbonyl-butyl)(phenyl)phosphan]eisen(II)}-tetrafluoroborat (**22g**):*

300 mg (0.80 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) werden in 15 ml Acetylaceton (**21d**) gelöst und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird i. Vak. unter Erwärmen auf 3 ml eingeeengt und mit einem Tropfen HBF_4 (54% in Et_2O) versetzt, um Basenspuren zu beseitigen und eine Rückreaktion zu verhindern. **22g** wird durch Zugabe von 20 ml Diethylether ausgefällt, abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 325 mg (85 %). - Oranges mikrokristallines Pulver.

 $C_{18}H_{20}BF_4FeO_4P$ (473.98)

Ber.: C 45.61, H 4.25

Gef.: C 45.31, H 4.04

53. *{Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)}[(1-hydroxy-1-phenyl-1-benzoyl)(phenyl)phosphan]eisen(II)}-tetrafluoroborat (**22h**):*

Analog 1. aus 300 mg (0.80 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) und 1.60 g (7.60 mmol) Benzil (**21e**) in 10 ml Acetonitril ohne Zugabe von Triethylamin nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur. Vor dem Ausfällen wird ein Tropfen HBF_4 (54% in Et_2O) zugegeben, um Basenspuren zu beseitigen und eine Rückreaktion zu verhindern. Ausb.: 424 mg (90 %). - Beigefarbenes Pulver. - Schmp.: 98 °C (Zers.).

 $C_{27}H_{22}BF_4FeO_4P$ (584.09)

Ber.: C 55.52, H 3.80

Gef.: C 53.72, H 3.60

54. $\{Dicarbonyl(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})[(1\text{-hydroxy-1-methyl-benzyl})(phenyl)]$

$phosphan]eisen(II)\}$ -tetrafluoroborat (**22i**):

Analog 52. aus 300 mg (0.80 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) und 12 ml Acetophenon **21g** nach 24 h. Ausb.: 365 mg (92 %). - Orangefarbenes Pulver.

$C_{21}H_{20}BF_4FeO_3P$ (494.01)

Ber.: C 51.06, H 4.08

Gef.: C 49.31, H 4.04

55. $\{Dicarbonyl(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})[(1\text{-hydroxy-1-furanyl-methyl})(phenyl)]phosphan]$

$eisen(II)\}$ -tetrafluoroborat (**22j**):

Analog 1. aus 300 mg (0.80 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) und 77 mg (0.80 mmol) Furfural (**21f**) in 15 ml Acetonitril ohne Zugabe von Triethylamin nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur. Vor dem Ausfällen wird ein Tropfen HBF_4 (54% in Et_2O) zugegeben, um Basenspuren zu beseitigen und eine Rückreaktion zu verhindern. Ausb.: 338 mg (90 %). - Orangefarbenes Öl.

$C_{18}H_{16}BF_4FeO_4P$ (469.95)

Ber.: C 46.00, H 3.43

Gef.: C 45.45, H 3.23

56. Umsetzung von $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(CH_3)_2OH]\}\}BF_4$ (**22c**) mit NEt_3

356 mg (0.82 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(CH_3)_2OH]\}\}BF_4$ (**22c**) werden in 20 ml Toluol suspendiert, mit 83 mg (0.82 mmol) NEt_3 versetzt und auf Raumtemperatur auftauen lassen, wobei eine intensive orange Färbung der Lösung beobachtet wird. Bei einer sofortigen ^{31}P -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle kann quantitativ das P-H-funktionelle Ferriphosphan $C_5H_5(OC)_2Fe-P(H)Ph$ nachgewiesen werden.

57. Umsetzung von $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(CH_3)_2OH]\}\}BF_4$ (**22c**) mit

Alkylierungsmitteln

400 mg (0.92 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(CH_3)_2OH]\}\}BF_4$ (**22c**) werden in 20 ml Aceton vorgelegt und jeweils mit 100 mg (1.05 mmol) $Me_2Si(H)Cl$ bzw. 300 mg (2.31 mmol) Propionsäureanhydrid bzw. 164 mg (1.00 mmol) Methyltriflat bzw. 143 mg (1.82 mmol) Acetylchlorid versetzt. Außer im Falle der Verwendung von Methyltriflat ist auch nach mehreren Tagen ^{31}P -NMR-spektroskopisch keine Reaktion festzustellen. Im Falle der Reaktion mit Methyltriflat wird Zersetzung in nicht identifizierbare Produkte beobachtet.

58. Umsetzung von $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) mit bifunktionellen Aldehyden

300 mg (0.80 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) werden in 10 ml Acetonitril gelöst und mit 45 mg (0.80 mmol) Acrolein (**21h**) bzw. 0.1 ml (0.80 mmol) Glyoxal-Lösung (**21i**) (40% in H_2O) bzw. 107 mg (0.80 mmol) Terephthalaldehyd (**17j**) versetzt und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. ^{31}P -NMR-spektroskopisch ist nach dieser Zeit nur die Bildung von komplizierten Produktgemischen zu beobachten, deren Zusammensetzung nicht bestimmt werden kann.

59. Umsetzung $[C_5H_5(OC)Fe(PPhH_2)_2]BF_4$ (**16**) mit den bifunktionellen Aldehyden

17i, j

300 mg (0.49 mmol) $[C_5H_5(OC)Fe(PPhH_2)_2]BF_4$ (**16**) werden in 20 ml Acetonitril gelöst, mit 145 mg (1.00 mmol) Glyoxal-Lösung (**21i**) (40% in H_2O) bzw. 734 mg (5.47 mmol) Terephthalaldehyd (**21j**) versetzt und für 4 d bzw. 14 d bei 70 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte *analog 1*. Neben den erwarteten Chelatphosphankomplexen werden durch 1H - bzw. ^{31}P -NMR-Spektroskopie zahlreiche nicht eindeutig identifizierte Nebenprodukte detektiert, die weder durch fraktionierende Kristallisation, noch durch Säulenchromatographie abtrennbar sind.

60. {Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)}[(2-hydroxy-cyclohexyl)(phenyl)phosphan]

eisen(II)}-tetrafluoroborat (**24a**):

Eine Lösung von 300 mg (0.80 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) und 1.07 g (10.8 mmol) Cyclohexenoxid (**23**) in 20 ml Acetonitril wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird von Unlöslichem abfiltriert, i. Vak. bis auf 3 ml eingengt und **24a** durch Zugabe von 20 ml Diethylether gefällt. **24a** wird abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 246 mg (91%). - Orangefarbener mikrokristalliner Feststoff. - Schmp.: 84 °C (Zers.).

$C_{19}H_{22}BF_4FeO_3P$ (472.05)

Ber.: C 48.35, H 4.70

Gef.: C 48.09, H 5.10

61. {Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(2-hydroxy-cyclohexyl)(phenyl)

phosphan]eisen(II)}-tetrafluoroborat (**24b**):

Analog 60. aus 356 mg (0.80 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1a**) und 1.07 g (10.8 mmol) Cyclohexenoxid (**23**) in 20 ml Acetonitril nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 413 mg (95 %). - Orangefarbenes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 51 °C (Zers.).

$C_{24}H_{32}BF_4FeO_3P$ (542.14)

Ber.: C 53.17, H 5.95

Gef.: C 53.32, H 6.26

62. {Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)}[(2-hydroxy-cyclohexyl)(p-fluorphenyl)phosphan]

eisen(II)}-tetrafluoroborat (**24c**):

Analog 60. aus 314 mg (0.80 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2p-F-C_6H_4]\}BF_4$ (**1j**) und 1.07 g (10.8 mmol) Cyclohexenoxid (**23**) in 15 ml Acetonitril nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 265 mg (67 %). - Orangefarbenes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 89 °C (Zers.).

C₁₉H₂₁BF₅FeO₃P (489.99)

Ber.: C 46.57, H 4.32

Gef.: C 46.16, H 4.55

63. {Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(2-hydroxy-cyclohexyl)(p-fluorphenyl)phosphan]eisen(II)}-tetrafluoroborat (**24d**):

Analog 60. aus 371 mg (0.80 mmol) {C₅Me₅(OC)₂Fe[P(H)₂p-F-C₆H₄]}BF₄ (**1k**) und 1.07 g (10.8 mmol) Cyclohexenoxid (**23**) in 10 ml Acetonitril nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 266 mg (60 %). - Orangefarbenes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 177 °C (Zers.).

C₂₄H₃₁BF₅FeO₃P (560.13)

Ber.: C 51.46, H 5.58

Gef.: C 50.74, H 5.22

64. {Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)}[(2-hydroxy-cyclohexyl)(mesityl)phosphan]eisen(II)}-tetrafluoroborat (**24e**):

Analog 60. aus 300 mg (0.72 mmol) {C₅H₅(OC)₂Fe[P(H)₂Mes]}BF₄ (**1g**) und 1.20 g (11.7 mmol) Cyclohexenoxid (**23**) in 12 ml Acetonitril nach 7 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 332 mg (90 %). - Oranges mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 39 °C (Zers.).

C₂₂H₂₈BF₄FeO₃P (514.08)

Ber.: C 51.40, H 5.49

Gef.: C 51.13, H 5.33

65. {Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(2-hydroxy-cyclohexyl)(mesityl)phosphan]eisen(II)}-tetrafluoroborat (**24f**):

Analog 60. aus 390 mg (0.80 mmol) {C₅Me₅(OC)₂Fe[P(H)₂Mes]}BF₄ (**1h**) und 2.13 g (21.6 mmol) Cyclohexenoxid (**23**) in 23 ml Acetonitril nach 6 d Rühren bei 70 °C. - Ausb.: 422 mg (90 %). - Rotes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 58 °C (Zers.).

$C_{27}H_{38}BF_4FeO_3P$ (584.24)

Ber.: C 55.51, H 6.56

Gef.: C 54.12, H 6.68

66. Umsetzung von $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2t-Bu]\}BF_4$ (**1d**) mit Cyclohexenoxid (**23**)

284 mg (0.80 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2t-Bu]\}BF_4$ (**1d**) werden in 15 ml Acetonitril gelöst und mit 1.07 g (10.8 mmol) Cyclohexenoxid (**23**) versetzt und für 4 d bei 70 °C gerührt. ^{31}P -NMR-spektroskopisch ist nach dieser Zeit nur die Bildung der zweikernigen Phosphido-verbrückten Spezies $\{[C_5H_5(OC)_2Fe]_2P(H)t-Bu\}BF_4$ zu beobachten.

67. Umsetzung von $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) mit Styroloxid (**25**)

Analog 60. aus 300 mg (0.80 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) und 197 mg (0.80 mmol) Styroloxid (**25**) in 10 ml Dichlormethan nach 6 d Rühren bei Raumtemperatur. Es wird der sekundär-Phosphankomplex **22e** erhalten. Identifizierung erfolgt durch IR- und NMR-spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe. - Ausb.: 338 mg (85 %).

68. Strukturbestimmung von $\{(Dicarbonyl)(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})[(phenyl)(succinyldimethylester)phosphan]eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**4e**)

Geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ (**4e**) in Acetonitril erhalten.

Summenformel: $C_{24}H_{30}BF_4FeO_6P$, Molekulargewicht: 588.11, Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: P-1 (Nr. 2), $a = 12.0357(3)$ Å, $b = 14.3610(3)$ Å, $c = 16.8431(3)$ Å, $\alpha = 67.941(1)^\circ$, $\beta = 88.033(1)^\circ$, $\gamma = 89.969(1)^\circ$, $V = 2696.30(10)$ Å³, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient $\mu(Mo-K_\alpha)$: 0.683 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 1.449 gcm⁻³, Kristallgröße: $0.35 \times 0.15 \times 0.10$ mm, Transmissionsfaktoren: 78.62 - 85.57 %, Meßbereich: $1.31^\circ < \Theta < 28.24^\circ$, Gesamtelektronenzahl F(000): 1216, Meßtemperatur: 123(2) K, gemessene Reflexe: 40020 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer,

unabhängige Reflexe: 12578, zur Lösung verwendete Reflexe: 12578, Parameter: 683, Reflex-Parameter-Verhältnis: 18.41, Anzahl der restraints: 2, GooF = 1.088, Restelektronendichte: 1.837 / -0.641 eÅ³, R₁ = 0.0566, wR₂ = 0.1464.

Die Strukturlösung erfolgte durch die Patterson-Schweratom-Methode und die Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[30] und SHELXL-97^[31]. Die Nichtwasserstoffatome wurden durch Fourier-Transformation ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert (full-matrix least-squares). Die Position des Wasserstoffatoms H1 wurde gefunden und isotrop verfeinert, die Positionen der restlichen Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung der Strukturfaktoren berücksichtigt.

69. *Strukturbestimmung von {(Dicarbonyl)(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)}[(2,5-dihydroxyphenyl)(phenyl)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**8d**)*

Geeignete orangefarbene Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von {C₅Me₅(OC)₂Fe{P(H)(Ph)[2,5-(HO)₂C₆H₃]}}BF₄ (**8d**) in Acetonitril erhalten. Summenformel: C₂₄H₂₆BF₄FeO₄P, Molekulargewicht: 552.10, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/c (Nr. 14), a = 15.2558(10) Å, b = 11.1322(7) Å, c = 16.9316(11) Å, α = γ = 90.00°, β = 116.0580(10)°, V = 2583.2(3) Å³, Z = 5, Absorptionskoeffizient μ(Mo-K_α): 0.702 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 1.420 gcm⁻³, Kristallgröße: 0.30 x 0.15 x 0.10 mm, Meßbereich: 2.27° < Θ < 28.23°, Gesamtelektronenzahl F(000): 1136, Meßtemperatur: 293(2) K, gemessene Reflexe: 19713 auf einem Bruker Smart-Apex Diffraktometer mit D8 Goniometer, unabhängige Reflexe: 5908, zur Lösung verwendete Reflexe: 5908, Parameter: 384, Reflex-Parameter-Verhältnis: 15.38, Anzahl der restraints: 166, GooF = 1.056, Restelektronendichte: 0.697 / -0.565 eÅ³, R₁ = 0.0490, wR₂ = 0.1154. Die Strukturlösung erfolgte durch die Patterson-Schweratom-Methode und die Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[30] und SHELXL-97^[31]. Die Nichtwasserstoffatome wurden durch Fourier-Transformation ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert (full-matrix least-squares). Die Position des Wasserstoffatoms H90 wurde gefunden und isotrop verfeinert, die Positionen der restlichen Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung der Strukturfaktoren berücksichtigt. Für die Fluoratome F2-F4

der BF₄-Gruppe konnten mit Hilfe von Abstands- und ADP-*restraints* jeweils drei Lagen verfeinert werden. Die Besetzungsfaktoren wurden auf die Werte 0.66, 0.21 und 0.13 verfeinert.

70. *{Bis{Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)}[(1,2)tertiär-butyl]ferriophosphan}succinyl-dimethylester}{Di-tetrafluoroborat} (**14**)*

Geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von {C₅H₅(OC)₂Fe{P(H)(*t*-Bu)[C(H)(CO₂Me)]}₂(BF₄)₂ (**14**) in Acetonitril erhalten. Summenformel: C₂₈H₃₈B₂F₈Fe₂O₈P₂, Molekulargewicht: 849.84, Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe: Pbc_a (Nr. 61), a = 15.4859(4) Å, b = 18.8541(5) Å, c = 23.1477(7) Å, $\alpha = \gamma = \beta = 90.00^\circ$, V = 6758.5(3) Å³, Z = 8, Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$: 1.045 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 1.670 gcm⁻³, Kristallgröße: 0.35 x 0.15 x 0.05 mm, Transmissionsfaktoren: 70.93 - 76.69 %, Meßbereich: 2.79° < Θ < 25.00°, Gesamtelektronenzahl F(000): 3472, Meßtemperatur: 123(2) K, gemessene Reflexe: 54602 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 5933, zur Lösung verwendete Reflexe: 5933, Parameter: 457, Reflex-Parameter-Verhältnis: 12.98, Anzahl der restraints: 2, GooF = 1.052, Restelektronendichte: 0.342 / -0.319 eÅ⁻³, R₁ = 0.0344, wR₂ = 0.0688.

Die Strukturlösung erfolgte durch die Patterson-Schweratom-Methode und die Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[30] und SHELXL-97^[31]. Die Nichtwasserstoffatome wurden durch Fourier-Transformation ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert (full-matrix least-squares). Die Positionen der Wasserstoffatome H1P und H2P wurden gefunden und isotrop verfeinert, die Positionen der restlichen Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung der Struktur Faktoren berücksichtigt.

71. *Strukturbestimmung von {(2,3)Bis[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(2-pyridyl)ferriophosphan]succinyldimethylester}{ditetrafluoroborat} (15)*

Geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(2-py)[C(H)(CO_2Me)]_2\}_2(BF_4)_2$ (**15**) in Acetonitril erhalten. Summenformel: $C_{40}H_{48}B_2F_8Fe_2O_8P_2$, Molekulargewicht: 1032.06, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 8.0158(2)$ Å, $b = 22.6460(6)$ Å, $c = 12.1534(3)$ Å, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 93.598(2)^\circ$, $V = 2201.81(10)$ Å³, $Z = 2$, Absorptionskoeffizient $\mu(Mo-K_\alpha)$: 0.819 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 1.557 gcm⁻³, Kristallgröße: $0.25 \times 0.10 \times 0.05$ mm, Meßbereich: $2.70^\circ < \Theta < 30.10^\circ$, Gesamtelektronenzahl $F(000)$: 1060, Meßtemperatur: $123(2)$ K, gemessene Reflexe: 36950 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 5994, zur Lösung verwendete Reflexe: 5994, Parameter: 298, Reflex-Parameter-Verhältnis: 20.11, Anzahl der restraints: 1, GooF = 1.045, Restelektronendichte: $0.479 / -0.337$ eÅ³, $R_1 = 0.0351$, $wR_2 = 0.0836$.

Die Strukturlösung erfolgte durch die Patterson-Schweratom-Methode und die Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[30] und SHELXL-97^[31]. Die Nichtwasserstoffatome wurden durch Fourier-Transformation ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert (full-matrix least-squares). Die Position der Wasserstoffatome H1 und H1A wurden gefunden und isotrop verfeinert, die Positionen der restlichen Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung der Strukturfaktoren berücksichtigt.

72. *Strukturbestimmung von {(Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl))[(1-hydroxyethyl)(phenyl)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (22b)*

Geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(CH_3)(H)OH]\}_2BF_4$ (**22b**) in Acetonitril erhalten. Summenformel: $C_{20}H_{26}BF_4FeO_3P$, Molekulargewicht: 488.04, Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe: $P2(1)2(1)2(1)$ (Nr. 19), $a = 8.7985(1)$ Å, $b = 15.5709(2)$ Å, $c = 15.9310(2)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$, $V = 2182.56(5)$ Å³, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient $\mu(Mo-K_\alpha)$: 0.817 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 1.485 gcm⁻³, Kristallgröße:

0.20 x 0.15 x 0.08 mm, Meßbereich: $2.56^\circ < \Theta < 25.35^\circ$, Gesamtelektronenzahl F(000): 1008, Meßtemperatur: 123(2) K, gemessene Reflexe: 49839 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 3990, zur Lösung verwendete Reflexe: 3990, Parameter: 268, Reflex-Parameter-Verhältnis: 14.88, Anzahl der restraints: 5, GooF = 1.050, Restelektronendichte: $0.761 / -0.480 \text{ e}\text{\AA}^3$, $R_1 = 0.0327$, $wR_2 = 0.0812$.

Die Strukturlösung erfolgte durch die Patterson-Schweratom-Methode und die Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[30] und SHELXL-97^[31]. Die Nichtwasserstoffatome wurden durch Fourier-Transformation ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert (full-matrix least-squares). Die Position Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung der Strukturfaktoren berücksichtigt. Für die Atome H1P, C11, H11, O1, H1, H12A, H12B, H12C konnten mit Hilfe von Abstands- und ADP-restraints jeweils zwei Lagen verfeinert werden. Die Besetzungsfaktoren wurden auf die Werte 0.54 und 0.46 verfeinert.

73. *Strukturbestimmung von* $\{(Dicarbonyl)(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})[(2\text{-hydroxycyclohexyl})(p\text{-Fluor-phenyl})\text{phosphan}]eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**24d**)

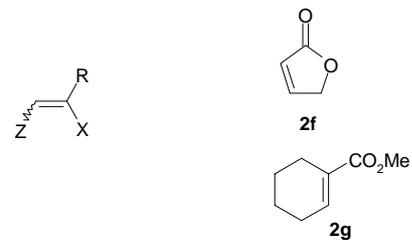
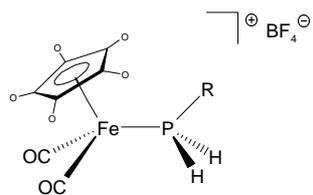
Geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)(p\text{-F-C}_6H_4)(2\text{-OH-cyc})]\}BF_4$ (**24d**) in Acetonitril erhalten. Summenformel: $C_{24}H_{31}BF_5FeO_3P$, Molekulargewicht: 560.12, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/n (Nr. 14), $a = 11.4767(2) \text{ \AA}$, $b = 14.7693(3) \text{ \AA}$, $c = 15.2841(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 101.407(1)^\circ$, $V = 2539.52(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$: 0.718 mm^{-1} , Dichte_{ber.}: 1.465 gcm^{-3} , Kristallgröße: 0.40 x 0.35 x 0.15 mm, Meßbereich: $2.04^\circ < \Theta < 25.00^\circ$, Gesamtelektronenzahl F(000): 1160, Meßtemperatur: 123(2) K, gemessene Reflexe: 28643 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 4477, zur Lösung verwendete Reflexe: 4477, Parameter: 363, Reflex-Parameter-Verhältnis: 12.33, Anzahl der restraints: 294, GooF = 1.111, Restelektronendichte: $0.826 / -0.767 \text{ e}\text{\AA}^3$, $R_1 = 0.0604$, $wR_2 = 0.1340$.

Die Strukturlösung erfolgte durch die Patterson-Schweratom-Methode und die Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[30] und SHELXL-97^[31]. Die Nichtwasserstoffatome wurden durch Fourier-Transformation ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert (full-matrix least-squares). Die Positionen des Wasserstoffatoms H1P wurden gefunden und isotrop verfeinert, die Positionen der restlichen Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung der Strukturfaktoren berücksichtigt. Für die Fluoratome F1-F4 der BF₄-Gruppe konnten mit Hilfe von Abstands- und ADP-*restraints* jeweils zwei Lagen verfeinert werden. Die Besetzungsfaktoren wurden auf die Werte 0.50 und 0.50 verfeinert.

Literatur

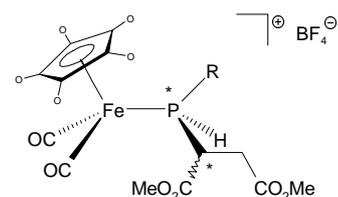
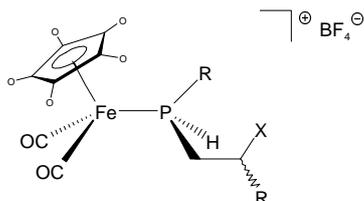
- [1] a) M. Epstein, S. A. Buckler, *Tetrahedron* **1962**, 18, 1231. – b) R. B. King, A. Efraty *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1974**, 1371. – c) H. Oehme, E. Leißring, A. Zschunke, *Phosphorus Sulfur* **1978**, 4, 59.
- [2] W. Wolfsberger, *Chem. Ztg.* **1985**, 109, 317. – b) W. Wolfsberger, *Chem. Ztg.* **1988**, 112, 53. – c) W. Wolfsberger, *Chem. Ztg.* **1988**, 112, 215.
- [3] A. N. Pudovik, I. V. Konovalova, *Synthesis* **1979**, 81.
- [4] T. N. Mitchell, K. Heesche, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 409, 163.
- [5] K. Bourumeau, A. C. Gaumont, J. M. Denis, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1923.
- [6] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Verlag, Stuttgart **1988**.
- [7] H. B. Kagan, O. Riant, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1007.
- [8] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**.
- [9] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim **1990**.
- [10] F.-J. Rehmann, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1998**.
- [11] M. Boras, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1998**.
- [12] a) J. L. Bookham, D. M. Smithies, A. Wright, M. Thornton-Pett, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 811. – b) J. L. Bookham, D. M. Smithies, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 577, 305.
- [13] a) L. Han, N. Choi, M. Tanaka, *Organometallics*, **1996**, 15, 3259. – b) L. Han, R. Hua, M. Tanaka, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 98. – c) L. Han, C. Zhao, M. Tanaka, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 5929.
- [14] a) H. Adams, N. A. Bailey, P. Blenkiron, M. J. Morris, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3074-3081. – b) H. Adams, N. A. Bailey, P. Blenkiron, M. J. Morris, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 460, 73. [15] W. Malisch, F. J. Rehmann, H. Jehle, J. Reising, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 570, 107.
- [16] J. W. Ellis, K. N. Harrison, P. A. T. Hoye, A. G. Orpen, P. G. Pringle, M. B. Smith, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3026.
- [17] M. Epstein, S. A. Buckler, *Tetrahedron*, **1962**, 18, 1231.

- [18] K. Bourumeau, A. C. Gaumont, J. M. Denis, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 205.
- [19] T. Koch, S. Blaurock, F. Somoza, E. Hey-Hawkins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2167.
- [20] A. Spörl, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1993**.
- [21] M. Vögler, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2001**.
- [22] K. Thirase, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1998**.
- [23] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, Verlag Chemie **1988**.
- [24] a) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim **1988**, 1414. - b) J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter deGruyter, Berlin-New York **1988**, S. 523.
- [25] a) R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, G. A. Sigel, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1941. – b) T. Ohishi, Y. Shiotani, M. Yamashita, *Organometallics* **1994**, 13, 4641.
- [26] B. Lide, T. Mann, *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 512.
- [27] M. Nieger, *persönliche Mitteilung*
- [28] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag Stuttgart-New York, **1995**, 108.
- [29] U. Weis, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1992**.
- [30] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [31] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen **1997**.



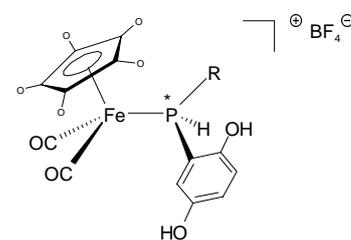
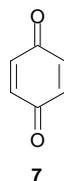
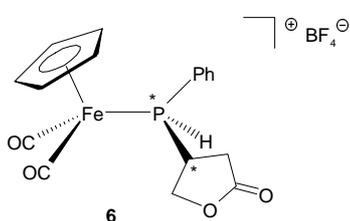
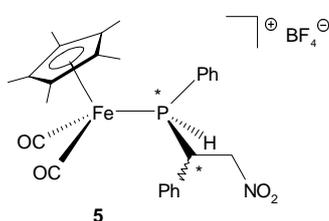
1	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
R	Ph	<i>s</i> -Mes	Ph	<i>t</i> -Bu	<i>n</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	Mes	Mes	<i>t</i> -Bu	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	2-py
—	Me	H	H	H	Me	Me	H	Me	Me	H	Me	Me

2	a	b	c	d	e
X	CN	2-py	CO ₂ Me	CO ₂ Me	NO ₂
R	H	H	Me	H	H
Z	H	H	H	CO ₂ Me	Ph



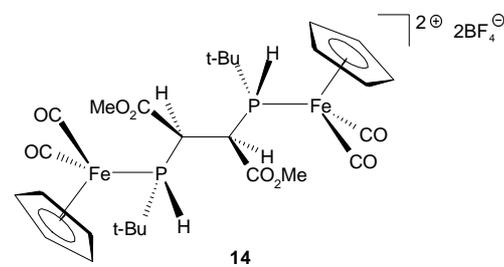
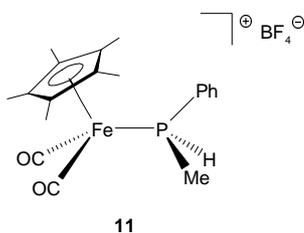
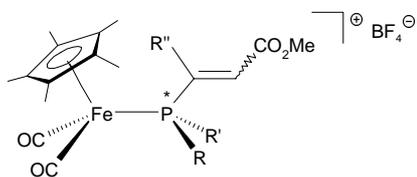
3	a	b	c	d	e	f	g	h
R	Ph	<i>s</i> -Mes	Ph	Ph	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	Mes
—	Me	H	Me	H	H	Me	H	Me
X	CN	CN	2-py	2-py	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ Me
Y	H	H	H	H	Me	Me	Me	Me

4	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R	<i>n</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	<i>o</i> -Tol	Mes	Mes	2-py
—	Me	H	Me	H	Me	Me	H	Me	Me

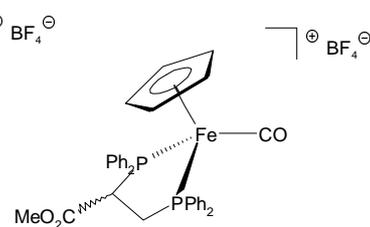
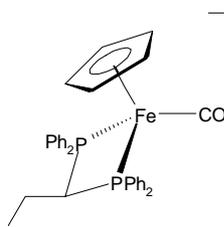
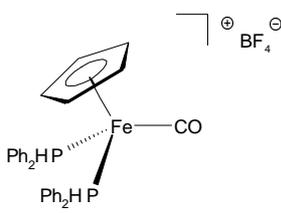
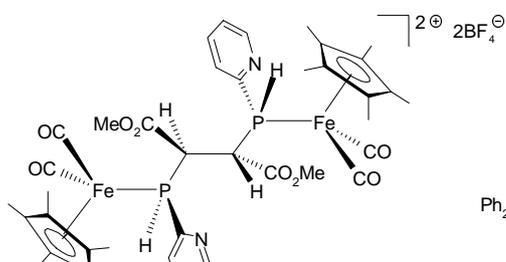


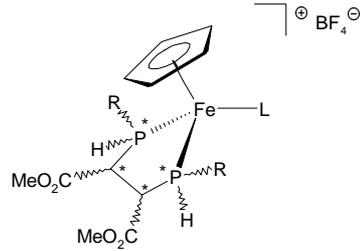
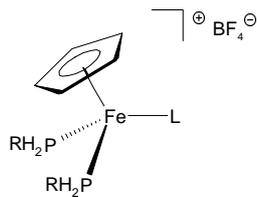
9	a	b
R	H	CO ₂ Me

8	a	b	c	d	e	f
R	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	Mes	2-py
—	H	Me	H	Me	Me	Me



	10a	10b	10c	12	13
R	<i>t</i> -Bu	Mes	Mes	Ph	<i>t</i> -Bu
R'	H	H	H	Me	H
R''	CO ₂ Me	CO ₂ Me	H	CO ₂ Me	CO ₂ Me

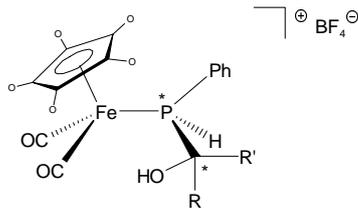




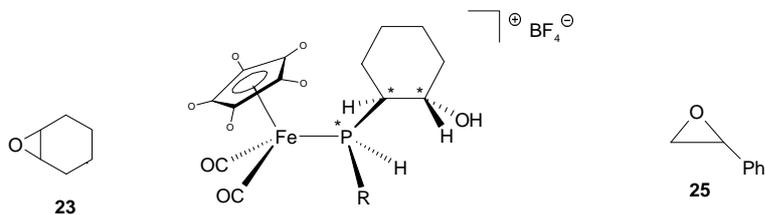
19	a	b	c	d	e	f	g	20	a	b	c
R	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Mes	Ph	Ph	Mes	Ph	R	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Mes
L	EtNC	<i>t</i> -BuNC	EtNC	EtNC	<i>t</i> -BuNC	<i>t</i> -BuNC	MeCN	L	EtNC	<i>t</i> -BuNC	EtNC



21	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
R	H	H	H	Me	Ph	H	Me	H	H	H
R'	Me	CH_2Ph	Ph		$\text{C}(\text{O})\text{Ph}$		Ph	$\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}(\text{O})\text{H}$	



22	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
—	H	Me	H	Me	H	H	H	H	H	H
R	H	H	Me	Me	H	H	Me	Ph	Me	H
R'	Me	Me	Me	Me	CH_2Ph	Ph		$\text{C}(\text{O})\text{Ph}$	Ph	



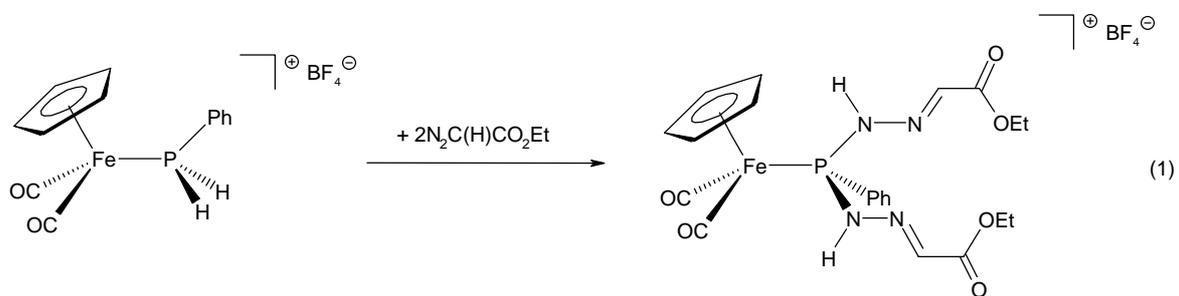
24	a	b	c	d	e	f
—	H	Me	H	Me	H	Me
R	Ph	Ph	<i>p</i> - $\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4$	<i>p</i> - $\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4$	Mes	Mes

Kapitel C

Transformation von *sekundär*-Phosphan-Eisen-
komplexen durch Hydrophosphinierung bzw.
Methylierung- Aufbau hochfunktionalisierter
tertiär-Phosphankomplexe

I. Kenntnisstand und Aufgabenstellung

Für die Abwandlung der P-H-Funktion von *sekundär*-Phosphankomplexen $[L_nM(P(R)R'H)]BF_4$ [$L_nM = Cp(OC)_2Fe, Cp(OC)_3Mo/W$; R, R' = Alkyl, Aryl) wurde bislang die Deprotonierung / Alkylierungssequenz oder die Oxidation durch Sauerstoff bzw. Schwefel herangezogen^[1-3]. Auch eine zweifache Insertionssequenz von Diazoessigsäureethylester in die P-H-Bindungen von $[Cp(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]BF_4$ unter Bildung des entsprechenden Bis-(hydrazonyl)-*tertiär*-Phosphankomplexes lässt sich erfolgreich durchführen [Gl. (1)]^[4].

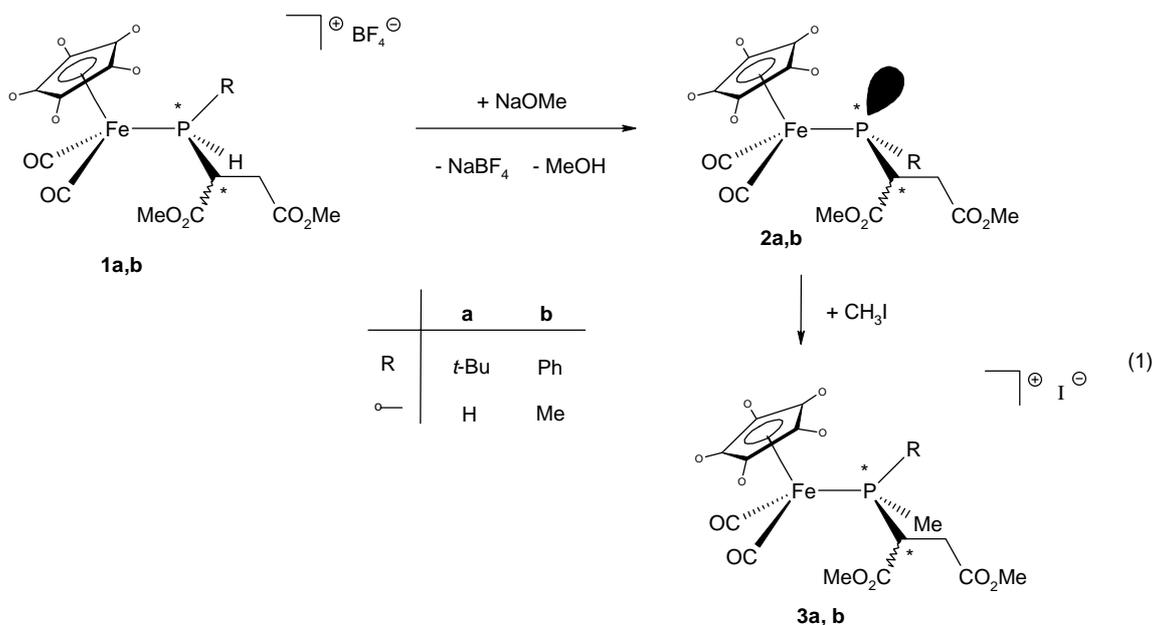


Es findet sich jedoch in der Literatur kein Beispiel einer stufenweisen Beanspruchung der beiden P-H-Funktionen von *primär*-Phosphankomplexen durch verschiedenartige Mehrfachbindungssysteme. Diese Methode bietet eine attraktive Möglichkeit zum Aufbau von hochfunktionalisierten, chiralen *tertiär*-Phosphankomplexen. Im Folgenden soll die Möglichkeit einer weiteren Abwandlung der P-H-Funktion von ausgewählten *sekundär*-Phosphan-Eisenkomplexen aus Kapitel B untersucht werden. Das Interesse galt sowohl einer Übertragung der bekannten Deprotonierungs-/Alkylierungsreaktion auf diese Systeme, als auch einer weiteren Funktionalisierung über die Hydrophosphinierung ungesättigter organischer Verbindungen, wobei auch Diene zum Einsatz kommen sollten.

II. Präparative Ergebnisse

1. Transformation durch Methylierung

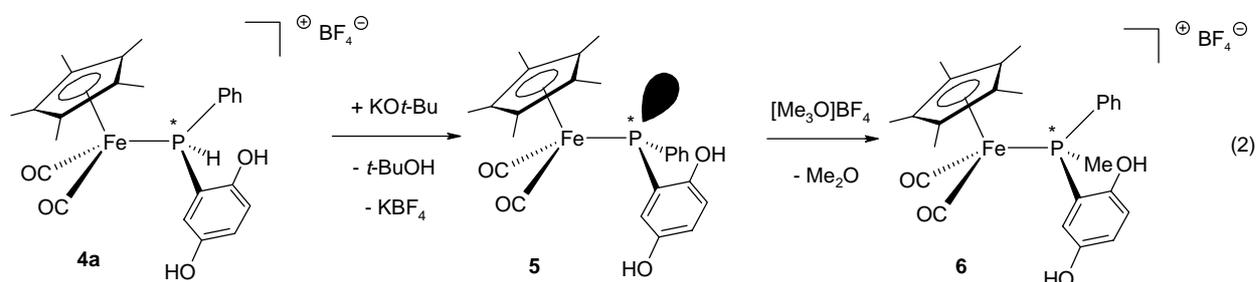
Zur Abwandlung der P-H-Funktion der Succinylphosphankomplexe **1a,b** wurde zunächst die Deprotonierung zu den korrespondierenden Ferriophosphanen und deren nachfolgende Methylierung beschrieben. Die aus der Reaktion von **1a,b** mit Natriummethanolat in Toluol hervorgegangenen Ferriophosphate **2a,b** besitzen ähnliche Stabilität gegenüber Luftsauerstoff wie die P-H-funktionellen Analoga $C_5H_5(OC)_2Fe-P(H)R$ ($R = t\text{-Bu, Ph, Mes}$)^[1] und sind in einer Ausbeute von 89 bzw. 92% als rote Öle erhältlich. **2a,b** stellen die ersten Ferriophosphan-Vertreter mit funktionalisierter Organogruppe am Phosphor dar.



Das Diastereomerenverhältnis von **2b** weicht mit 65:35 deutlich von dem des Edukts **1b** ab (98:2). Daraus ist ersichtlich, dass die Konfiguration am Phosphoratom von **2b** bei Raumtemperatur nicht stabil ist und sich die Diastereomeren durch pyramidale Inversion am Phosphor ineinander umwandeln. Dieser Befund steht im Einklang mit den niederen Inversionsbarrieren von Metallophosphanen^[5]. Weniger deutlich ist dieser Effekt bei **2a** zu beobachten, dessen Diastereomerenverhältnis von 69:31 sich kaum von dem des Ausgangskomplexes **1a** unterscheidet (74:26).

Die Umsetzung von **2a,b** mit Methyljodid liefert glatt die P-methylierten *tertiär*-Phosphankomplexe **3a,b**, die als hellbeige, mikrokristalline Pulver in einer Ausbeute von 65 bzw. 85% anfallen. Das Diastereomerenverhältnis von **3a** (70:30) und **3b** (67:33) korreliert gut mit dem der Phosphanidoverbindungen **2a,b**.

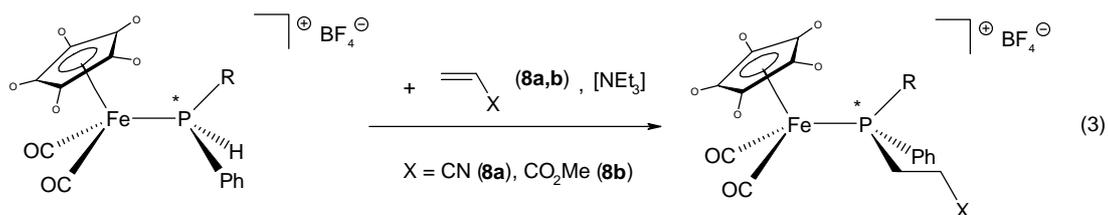
Bei Verwendung von Kalium-*tert*-butylat wird auch der 2,5-Bishydroxyphenylphosphan-Komplex **4a** zum Ferriphosphan **5** deprotoniert, das als rotes, extrem luftempfindliches Pulver anfällt. Die Umsetzung von **5** mit dem Alkylierungsreagenz Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in Acetonitril führt in einer glatten Reaktion zum Methylierungsprodukt **6** in 62%-iger Ausbeute [Gl. (2)].



2. Transformation durch Olefininsertion

2.1. Diorganophosphan-Eisenkomplexe

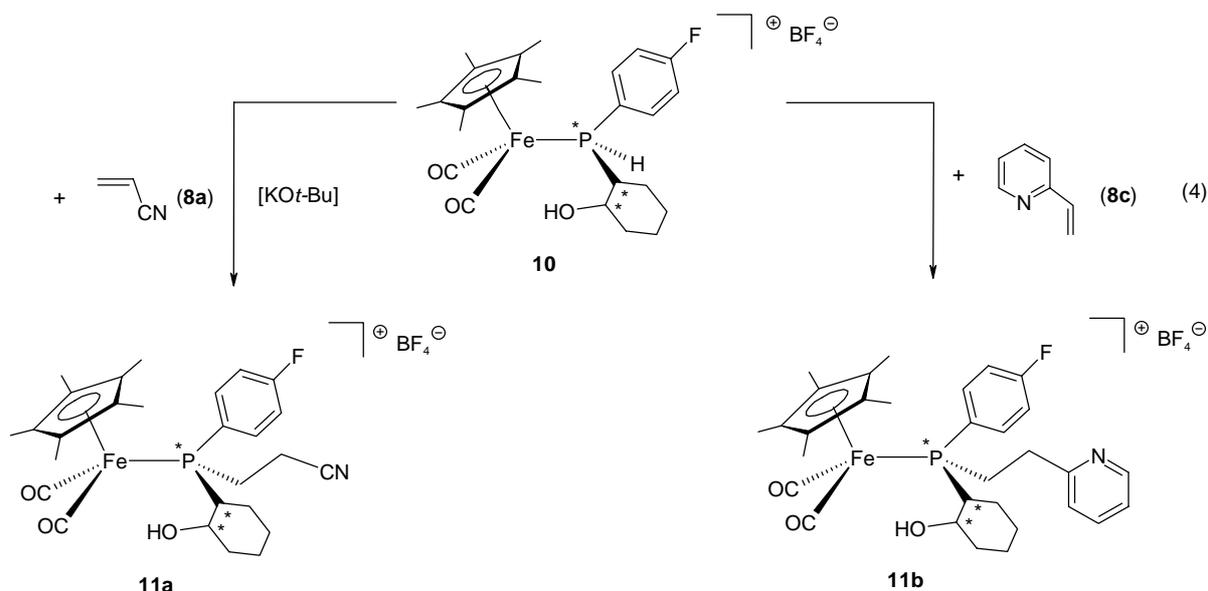
Die *sekundär*-Phosphankomplexe **7a-d** können durch basenkatalysierte Insertion von Acrylnitril (**8a**) bzw. Acrylsäuremethylester (**8b**) in die P-H-Funktion zu den *tertiär*-Phosphankomplexen **9a-d** abgewandelt werden. **9a-d** fallen in hohen Ausbeuten als nahezu luftstabile, gelbgefärbte Feststoffe an [Gl. (3)]. Im Falle des Pyridylethylphosphankomplexes **7d** kann der Zusatz des basischen Katalysators entfallen. Offenbar übernimmt der Heteroaromat diese Funktion, obwohl sich spektroskopisch für **7d** keine Hinweise einer Tautomerie unter P-N-Wasserstoffverschiebung finden. [vgl. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(2-py)H_2]\}BF_4$ (Kap. A)]. Es scheint sich hierbei nur um eine schwache Aktivierung der P-H-Funktion zu handeln, was auch beim Vergleich der Reaktionszeiten für **9a-c** (2 h, NEt_3 -katalysiert) und **9d** (8 d) deutlich wird.



7	a	b	c	d
°	Me	Me	Me	H
R	Ph	Me	(CH ₂) ₂ CN	(CH ₂) ₂ 2-py

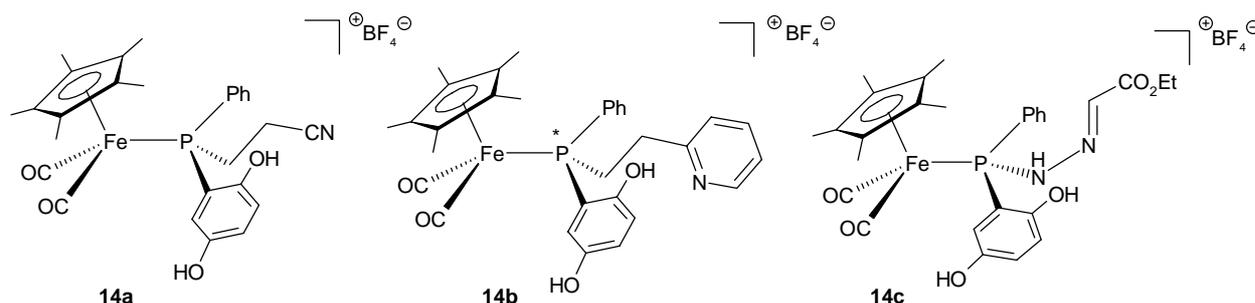
9	a	b	c	d
°	Me	Me	Me	H
R	Ph	Me	(CH ₂) ₂ CN	(CH ₂) ₂ 2-py
X	CN	CO ₂ Me	CN	CN

Nach dem Muster von Gl. (3) lässt sich auch die P-H-Funktion des 2-Hydroxycyclohexylphosphankomplexes **10** durch die Insertion von Acrylnitril (**8a**) oder 2-Vinylpyridin (**8c**) abwandeln, wobei die diastereomeren *tertiär*-Phosphankomplexe **11a,b** als nahezu luftstabile gelbliche Kristallpulver resultieren [Diastereomerenverhältnis: 72:28 (**11a**), 97:3 (**11b**)] [Gl. (4)]. Allerdings sind hierbei etwas schärfere Reaktionsbedingungen als bei der in Gl. (3) vorgestellten Reaktion nötig: Im Falle von **11a** ist nur KO t -Bu als Hilfsbase wirksam, im Falle von **11b** benötigt die unkatalysierte Reaktion eine Reaktionstemperatur von 70 °C.



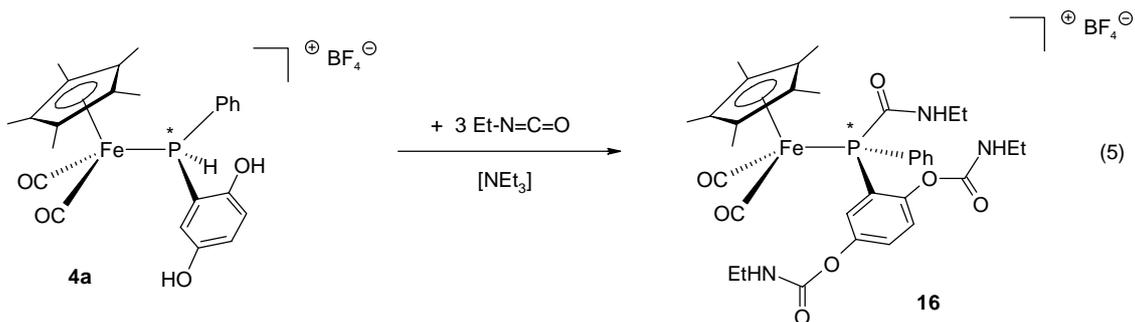
2.2. 2,5-Bishydroxyphenylphosphan-Komplexe

Die Transformation des 2,5-Bis(hydroxy)phenylphosphan-Komplexes $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]\}\}BF_4$ (**4a**) zu den *tertiär*-Phosphankomplexen **14a,b** lässt sich unter Verwendung von Acrylnitril (**8a**) bzw. 2-Vinylpyridin (**8c**) problemlos erzielen. Aus der Reaktion von **4a** mit Diazoessigsäureethylester (**13**) resultiert der Hydrazonyl-Phosphan-Komplex **14c**.

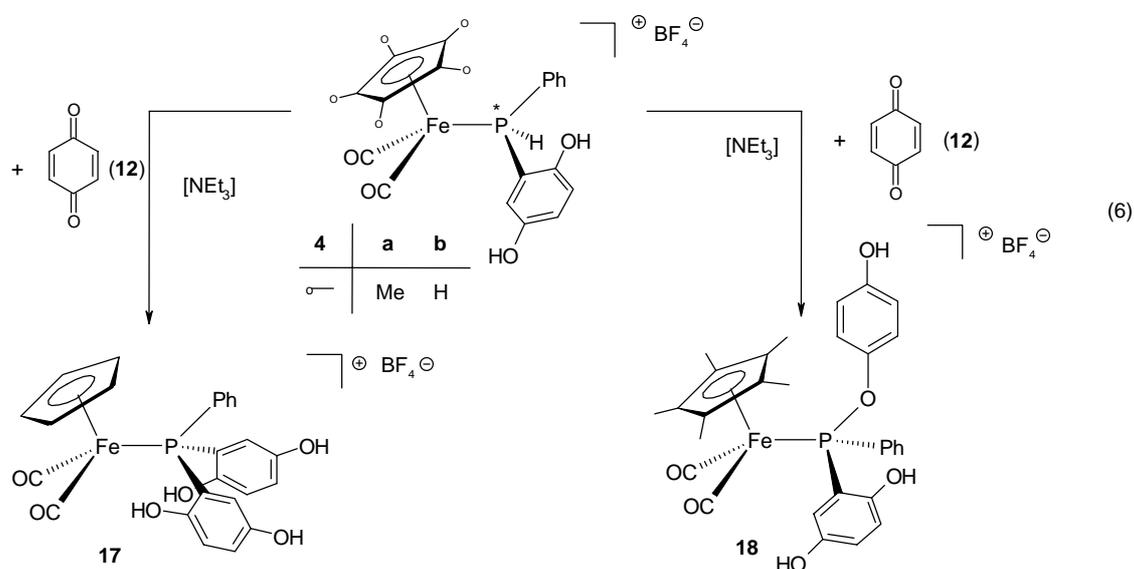


14a-c fallen in einer Ausbeute von 65 - 93% als grüne bzw. braune Pulver an, die in Acetonitril oder Dichlormethan gut löslich sind. **14a** zeigt als Besonderheit eine Temperaturabhängigkeit seines ^{31}P -NMR-Spektrums, die auf eine Rotationshinderung des 2,5-Bishydroxyphenylsubstituenten schließen lässt. So werden bei $-95\text{ }^\circ\text{C}$ zwei Signale bei 58.44 und 49.94 ppm beobachtet, die bei Raumtemperatur ein scharfes Singulettsignal bei $\delta = 53.03$ ppm ergeben. Mit Hilfe der Eyring-Gleichung errechnet sich die Rotationsbarriere zu 43.4 kJ/mol. Für **14b,c** wird dieser Effekt nicht beobachtet, sodass im Falle von **14a** von einer begünstigten intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen einer Hydroxygruppe und dem Cyanid-Stickstoffatom auszugehen ist.

Einen Spezialfall stellt die Umsetzung von **4a** mit einem Überschuss an Ethylisocyanat (**15**) dar, da hier neben der P-H-Funktion auch beide Hydroxygruppen am Arylsubstituenten reagieren. Der *tert.*-Phosphanligand von resultierendem **16** weist neben der P-gebundenen Carbamoyleinheit zwei aromatengebundene Urethangruppierungen auf [Gl. (5)]. **16** wird als gelbes luftstabiles Pulver in einer Ausbeute von 74 % isoliert.



Interessante Aspekte finden sich bezüglich der Insertion von *p*-Benzochinon **12** in die P-H-Bindung von **4a,b** insofern, als sich in Abhängigkeit von der Substitution des Cyclopentadienylliganden ein unterschiedlicher Bindungsmodus für den neuen Phosphorsubstituenten ergibt. Beim Einsatz von **4b** wird ein weiterer 2,5-Bis-(hydroxy)phenylligand am Phosphor eingeführt, wobei **17** in 87%-iger Ausbeute erhalten wird. **17** zeigt den für koordinierte P-Aryleinheiten charakteristischen ³¹P-NMR-Wert von $\delta = 46.28$ ppm, gegenüber **4b** wird eine deutliche Abnahme der Löslichkeit in Acetonitril registriert.

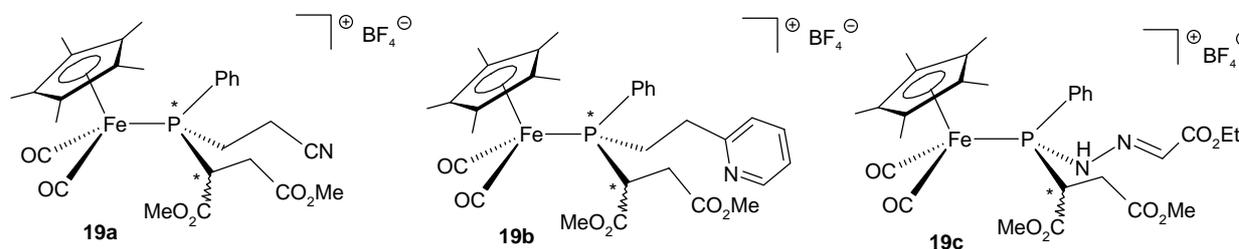


Im Falle des C₅Me₅-Komplexes **4a** erfolgt die P-H-Addition an die Sauerstoffatome des chinoiden Systems und es kommt zur Bildung des *tertiär*-Phosphorkomplexes **18** mit einem 4-Hydroxyphenoxy substituenten am Phosphor. **18** kann in einer Ausbeute von 63% in Form eines gelb-grünen Pulvers erhalten werden und zeigt die für P-O-Ar-Systeme typische Tieffeldverschiebung der ³¹P-NMR-Resonanz bei 160.59 ppm. Vermutlich wird der sterisch weniger anspruchsvolle Phenoxy substituent über

einen radikalischen Mechanismus eingeführt. Eine analoge Addition der Carbonylgruppe über das Sauerstoffatom wird auch bei der Umsetzung von sterisch anspruchsvollen *sekundär*-Organophosphanen mit Dicarbonylverbindungen bzw. *p*-Benzochinon beschrieben^[6-8].

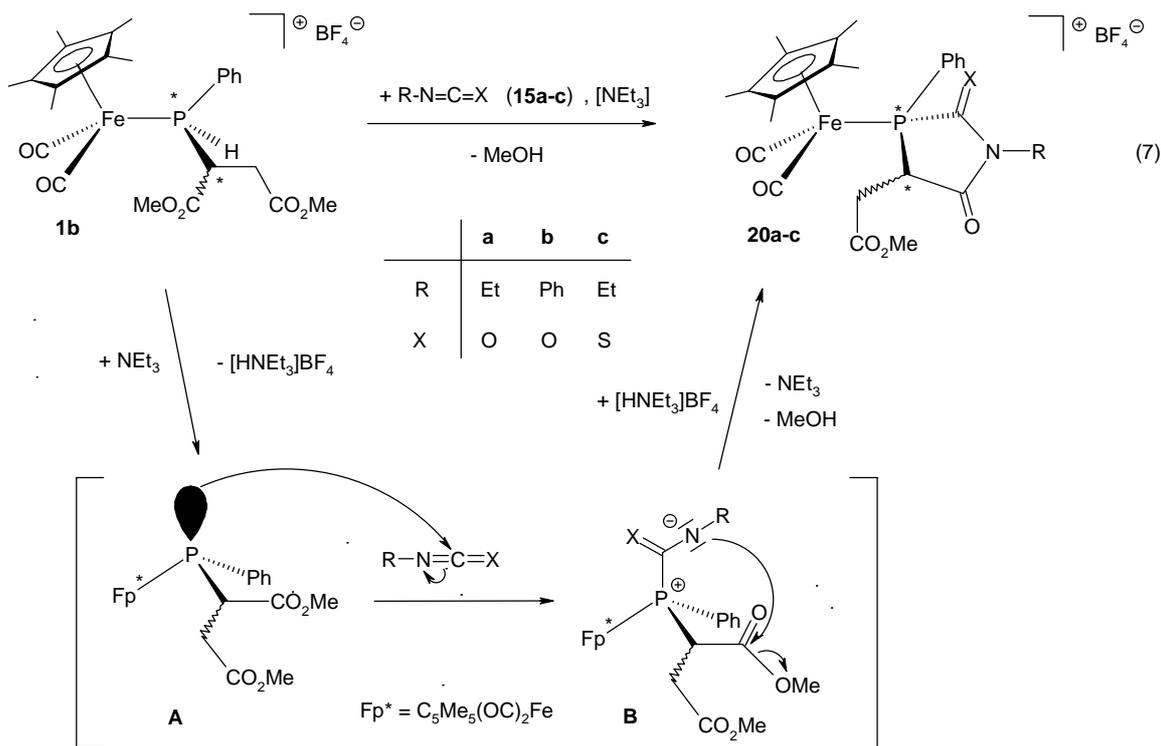
2.3. Succinyldimethylesterphosphan-Komplexe

Um Informationen über den stereochemischen Ablauf des Hydrophosphinierungsschrittes von *sekundären* Phosphan-Eisenkomplexen zu erhalten, wurde auf den diastereomeren Succinyldimethylesterphosphan-Komplex $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ (**1b**) zurückgegriffen. Umsetzung mit Acrylnitril **8a**, 2-Vinylpyridin **8c** bzw. Diazoessigsäureethylester **13** in Gegenwart von NEt_3 verläuft problemlos zu den hochfunktionalisierten *tertiär*-Phosphankomplexen **19a-c**. Im Vergleich zur Hydrophosphinierungsreaktion von *primär*-Phosphankomplexen bedarf es einer deutlich verlängerten Reaktionsdauer von bis zu 19 d.



Im Fall der Umsetzung von **1b** mit **8a** ist zusätzlich eine Steigerung der Reaktionstemperatur auf 80 °C nötig. **19a-c** werden als rote bzw. gelbe Kristallpulver in einer Ausbeute von ca. 90% isoliert. Das Diastereomerenverhältnis beträgt ca. 55:45 und unterscheidet sich damit deutlich von dem des Ausgangskomplexes **1b** (98:2), was durch die niedrige Inversionsbarriere des Phosphors im intermediär erzeugten Ferriphosphan **2b** bedingt ist. Die Umsetzung von **1b** mit *p*-Benzochinon **12** setzt erst bei erhöhter Temperatur ein, ohne dass eine vollständige Umsetzung erzielt wird. Das beobachtete Produkt zeigt eine ^{31}P -NMR-Resonanz ($\delta \approx 170$ ppm) bei ungewöhnlich tiefem Feld, die eine Bindung des Arylsubstituenten über das Sauerstoffatom (vgl. **18**) nahe legt.

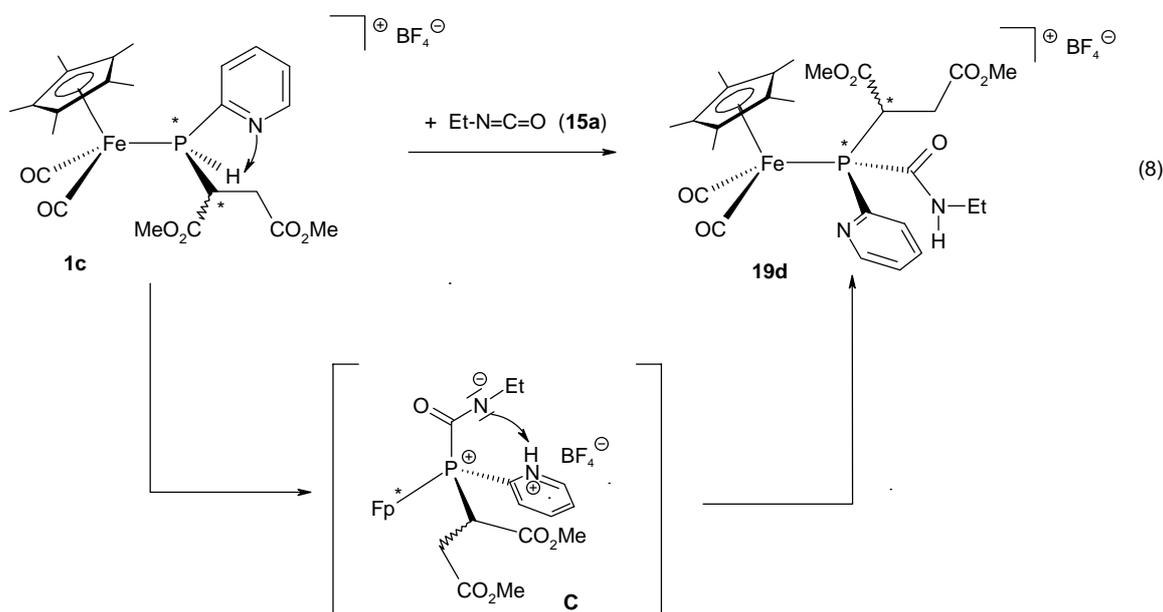
Einen völlig unerwarteten Reaktionsverlauf findet man beim Versuch der Insertion der Heterocumulene **15a-c** in die P-H-Bindung des *sekundär*-Phosphankomplexes **1b** unter den Bedingungen von Gl. (3). Es entstehen nicht die erwarteten *tertiär*-Phosphankomplexe $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me][C(X)N(H)R]\}\} BF_4$, sondern es kommt nach 3 (**20a**) bzw. 16 d (**20b,c**) zur Bildung der Azaphospholan-Komplexe **20a-c** in 91 - 96%-iger Ausbeute [Gl. (7)].



20a-c fallen als braune bis gelbliche mikrokristalline Pulver an, sind gut löslich in Aceton, Dichlormethan und Acetonitril und zeichnen sich durch kurzzeitige Luftstabilität und unbegrenzte Lagerfähigkeit unter Schutzgasatmosphäre aus. Das Diastereomerenverhältnis beträgt 83:17 (**20a**), 82:18 (**20b**) bzw. 90:10 (**20c**), d. h. die Bildung von **20a-c** erfolgt hochdiastereoselektiv. Für **20c** wird eine teilweise Abspaltung des Phospholans vom Eisenfragment durch überschüssiges Ethylisothiocyanat beobachtet, weshalb **20c** mit $[C_5Me_5(OC)_2Fe(SCN-Et)]BF_4$ verunreinigt ist. In der Reaktionslösung findet man zusätzlich freies Azaphospholan, was leicht abtrennbar ist (siehe Kap. D). Die überraschende Bildung des Azaphospholanliganden von **20a-c** lässt sich folgendermaßen erklären: Aus dem Eduktkomplex **1b** entsteht durch Deprotonierung mit NEt₃ das Ferriophosphan **A**, das am elektrophilen Kohlenstoff des Hete-

roculumens angreift. Die hierbei gebildete zwitterionische Zwischenstufe **B** mit einer negativen Ladung am β -Stickstoffatom stabilisiert sich durch nucleophilen Angriff des Iminstickstoffatoms an der β -Estereinheit. Hierbei abgespaltenes Methanolat(-Ion) garantiert die Rückbildung von NEt_3 aus dem primär gebildeten Ammoniumsalz. Die Reaktion nach Gl. (7) erfordert mindestens zwei Äquivalente der Heterocumulene **15a-c**, da Methanol mit **15a-c** zum Urethan R(H)N-C(X)OMe ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) abreagiert. Für die Mesityl- bzw. *tert.*-Butyl-Vertreter vom Typ **1** wird keine Reaktion mit Ethylisocyanat (**15a**) beobachtet, wofür überwiegend der hohe sterische Anspruch der Substituenten am Phosphor verantwortlich ist.

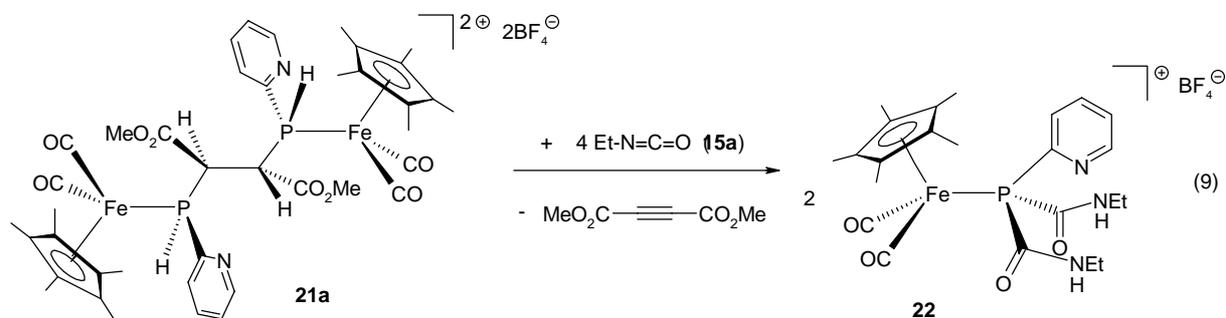
In Anlehnung an die Synthese der Azaphospholan-Komplexe **20a-c** wurde versucht, eine entsprechende Cyclisierungsreaktion mit dem Pyridylphosphankomplex **1c** zu realisieren. Setzt man **1c** mit Ethylisocyanat **15a** um, so entsteht der Carbamoylphosphankomplex **19d** als Folge der Insertion des Heteroallens **15a** in die P-H-Bindung von **1c**. **19d** wird als gelbes mikrokristallines Pulver in 92%-iger Ausbeute isoliert [Gl. (8)].



Die unterschiedliche Chemoselektivität der Umsetzungen von **1b** bzw. **1c** mit Ethylisocyanat **15a** erklärt sich aus der Tatsache, dass die zwitterionische Zwischenstufe **C** im Falle der Umsetzung nach Gl. (8) ein acides Proton am Pyridinstickstoffatom in Nachbarschaft zum anionischen Stickstoffatom besitzt, was eine intramolekulare

N→N-Protonenübertragung im Vergleich zur intramolekularen Imidbildung begünstigt.

Beim Versuch, die beiden P-H-Funktionen des Zweikernkomplexes **21a** analog Gl. (8) durch Insertion von Ethylisocyanat **15a** abzuwandeln, wird eine Fragmentierung von **21a** festgestellt. Beim Einsatz eines Überschusses von **15a** wird der Bis-N-ethylcarbamoylphosphankomplex **22** in einer Ausbeute von 81% isoliert, was auf die Zersetzung von **21a** unter Abspaltung von Acetylendicarbonsäuredimethylester zum primär-Phosphankomplex $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(2-py)H_2]\}BF_4$ und dessen Reaktion mit zwei Äquivalenten Ethylisocyanat **15a** schließen lässt [Gl. (9)].

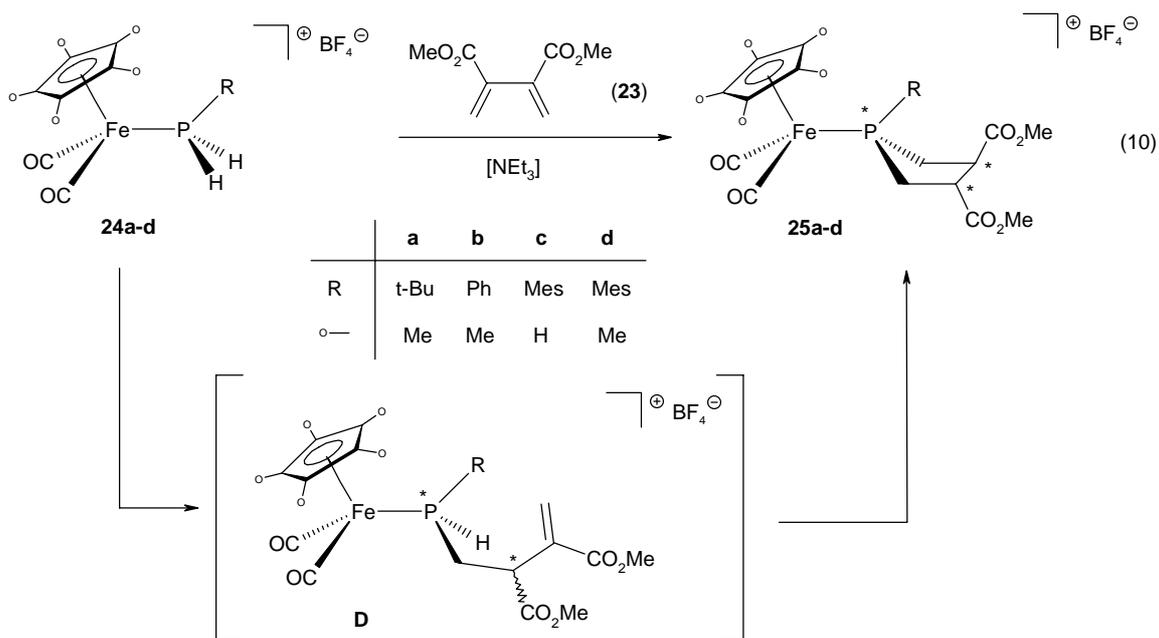


Bei der Umsetzung von **21a** bzw. des analogen Zweikernkomplexes $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(t-Bu)[C(H)(CO_2Me)]\}_2(BF_4)_2$ (**21b**) mit Acrylnitril (**8a**) oder Diazoessigsäureethylester (**13**) tritt ebenfalls eine Zersetzung der Zweikernkomplexe zu Produkten unbekannter Zusammensetzung ein.

3. Doppelte Hydrophosphinierung von Butadien-2,3-dicarbonsäuredimethylester

Für den metallassistierten Aufbau von Phospholanen ausgehend von primär-Phosphankomplexen bietet sich die zweifache Hydrophosphinierung von Dienen an. Zur Überprüfung dieser Möglichkeit wurde Butadien-2,3-dicarbonsäuredimethylester **23** gewählt, da in diesem Fall die Bildung stereogener Zentren im Kohlenstoffgerüst zu erwarten ist. Basenkatalysierte Reaktion der primär-Phosphankomplexe **24a-d** mit **23** führt über die spektroskopisch nachweisbaren sekundär-Phosphankomplexe **D** zu

den Phospholankomplexen **25a-d**, wobei es für den zweiten Insertionsschritt einer erhöhten Reaktionstemperatur von ca. 70 °C bedarf. **25a-d** werden als gelb-braune Pulver in einer Ausbeute von 48 - 60% isoliert. Da **D** nicht vollständig zu den Phospholankomplexen **25a-d** abreagiert, muss unumgesetztes **D** durch Deprotonierung in etherlösliche Phosphanidoverbindungen überführt und abgetrennt werden, weshalb die Ausbeuten an **25a-d** mäßig ausfallen.



25a-c werden in Form von drei bzw. zwei Diastereomeren isoliert, deren Verhältnis 79:11:10 (**25a**), 84:10:6 (**25b**) bzw. 76:24 (**25c**) beträgt, wobei das in Gl. (10) angegebene *trans*-Isomer jeweils überwiegt. Die Nebendiastereomere tragen die Estergruppen in *cis*-Stellung und können sich zum Eisenfragment oder zum Phosphorsubstituenten orientieren. Im Falle von **25d** wird hochdiastereoselektiv nur das Diastereomer mit *trans*-Estergruppen gebildet.

III. Spektroskopische Befunde

Zusammensetzung und Konstitution sämtlicher kationischer *tertiär*-Phosphan-Eisenkomplexe in diesem Kapitel folgt aus den spektroskopischen Daten. Alle NMR-Resonanzen zeigen die geforderten Intensitäten ($^1\text{H-NMR}$) und liegen im erwarteten Verschiebungsbereich.

$\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{R}')[\text{C}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{H})_2\text{CO}_2\text{Me}]\}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}; \text{R}' = t\text{-Bu}, \text{Ph}$) (**2a,b**) und $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-P}(\text{Ph})[2,5\text{-(HO)}_2\text{C}_6\text{H}_3]$ (**5**)

Auffällig in den $^1\text{H-NMR-Spektren}$ von **2a,b** und **5** ist die im Vergleich zu den kationischen Vorstufen **1a,b**, **4a** um 0.3 bis 0.4 ppm zu höherem Feld verschobene Resonanz der C_5H_5^- bzw. C_5Me_5^- -Protonen bei 4.36 (**2a**), 1.33 (**2b**) bzw. 1.78 (**5**) ppm, die im Fall des C_5H_5^- -Vertreters **2a** eine $^2\text{J}(\text{PFeC})$ -Kopplung von 1.7 Hz und für **5** eine $^4\text{J}(\text{PFeCCH})$ -Kopplung von 1.8 Hz aufweist. Die Signale des P-gebundenen Succinyl-Substituenten in **2a,b** entsprechen weitestgehend denen in den kationischen Vorstufen **1a,b**.

In den $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ von **2a,b** erscheinen die CO-Kohlenstoffatome als Singulets im Bereich von 218.50 bis 215.91 ppm. Für **5** wird diese Resonanz bei 218.11 bzw. 217.34 ppm beobachtet, wobei die $^2\text{J}(\text{PFeC})$ -Kopplungen 4.8 bzw. 3.8 Hz betragen. Aufgrund des Übergangs von einem tetravalenten zu einem trivalenten Phosphoratom zeigen die Signale des 2,5-Bishydroxyphenylsubstituenten von **5** im Vergleich zu dem des Edukts **4** deutlich unterschiedliche Kopplungskonstanten. Für C-2 bzw. C-5 bleiben die chemischen Verschiebungen gleich, jedoch wird nun eine $^2\text{J}(\text{PCC})$ -Kopplungskonstante von 16.9 Hz bzw. eine $^3\text{J}(\text{PCCC})$ -Kopplungskonstante von 1.7 Hz beobachtet. C-1 findet sich bei tieferem Feld (130.91 ppm), bei gleichzeitiger Halbierung der $^1\text{J}(\text{PC})$ -Kopplungskonstante (25.1 Hz). Die Signale der Succinylgruppen von **2a,b** unterscheiden sich ebenfalls von denen der kationischen Ausgangsverbindungen **1a,b**, wobei sich die $^1\text{J}(\text{PC})$ -Kopplung zum Methinkohlenstoff auf 43.1 bis 61.7 Hz vergrößert. Die $^2\text{J}(\text{PCC})$ -Kopplung steigt beim Übergang zum trivalenten Phosphoratom auf ca. 25 Hz.

Im $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ erscheint die Resonanz von **2a,b** in einem Bereich von 80.96 bis 65.65 ppm, was im Vergleich zu **1a,b** einer Tieffeldverschiebung von 23 bzw. 13

ppm entspricht. Im Gegensatz dazu findet man für **5** im Vergleich zum Edukt **4** eine Hochfeldverschiebung von ca. 33 ppm auf -2.63 ppm.

Im **IR-Spektrum** von **2a,b** sind die $\nu(\text{CO})$ -Banden im Bereich von 1999 bis 1989 cm^{-1} bzw. 1952 bis 1943 cm^{-1} zu beobachten. Dies bedeutet eine Verschiebung von ca. 50 cm^{-1} zu niedrigerer Frequenz gegenüber den kationischen Komplexen **1a,b** und **4**.

$\{C_5R_5(OC)_2Fe\{P(Me)(R')\}[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}I$ ($R = H, Me; R' = t-Bu, Ph$)
(**3a,b**) und $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Me)(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]\}\}BF_4$ (**6**)

Allgemein ist zu bemerken, dass sämtliche Kernresonanzspektren von **3a,b** und **6** nur geringe Abweichung zu den Vorläuferkomplexen **1a,b** und **4** zeigen. Aus diesem Grund sind an dieser Stelle nur die Signale der neueingeführten Methylgruppe diskutiert.

In den **$^1\text{H-NMR-Spektren}$** tritt die P-Methylgruppe als Dublettsignal im Bereich von 2.04 - 1.68 ppm mit einer $^2J(\text{PCH})$ -Kopplung von 9.2 bis 8.4 Hz auf.

Im **$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$** erscheint der Methylkohlenstoff ebenfalls als Dublettsignal zwischen 18.96 und 10.35 ppm, mit einer $^1J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante von 34.5 bis 28.3 Hz. Im Vergleich zu den sekundär-Phosphankomplexen **1a,b** und **4** sind die ^{31}P -NMR-Signale um ca. 18 bis 4 ppm zu tiefem Feld verschoben.

$\{C_5R_5(OC)_2Fe\{P(Ph)(R')[(CH_2)_2X]\}\}BF_4$ [$R = H, Me; R' = Me, Ph, (CH_2)_2CN, (CH_2)_22-py; X = CN, CO_2Me$] (**9a-d**)

Die Protonen der $(\text{CH}_2)_2$ -Einheit treten im **$^1\text{H-NMR-Spektrum}$** als Multiplettsignale zwischen 3.09 und 2.00 ppm auf. Im Falle des achiralen Komplexes **9a** findet sich für die CN-substituierte Methyleneneinheit ein dt-Signal, aus der sich die $^3J(\text{PCCH})$ - bzw. die $^3J(\text{HCCH})$ -Kopplung zu 9.1 bzw. 6.6 Hz ergibt.

Die **$^{13}\text{C-NMR-Spektren}$** zeigen den Carbonylkohlenstoff der Esterfunktion von **9b** als Dublettsignal bei 172.73 ppm, mit einer $^3J(\text{PCCC})$ -Kopplung von 11.3 Hz. Der Cyankohlenstoff von **9a,c,d** tritt bei ca. 119 ppm als Dublettsignal in Resonanz und zeigt eine $^3J(\text{PCCC})$ -Kopplung von 15.5 - 13.8 Hz. Die P-gebundenen Methylengruppen erscheinen als Dublettsignale zwischen 28.84 und 23.45 ppm mit $^1J(\text{PC})$ -Kopplungen von 33.7 bis 27.2 Hz. Die Methylengruppen in β -Position zum Phosphoratom bei ca. 13 ppm (**9a,c,d**) zeigen, sofern aufgelöst, $^2J(\text{PCC})$ -Kopplungen von 2.1 bis 1.7 Hz.

Für **9b** tritt diese Methylengruppe bei 28.89 ppm in Resonanz und ist mit einer $^2J(\text{PCC})$ -Kopplung von 5.5 Hz zu einem Dublett aufgespalten.

In den ^{31}P -NMR-Spektren finden sich erwartungsgemäß Singulettsignale, die im Vergleich zu den Edukten **7a-d** um ca. 10-20 ppm tieffeldverschoben sind.

$\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)(2\text{-OH-cyc})[(\text{CH}_2)_2\text{X}]\}\}\text{BF}_4$ (**11a,b**) und $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{Ph})[2,5\text{-(HO)}_2\text{C}_6\text{H}_3][(\text{CH}_2)_2\text{X}]\}\}\text{BF}_4$ ($\text{X} = \text{CN}, 2\text{-py}$) (**14a,b**)

Allgemein ist zu bemerken, dass sämtliche Kernresonanzspektren von **11a,b** und **14a,b** nur sehr wenig Abweichung von den Vorläuferkomplexen **10** und **12a** zeigen. Für die Signale der neueingeführten Substituenten wird große Übereinstimmung mit denen von **9a-d** gefunden, was eine Diskussion erübrigt.

Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Singulettsignale bei 59.21 / 62.69 (**11a**) bzw. 56.82 ppm (**11b**), was im Vergleich zum Edukt **10** eine Tieffeldshift von 5 bis 8 ppm bedeutet. Für **14a,b** werden die Signale bei ca. 53 ppm gefunden, entsprechend einer Tieffeldverschiebung um ca. 18 ppm gegenüber **12b**.

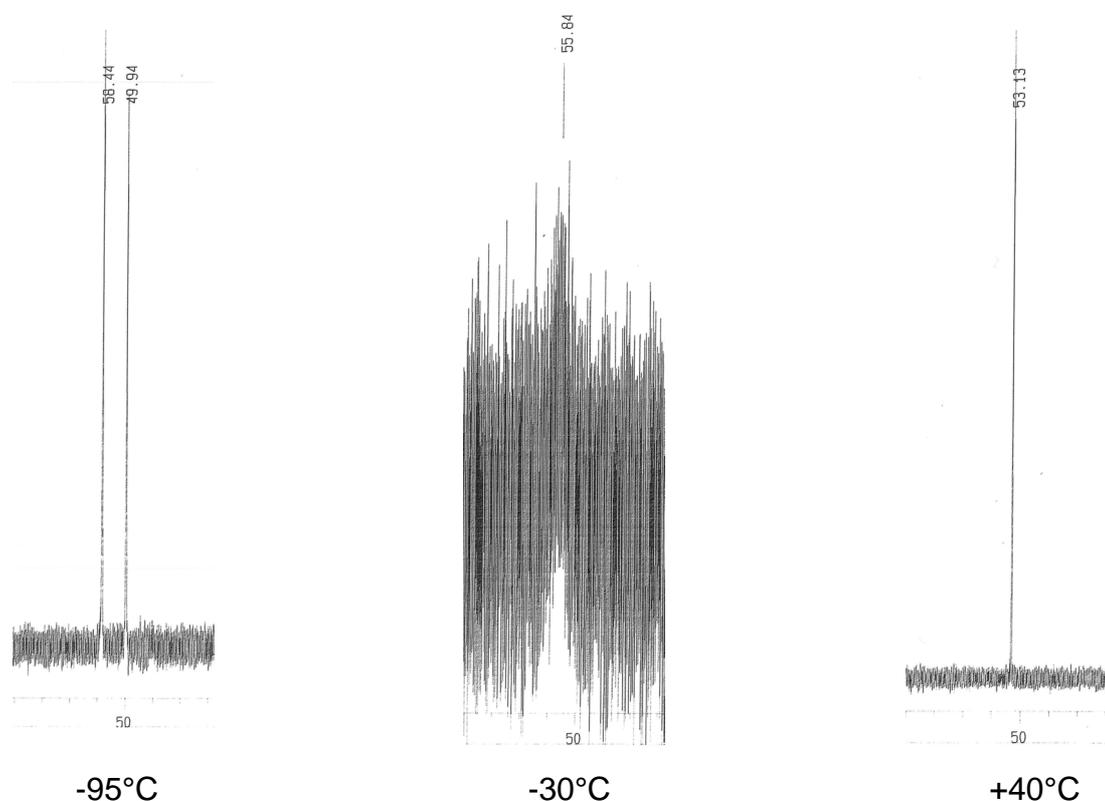


Abb. 1.: Temperaturabhängige ^{31}P -NMR-Spektren von **14a**

Für **14a** ist eine deutliche Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -NMR-Spektren zu beobachten, welche durch das Auftreten von Rotationsisomeren bei niedrigen Temperaturen hervorgerufen wird. So werden bei der Aufnahme des ^{31}P -NMR-Spektrums bei $-95\text{ }^\circ\text{C}$ zwei scharfe Signale bei $\delta = 58.44$ und 49.94 ppm beobachtet (Abb. 1). Der Koaleszenzpunkt wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Mit Hilfe der Eyring-Gleichung ergibt sich die Rotationsbarriere zu 43.4 KJ/mol. Oberhalb von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ist eine Verschärfung dieses sehr breiten Signals zu erkennen, was eine schnelle Rotation des 2,5-Bishydroxyarylsubstituenten anzeigt.

$\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{P(\text{Ph})[2,5-(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3][N(\text{H})N=C(\text{H})\text{CO}_2\text{Et}]\}\}\text{BF}_4$ (**14c**) und

$\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{P(\text{Ph})[2,5-\{\text{OC}(\text{O})\text{NHEt}\}_2\text{C}_6\text{H}_3][\text{C}(\text{O})\text{NHEt}]\}\}\text{BF}_4$ (**16**)

Für **14c** sind im ^1H -NMR-Spektrum die Signale des CH- bzw. NH-Protons des Hydrazonylsubstituenten von den der Aryl-Protonen überlagert, weswegen keine genaue Zuordnung möglich ist. Die Methylengruppe der Esterfunktion erscheint als Quartettsignal bei 4.19 ppm, die Methylgruppe bei 1.24 ppm mit einer $^3J(\text{HCCH})$ -Kopplung von 7.0 Hz. Für die N-H-Protonen von **16** treten zwei verschiedene Signale als Triplettssignale bei 6.11 und 5.66 ppm auf und zeigen jeweils eine $^3J(\text{HCNH})$ -Kopplungskonstante von 5.9 Hz. Das Signal des dritten N-H-Protons wird durch die Arylprotonen überlagert. Die N-gebundenen Methylengruppen treten als Multiplettsignale im Bereich von $3.33 - 3.03$ ppm auf. Bei 1.10 , 1.02 und 0.98 ppm sind die terminalen Methylgruppen der Esterfunktion zu beobachten, die $^3J(\text{HCCH})$ -Kopplungen von 7.3 bzw. 7.1 Hz zeigen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **14c** erscheint der Carbonylkohlenstoff der Esterfunktion bei 163.69 ppm als Singulettssignal. Das Kohlenstoffatom der Imingruppe lässt sich bei 136.55 ppm als Dublettssignal mit einer $^3J(\text{PNNC})$ -Kopplung von 15.8 Hz beobachten. Die Kohlenstoffatome der Ethylgruppe treten bei den erwarteten chemischen Verschiebungen von 61.87 bzw. 14.43 ppm auf. Für das Kohlenstoffatom der Carbamoylgruppe in **16** wird ein Dublettssignal bei 169.48 ppm mit einer charakteristisch großen $^1J(\text{PC})$ -Kopplung von 63.8 Hz beobachtet. Die Kohlenstoffatome der beiden magnetisch nicht äquivalenten Urethangruppen werden bei 154.97 bzw. 153.42 ppm als Singulettssignale detektiert. Auch für die N-Methylengruppen sind drei verschiedene Signale zu beobachten, wobei die Singulettssignale bei 36.91 bzw. 36.74 ppm den Urethangruppen zuzuordnen sind und das Dublettssignal bei 36.65

ppm [$^3J(\text{PCNC}) = 2.4 \text{ Hz}$] der Carbamoylgruppe. Die drei Methylgruppen von **16** ergeben drei getrennte Singulettssignale bei 15.12, 14.97 und 14.25 ppm.

Im $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ wird für **14a** eine Resonanz bei ungewöhnlich tiefem Feld (108.77 ppm) gefunden, was auch schon *F. J. Rehmann* für Hydrazonylphosphan-Eisenkomplexe beobachten konnte^[9]. Für **16** findet sich die Resonanz des Hauptisomers im erwarteten Verschiebungsbereich bei 62.58, die des Nebenisomers bei 64.39 ppm.

Die **IR-Spektren** zeigen für **14c** die erwarteten $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2041 und 1995 cm^{-1} , sowie die $\nu(\text{C=O})$ -Schwingungsbande der Estergruppe bei 1734 cm^{-1} . Für **16** ist eine breite $\nu(\text{NH})$ -Bande bei 3480 - 3250 cm^{-1} zu beobachten, die $\nu(\text{CO})$ -Banden erscheinen bei 2042 und 1998 cm^{-1} . Weiterhin sind zwei intensive $\nu(\text{C=O})$ -Schwingungsbanden bei 1747 und 1653 cm^{-1} zu beobachten. Die höherfrequente Bande wird den Urethangruppen, die niederfrequente der Amidgruppe zugeodnet.

$\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{P(\text{Ph})[2,5-(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\}\}\text{BF}_4$ (**17**) und $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{P(\text{Ph})[2,5-(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})\}\}\text{BF}_4$ (**18**)

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von **17** finden sich die Phenylprotonen als Multiplettsignal zwischen 7.70 und 7.49 ppm, die Hydroxy-Protonen treten ebenfalls als Multiplettsignale bei 7.42 - 7.35 bzw. 6.16 - 6.12 ppm in Resonanz. Die Signale der Arylprotonen sind bei 6.95 - 6.74 ppm zu beobachten. Für die Cyclopentadienylprotonen erhält man ein Dublettsignal bei 5.14 ppm mit einer $^3J(\text{PFeCH})$ -Kopplungskonstante von 1.2 Hz. Im Falle von **18** treten drei Singulettssignale bei 9.08, 8.35 und 8.31 ppm für die Hydroxyprotonen auf. Die Protonensignale des Phenyl- bzw. des 2,5-Bishydroxyphenylsubstituenten fallen zusammen und sind zwischen 8.00 und 6.80 ppm als Singulettssignale zu beobachten. Die Protonen des Phenoxysubstituenten treten als Singulettssignal bei 6.67 ppm in Resonanz.

Im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von **17** erscheinen die enantiotopen Carbonylkohlenstoffe als Dublettsignale bei 211.90 ppm, mit einer $^2J(\text{PFeC})$ -Kopplung von 26.9 Hz. Die restlichen Signale der chemisch und magnetisch gleichartigen 2,5 Bishydroxyarylsubstituenten entsprechen fast exakt denen des Edukts **12a**, nimmt man das *ipso*-Kohlenstoffatoms des Phenylsubstituenten aus, dessen Signal um ca. 5 ppm tieffeldverschoben ist. Bei **18** finden sich für die diastereotopen Carbonylkohlenstoffe zwei Dublettsignale bei 214.73 bzw. 212.88 ppm mit $^2J(\text{PFeC})$ -Kopplungen von 25.5 bzw.

24.1 Hz. Die Parameter des 2,5-Bishydroxyarylsubstituenten von **18** sind im Vergleich zum Edukt **12a** nur geringfügig verändert, lediglich die Signale der *ipso*-Kohlenstoffatome sind um ca. 7-10 ppm tieffeldverschoben. Für das Kohlenstoffatom C-10 des Phenoxysubstituenten beobachtet man bei 155.07 ppm ein Dublettsignal, welches eine $^5J(\text{POCCCC})$ -Kopplung von 1.1 Hz zeigt, C-7 ergibt ebenfalls ein Dublettsignal bei 145.57 ppm mit einer $^2J(\text{POC})$ -Kopplungskonstante von 10.7 Hz. C-8 tritt als Dublettsignal bei 122.26 ppm in Resonanz, die $^3J(\text{POCC})$ -Kopplung beträgt 4.8 Hz. C-9 tritt als Singulettsignal bei 116.76 ppm auf.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint das Signal von **17** bei 46.28 ppm, was sich im Vergleich zum Edukt **12a** einem Tieffeldshift von ca. 26 ppm entspricht. Für **18** wird ein Singulettsignal mit einer chemischen Verschiebung von 160.59 ppm erhalten. Daraus resultiert im Vergleich zu **12a** eine Tieffeldverschiebung von ca. 125 ppm, was aus der Sauerstoffsubstitution des Phosphoratom ergibt, wie auch der Vergleich mit dem Trimethylphosphitkomplex $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{POMe}_3)]\text{BF}_4$ ($\delta = 160.61$ ppm) zeigt.

Die IR-Lösungsspektren zeigen jeweils breite $\nu(\text{OH})$ -Banden in einem Bereich von 3550 - 3150 cm^{-1} . Für den C_5H_5 -Komplex **17** treten die $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2059 und 2017 cm^{-1} auf, die sich beim C_5Me_5 -Vertreter **18** niederfrequent verschieben (2040 bis 1992 cm^{-1}).

$\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{PR}(\text{Ph})[\text{C}(\text{H})(\text{CO}_2\text{MeC}(\text{H})_2\text{CO}_2\text{Me})]\}\}\text{BF}_4$ ($R = (\text{CH}_2)_2\text{CN}$, $(\text{CH}_2)_2\text{2-py}$, $\text{N}(\text{H})\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{CO}_2\text{Et}$) (**19a-c**)

Die Signale der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **19a-c** zeigen nur geringfügige Abweichung bezüglich ihrer Parameter von denen des Vorläuferkomplexes **1b**. Die neueingeführten Substituenten erscheinen prinzipiell bei ähnlichen chemischen Verschiebungen und zeigen analoge Aufspaltungen wie bei **11a,b**, **14a-c** beschrieben. Aus diesem Grund werden an dieser Stelle nur die ^{31}P -Resonanzen diskutiert.

Für **19a,b** werden Singulettsignale bei ca. 63 ppm beobachtet, wobei sich $\Delta\delta$ der beiden Isomeren zu 1.3 ppm findet. Ähnlich wie bei **14c** wird auch für **19c** eine ungewöhnlich starke Tieffeldlage von 117.76 ppm festgestellt, ein Charakteristikum für Hydrazonylphosphane.

$\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)\{C(H)[C(H)_2(CO_2Me)]C(O)N(Et)C(O)\}\}\}BF_4$ (**20a**) und

$\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(2-py)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me][C(O)N(H)Et]\}\}BF_4$ (**19d**)

Die Methylgruppen des C_5Me_5 -Liganden von **19d** und **20a** treten im 1H -NMR-Spektrum im Bereich von 1.78 bis 1.63 ppm als Dublettsignale mit $^4J(PFeCCH)$ -Kopplungen von 1.1 Hz auf. Der N-gebundene Wasserstoff von **19d** erscheint als verbreiterte Singulett-Resonanz bei 10.41 bzw. 9.91 ppm, die N-gebundene Methylengruppe als verbreitertes Quartett bei 3.49 ppm. Die Signale der Methin-/Methylenprotonen der Succinylgruppe entsprechen in ihren Parametern in etwa denen des Edukts **1c**.

Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen für die Carbonylkohlenstoffatome Dublettsignale im Bereich von 212.87 bis 210.62 ppm mit einer $^2J(PFeC)$ -Kopplung von 22.4 bis 18.6 Hz. Die P-gebundene C=O-Gruppe erscheint als Dublettsignal bei ca. 176 ppm (**20a**) bzw. 166 ppm (**10d**) mit einer $^1J(PC)$ -Kopplung von ca. 51 Hz.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **19d**, **20a** findet sich die Resonanz im Bereich von 60.26 bis 51.03 ppm und ist im Vergleich zu der von **1b,c** um ca. 9 ppm tieffeldverschoben. Im IR-Lösungsmittelspektrum findet man die charakteristischen $\nu(CO)$ -Banden bei ähnlichen Wellenzahlen wie in **1b**. Die P- und N-gebundenen C=(O)-Gruppen erscheinen bei 1681 cm^{-1} (**20a**) bzw. 1660 cm^{-1} (**19d**), zeigen also die typische Lage der IR-Absorptionsbanden für Imid- bzw. Amid-Einheiten.

$[C_5R_5(OC)_2Fe\{P(R')\{C(H)_2C(H)(CO_2Me)C(H)(CO_2Me)C(H)_2\}\}BF_4$ ($R = H, Me; R' = t\text{-Bu, Ph, Mes}$) (**25a-d**)

Die Signale der Methoxyprotonen von **25a-d** erscheinen im 1H -NMR-Spektrum als Singulettssignale zwischen 3.76 und 3.39 ppm. Hierbei werden signifikante Unterschiede zwischen Haupt- und Nebendiastereomer beobachtet. Während für das Hauptisomer (*trans*-Konfiguration der Estergruppen) jeweils zwei verschiedene Signale mit der relativen Intensität 3 beobachtet werden, tritt für die Nebenisomere (*cis*-Konfiguration der Estergruppen) jeweils ein Signal mit der relativen Intensität 6 auf. Die Methinprotonen werden jeweils als Multiplettsignale im Bereich von 3.74 bis 2.79 ppm beobachtet, die Methylenprotonen zwischen 3.07 und 2.25 ppm.

In den ^{13}C -NMR-Spektren spiegelt sich deutlich die Symmetrie des koordinierten Phospholanliganden wieder. Im Falle der *cis*-Konfiguration der Estergruppen besitzt das Molekül eine Spiegelebene, sodass jeweils nur zwei Signale für die Kohlenstoff-

atome des fünfgliedrigen Ringes und zwei Signale für die Estergruppen beobachtet werden. Sind die Estergruppen *trans*-ständig (Hauptisomer), so besitzt der Phosphoranligand kein Symmetrieelement, und es werden jeweils vier Signale für die Kohlenstoffatome des Ringes und vier Signale für die der Estergruppen beobachtet. Aus denselben Gründen sind die Carbonylliganden beim Hauptisomer diastereotop und treten von 213.74 bis 210.30 als Dublettsignale mit einer $^2J(\text{PFeC})$ -Kopplung von 22.7 bis 19.3 Hz auf. Die Signale der Carbonylgruppen der Esterfunktionen treten bei ca. 173 ppm in Resonanz, die $^3J(\text{PCCC})$ -Kopplungskonstanten betragen 15.8 bis 7.9 Hz. Die Signale der Methin-Kohlenstoffatome treten zwischen 49.46 und 46.86 ppm auf, wobei die $^2J(\text{PCC})$ -Kopplung, sofern aufgelöst, 6.5 bis 0.7 Hz beträgt. Die phosphorgebundenen Methylenkohlenstoffatome sind zwischen 38.16 und 29.80 ppm zu beobachten mit charakteristisch großen $^1J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten von 30.7 bis 22.1 Hz.

In den ^{31}P -NMR-Spektren ist jeweils ein Singulettsignal für **25a-d** im erwarteten Bereich zwischen 77.75 und 49.14 ppm zu beobachten.

IV. Spektroskopische Daten

1. $C_5H_5(OC)_2Fe-P(t-Bu)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]$ (**2a/2a'**)

1H -NMR (C_6D_6 , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der C_5H_5 -Signale): 69:31.

2a: $\delta = 4.36$ [d, $^3J(PFeCH) = 1.7$ Hz, 5 H, H_5C_5], 3.57- 3.25 (m, 1 H, HC), 3.53 (s, 3 H, H_3CO), 3.32 (s, 3 H, H_3CO), 3.18 - 2.98 (m, 1 H, H_2C), 2.66 [ddd, $^2J(HCH) = 16.7$ Hz, $^3J(PCCH) = 6.9$ Hz, $^3J(HCCH) = 5.1$ Hz, 1 H, H_2C], 1.37 ppm [d, $^3J(PCCH) = 11.0$ Hz, 9 H, $(H_3C)_3C$]. - **2a':** $\delta = 4.32$ [d, $^3J(PFeCH) = 2.0$ Hz, 5 H, H_5C_5], 3.57 - 3.43 (m, 1 H, HC), 3.48 (s, 3 H, H_3CO), 3.42 - 3.25 (m, 1 H, H_2C), 3.33 (s, 3 H, H_3CO), 3.18 - 2.98 (m, 1 H, H_2C), 1.30 ppm [d, $^3J(PCCH) = 11.2$ Hz, 9 H, $(H_3C)_3C$].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 75.45 MHz): **2a:** $\delta = 216.62$ (s, CO), 215.91 (s, CO), 176.85 (s, $\underline{C}O_2Me$), 172.24 [d, $^2J(PCC) = 15.8$ Hz, $\underline{C}O_2Me$], 86.34 [d, $^2J(PFeC) = 2.8$ Hz, C_5H_5], 51.27 (s, OCH_3), 51.04 (s, OCH_3), 39.86 [d, $^1J(PC) = 59.3$ Hz, CH], 38.60 [d, $^2J(PCC) = 18.6$ Hz, CH_2], 33.38 [d, $^1J(PC) = 42.7$ Hz, $\underline{C}(CH_3)_3$], 31.99 ppm [d, $^2J(PCC) = 16.8$ Hz, $(\underline{C}H_3)_3C$]. - **2a':** $\delta = 217.04$ (s, CO), 216.87 (s, CO), 175.95 [d, $^2J(PCC) = 4.8$ Hz, $\underline{C}O_2Me$], 172.80 [d, $^3J(PCCC) = 4.5$ Hz, $\underline{C}O_2Me$], 86.98 [d, $^2J(PFeC) = 3.1$ Hz, C_5H_5], 51.31 (s, OCH_3), 51.29 (s, OCH_3), 40.63 [d, $^1J(PC) = 61.7$ Hz, CH], 38.18 [d, $^2J(PCC) = 24.1$ Hz, CH_2], 34.08 [d, $^1J(PC) = 45.1$ Hz, $\underline{C}(CH_3)_3$], 31.99 ppm [d, $^2J(PCC) = 16.8$ Hz, $(\underline{C}H_3)_3C$].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): **2a:** $\delta = 79.81$ ppm (s). - **2a':** $\delta = 80.96$ ppm (s).

IR ($C_6H_5CH_3$): $\nu(CO) = 1999$ (vs), 1948 (s), $\nu(C=O) = 1736$ (s) cm^{-1} .

2. $C_5Me_5(OC)_2FeP(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]$ (**2b/2b'**)

1H -NMR (C_6D_6 , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Methoxy-Signale): 65:35.

2b: $\delta = 7.12 - 6.95$ (m, 5 H, H_5C_6), 3.45 - 3.37 (m, 1 H, HC), 3.41 (s, 3 H, H_3CO), 3.22 (s, 3 H, H_3CO), 3.00 [ddd, $^2J(HCH) = 17.2$ Hz, $^3J(HCCH) = 11.2$ Hz, $^3J(PCCH) =$

5.9 Hz, 1 H, H₂C], 2.76 [ddd, ²J(HCH) = 17.2 Hz, ³J(HCCH) = 6.2 Hz, ³J(PCCH) = 3.9 Hz, 1 H, H₂C], 1.33 ppm [s, 15 H, (H₃C)₅C₅]. - **2b'**: δ = 7.12 - 6.95 (m, 5 H, H₅C₆), 3.84 [dt, ²J(PCH) = 11.6 Hz, ³J(HCCH) = 2.9 Hz, 1 H, HC], 3.48 (s, 3 H, H₃CO), 3.25 - 3.09 (m, 1 H, H₂C), 3.16 (s, 3 H, H₃CO), 2.63 [ddd, ²J(HCH) = 17.1 Hz, ³J(PCCH) = 4.0 Hz, ³J(HCCH) = 2.9 Hz, 1 H, H₂C], 1.35 ppm (s, 15 H, (H₃C)₅C₅).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 75.45 MHz): **2b**: δ = 218.50 (s, CO) 217.45 (s, CO), 174.12 [d, ²J(PCC) = 2.4 Hz, CO₂Me], 172.14 (s, CO₂Me), 25.14 [d, ¹J(PC) = 45.1 Hz, *i*-C], 136.54 [d, ²J(PCC) = 22.0 Hz, *o*-C], 128.29 (s, *p*-C), 127.31 [d, ³J(PCCC) = 7.4 Hz, *m*-C], 96.60 [d, ²J(PFeC) = 1.1 Hz, C₅(CH₃)₅], 51.12 (s, OCH₃), 50.95 (s, OCH₃), 40.78 [d, ¹J(PC) = 44.1 Hz, CH], 38.29 [d, ²J(PCC) = 24.8 Hz, CH₂], 8.92 ppm [s, (CH₃)₅C₅]. - **2b'**: δ = 217.95 (s, CO), 217.40 (s, CO), 174.81 [d, ²J(PCC) = 7.9 Hz, CO₂Me], 172.51 (s, CO₂Me), 141.73 [d, ¹J(PC) = 47.9 Hz, *i*-C], 134.82 [d, ²J(PCC) = 21.7 Hz, *o*-C], 128.01 [d, ³J(PCCC) = 5.6 Hz, *m*-C], 127.97 (s, *p*-C), 96.66 [d, ²J(PFeC) = 1.1 Hz, C₅(CH₃)₅], 51.30 (s, OCH₃), 51.08 (s, OCH₃), 42.35 [d, ¹J(PC) = 43.1 Hz, CH], 37.82 [d, ²J(PCC) = 18.6 Hz, CH₂], 8.83 ppm [s, (CH₃)₅C₅].

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): **2b**: δ = 67.77 ppm (s). - **2b'**: δ = 65.64 ppm (s).

IR (Toluol): ν(CO) = 1989 (vs), 1951 (s), ν(C=O) = 1722 (vs) cm⁻¹.

3. {C₅H₅(OC)₂Fe{P(Me)(*t*-Bu)[C(H)(CO₂Me)C(H)₂CO₂Me]}| (3a/3a')

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der C₅H₅-Signale): 70:30.

3a: δ = 5.54 [d, ³J(PFeCH) = 1.1 Hz, 5 H, H₅C₅], 4.03 - 3.93 (m, 1 H, HC), 3.80 (s, 3 H, H₃CO), 3.70 (s, 3 H, H₃CO), 3.16 - 2.71 (m, 2 H, H₂C), 1.68 [d, ²J(PCH) = 8.8 Hz, 3 H, H₃CP], 1.27 ppm [d, ³J(PCCH) = 16.5 Hz, 9 H, (H₃C)₃C]. - **3a'**: δ = 5.50 [d, ³J(PFeCH) = 0.9 Hz, 5 H, H₅C₅], , 3.77 (s, 3 H, H₃CO), 3.68 (s, 3 H, H₃CO), 3.16 - 2.71 (m, 2 H, H₂C), 1.68 [d, ²J(PCH) = 8.4 Hz, 3 H, H₃CP], 1.29 ppm [d, ³J(PCCH) = 16.1 Hz, 9 H, (H₃C)₃C].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): **3a**: δ = 210.94 [d, ²J(PFeC) = 19.6 Hz, CO], 210.73 [d, ²J(PFeC) = 22.4 Hz, CO], 171.45 [d, ²J(PCC) = 10.0 Hz, CO₂Me], 168.38 (s, CO₂Me), 88.19 (s, br, C₅H₅), 53.66 (s, OCH₃), 53.00 (s, OCH₃), 42.21 [d, ¹J(PC) =

13.8 Hz, CH], 38.71 [d, $^1J(\text{PC}) = 22.8$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 32.29 (s, CH₂), 27.60 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.1$ Hz, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$], 14.11 ppm [d, $^1J(\text{PC}) = 29.3$ Hz, CH₃P]. - **3a'**: $\delta = 210.77$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.7$ Hz, CO], 210.65 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.0$ Hz, CO], 171.13 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.7$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 168.34 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 88.31 (s, br, C₅H₅), 54.40 (s, OCH₃), 53.27 (s, OCH₃), 41.39 [d, $^1J(\text{PC}) = 15.2$ Hz, CH], 38.38 [d, $^1J(\text{PC}) = 22.7$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 32.31 (s, CH₂), 27.49 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.1$ Hz, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$], 13.68 ppm [d, $^1J(\text{PC}) = 28.6$ Hz, CH₃P].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **3a**: $\delta = 74.02$ ppm (s). - **3a'**: $\delta = 75.37$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{CO}) = 2047$ (vs), 2004 (vs), $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1742$ (s) cm⁻¹.

4. $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{P(\text{Me})(\text{Ph})[\text{C}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{H})_2\text{CO}_2\text{Me}]\}\}$ (**3b/3b'**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Methoxy-Signale): 67:33.

3b : $\delta = 7.66 - 7.53$ (m, 5 H, H₅C₆), 3.73 (s, 3 H, OCH₃), 3.60 - 3.30 (m, 1 H, HC) 3.50 (s, 3 H, OCH₃), 2.87 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 18.0$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 11.7$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 5.1$ Hz, 1 H, H₂C], 2.46 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 18.0$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 11.7$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 5.4$ Hz, 1 H, H₂C], 1.96 [d, $^2J(\text{PCH}) = 9.3$ Hz, 3 H, H₃CP], 1.62 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 0.7$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅]. - **3b'**: $\delta = 7.66 - 7.53$ (m, 5 H, H₅C₆), 3.60 - 3.30 (m, 1 H, HC), 3.57 (s, 3 H, OCH₃), 3.47 (s, 3 H, OCH₃), 2.92 - 2.82 (m, 1 H, H₂C), 2.64 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 17.1$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 6.9$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 3.4$ Hz, 1 H, H₂C], 2.04 [d, $^2J(\text{PCH}) = 9.2$ Hz, 3 H, H₃CP], 1.66 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 0.7$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): **3b**: $\delta = 213.08$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 22.8$ Hz, CO], 212.87 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.5$ Hz, CO], 171.42 [d, $^2J(\text{PCC}) = 12.8$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 170.47 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 133.37 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.8$ Hz, *p*-C], 132.60 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.0$ Hz, *m*-C], 130.51 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.3$ Hz, *o*-C], 129.43 [d, $^1J(\text{PC}) = 52.4$ Hz, *i*-C], 101.08 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7$ Hz, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 53.70 (s, OCH₃), 52.75 (s, OCH₃), 46.18 [d, $^1J(\text{PC}) = 22.1$ Hz, CH], 33.21 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.8$ Hz, CH₂], 10.35 [d, $^1J(\text{PC}) = 28.3$ Hz, CH₃P], 9.52 ppm [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$]. - **3b'**: $\delta = 213.58$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 17.4$ Hz, CO], 212.77 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.4$ Hz, CO], 171.54 [d, $^2J(\text{PCC}) = 14.1$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 170.59 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 133.30 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 3.5$ Hz, *p*-C], 133.26 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.4$ Hz, *m*-

C], 130.00 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.3$ Hz, *o*-C], 127.71 [d, $^1J(\text{PC}) = 43.2$ Hz, *i*-C], 101.23 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7$ Hz, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 53.30 (s, OCH₃), 52.84 (s, OCH₃), 46.22 [d, $^1J(\text{PC}) = 22.8$ Hz, CH], 33.28 [d, $^2J(\text{PCC}) = 0.8$ Hz, CH₂], 12.87 [d, $^1J(\text{PC}) = 30.0$ Hz, CH₃P], 9.62 ppm [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **3b**: $\delta = 56.51$ ppm (s). - **3b'**: $\delta = 55.53$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{CO}) = 2028$ (vs), 1988 (vs), $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1740$ (s) cm⁻¹.

5. $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{P}(\text{Ph})[2,5-(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3]$ (**5**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 7.46 - 6.75$ (m, 10 H, H₅C₆, *Ar*-H, HO), 1.78 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.8$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 218.11$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 4.8$ Hz, CO], 217.34 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 3.8$ Hz, CO], 152.67 [d, $^2J(\text{PCC}) = 16.9$ Hz, C-2], 150.65 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 1.7$ Hz, C-5], 145.13 [d, $^1J(\text{PC}) = 29.7$ Hz, *i*-C], 134.32 [d, $^2J(\text{PCC}) = 16.9$ Hz, *o*-C], 130.91 [d, $^1J(\text{PC}) = 25.1$ Hz, C-1], 128.53 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 5.5$ Hz, *m*-C], 127.30 (s, *p*-C), 123.32 [d, $^2J(\text{PCC}) = 2.4$ Hz, C-6], 117.56 (s, C-4), 115.44 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 1.4$ Hz, C-3], 98.05 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 1.1$ Hz, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 9.65 ppm [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 6.2$ Hz, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = -2.63$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{CO}) = 1995$ (vs), 1943 (vs) cm⁻¹.

6. $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{Ph})(\text{Me})[2,5-(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3]\}\}\text{BF}_4$ (**6**, **6'**)

Rotationsisomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der P-CH₃-Signale): 88:12 (Nebendiastereomer in Klammern angegeben, sofern erkannt)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 7.68 - 7.45$ (m, 10 H, H₅C₆, *Ar*-H, HO), 2.03 [d, $^2J(\text{PCH}) = 9.2$ Hz, 3 H, H₃CP](**6**), 2.01 [d, $^2J(\text{PCH}) = 9.0$ Hz, 3 H, H₃CP](**6'**), 1.70 [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 0.7$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅](**6**), 1.68 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 0.8$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅](**6'**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 214.45$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.5$ Hz, CO], 213.62 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 24.1$ Hz, CO], 152.83 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.5$ Hz, C-2], 151.02 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.0$ Hz, C-5], 134.44 [d, $^1J(\text{PC}) = 52.4$ Hz, *i*-C], 133.70 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.3$ Hz, *o*-

C](**6'**), 133.37 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.3$ Hz, *o*-C](**6**), 132.29 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.7$ Hz, *p*-C], 130.37 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.7$ Hz, *m*-C](**6'**), 129.99 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.7$ Hz, *m*-C](**6**), 121.99 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.8$ Hz, C-4](**6'**), 121.78 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, C-4](**6**), 120.45 [d, $^2J(\text{PCC}) = 5.6$ Hz, C-6](**6'**), 119.78 [d, $^2J(\text{PCC}) = 5.5$ Hz, C-6](**6**), 118.41 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.6$ Hz, C-3], 116.05 [d, $^1J(\text{PC}) = 46.6$ Hz, C-1], 100.58 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$](**6'**), 100.53 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$](**6**), 18.96 [d, $^1J(\text{PC}) = 34.5$ Hz, PCH₃], 9.61 [s, $\underline{\text{C}}(\text{H}_3)_5\text{C}_5$](**6**), 9.59 ppm [s, $\underline{\text{C}}(\text{H}_3)_5\text{C}_5$](**6**).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 41.77$ (s)(**6**), 41.71 ppm (s)(**6'**).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{OH}) = 3500 - 3200$ (s, br); $\nu(\text{CO}) = 2035$ (vs), 1986 (vs) cm⁻¹.

7. $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{P(\text{Ph})_2[(\text{CH}_2)_2\text{CN}]\}\}BF_4$ (**9a**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 7.69 - 7.53$ (m, 10 H, H₅C₆), 2.80 [dt, $^3J(\text{PCCH}) = 9.1$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 6.6$ Hz, 2 H, H₂CCN], 2.34 - 2.25 (m, 2 H, H₂CP), 1.63 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 0.7$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 213.64$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 22.4$ Hz, CO], 133.63 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.0$ Hz, *o*-C], 133.40 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.8$ Hz, *p*-C], 130.68 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.3$ Hz, *m*-C], 128.45 [d, $^1J(\text{PC}) = 46.2$ Hz, *i*-C], 118.98 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 14.5$ Hz, CN], 101.63 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7$ Hz, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 28.53 [d, $^1J(\text{PC}) = 28.7$ Hz, PCH₂], 13.61 [d, $^2J(\text{PCC}) = 2.1$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$], 9.60 ppm [s, (H₃ $\underline{\text{C}}$)₅C₅].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 58.35$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{CO}) = 2022$ (vs), 1978 (vs) cm⁻¹.

8. $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{P(\text{Me})(\text{Ph})[(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Me}]\}\}BF_4$ (**9b**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 7.62 - 7.51$ (m, 5 H, H₅C₆), 3.53 (s, 3 H, H₃CO), 2.51 - 2.00 [m, 4 H, (CH₂)₂], 1.88 [d, $^2J(\text{PCH}) = 9.9$ Hz, 3 H, H₃CP], 1.68 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 0.9$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 213.62$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 22.6$ Hz, CO], 213.04 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.4$ Hz, CO], 172.73 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.3$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 132.83 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 3.2$ Hz, *p*-C], 132.21 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.3$ Hz, *o*-C], 130.39 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.3$ Hz, *m*-C], 129.46 [d, $^1J(\text{PC}) = 44.8$ Hz, *i*-C], 100.89 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 52.59 (s,

OCH₃), 28.89 [d, ²J(PCC) = 5.5 Hz, PCH₂CH₂], 28.84 [d, ¹J(PC) = 33.7 Hz, PCH₂CH₂], 12.23 [d, ¹J(PC) = 31.4 Hz, P(CH₃)], 9.67 ppm [s, (CH₃)₅C₅].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = 44.60 ppm (s).

IR (CH₃CN): ν(CO) = 2023 (vs), 1986 (vs); ν(C=O) = 1740 (s) cm⁻¹.

9. {C₅Me₅(OC)₂Fe{PPh[(CH₂)₂CN]₂}BF₄ (**9c**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.66 - 7.51 (m, 5 H, H₅C₆), 2.78 - 2.32 (m, 8 H, H₂C), 1.66 ppm [d, ⁴J(PFeCCH) = 0.9 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): δ = 212.70 [d, ²J(PFeC) = 21.7 Hz, CO], 133.43 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.8 Hz, *p*-C], 132.34 [d, ²J(PCC) = 8.9 Hz, *o*-C], 130.78 [d, ³J(PCCC) = 10.7 Hz, *m*-C], 126.69 [d, ¹J(PC) = 45.1 Hz, *i*-C], 119.08 [d, ³J(PCCC) = 15.5 Hz, CN], 101.57 [s, C₅(CH₃)₅], 23.45 [d, ¹J(PC) = 27.2 Hz, PCH₂], 13.11 (s, CH₂CN), 9.57 ppm [s, (CH₃)₅C₅].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = 53.78 ppm (s).

IR (CH₃CN): ν(CO) = 2031 (vs), 1991 (vs) cm⁻¹.

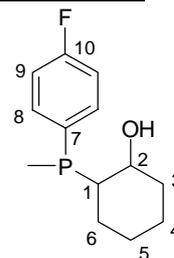
10. {C₅H₅(OC)₂Fe{P(Ph)[(CH₂)₂(CN)][(CH₂)₂(2-py)]}BF₄ (**9d**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 8.53 [d, ³J(HCCH) = 4.2 Hz, H-6], 7.74 - 7.53 (m, 6 H, H₅C₆, H-4), 7.30 [d, ³J(HCCH) = 7.7 Hz, 1 H, H-3], 7.24 [dd, ³J(HCCH) = 7.7 Hz, ³J(HCCH) = 4.2 Hz, 1 H, H-5], 5.30 [d, ³J(PFeCH) = 1.7 Hz, 5 H, H₅C₅], 3.09 - 2.44 ppm (m, 8 H, 4xCH₂).

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): δ = 210.21 [d, ²J(PFeC) = 23.8 Hz, CO], 210.17 [d, ²J(PFeC) = 23.8 Hz, CO], 159.71 [d, ³J(PCCC) = 14.2 Hz, C-2], 150.18 (s, C-6), 138.01 [d, ³J(PCCC) = 13.8 Hz, CN], 137.96 (s, C-4), 133.00 [d, ⁴J(PCCCC) = 3.1 Hz, *p*-C], 131.33 [d, ²J(PCC) = 8.6 Hz, *o*-C], 130.91 [d, ¹J(PC) = 49.0 Hz, *i*-C], 130.74 [d, ³J(PCCC) = 10.3 Hz, *m*-C], 124.08 (s, C-3), 123.05 (s, C-5), 89.07 [d, ²J(PFeC) = 0.7 Hz, C₅H₅], 32.31 [d, ²J(PCC) = 1.7 Hz, CH₂(2-py)], 28.00 [d, ¹J(PC) = 29.3 Hz, CH₂CH₂(2-py)], 25.80 [d, ¹J(PC) = 28.6 Hz, CH₂CH₂(CN)], 13.25 ppm [d, ²J(PCC) = 1.7 Hz, CH₂(CN)].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = 55.29 ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{CO}) = 2055$ (vs), 2012 (vs) cm⁻¹.



11. {C₅Me₅(OC)₂Fe{P(p-F-C₆H₄)(2-OH-cyc)[(CH₂)₂CN]}}BF₄ (**11a**, **11a'**)

¹H-NMR* (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Methylgruppen des C₅Me₅-Liganden): 72:28.

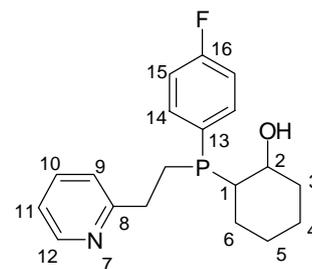
$\delta = 7.68 - 7.55$ (m, je 2 H, H-2), 7.38 - 7.29 (m, je 2 H, H-3), 3.55 (s, br, 1 H, HO), 3.31 [s, br, je 1 H, HC(OH)], 3.12 [s, 1 H, HC(P)](**11a'**), 3.06 [m, 1 H, HC(P)](**11a**), 2.52 – 2.09 [m, 4 H, (CH₂)₂], 1.73 [s, 15 H, (H₃C)₅C₅](**11a'**), 1.71 [s, 15 H, (H₃C)₅C₅](**11a**), 1.67 – 1.11 ppm [m, je 8 H, (CH₂)₄].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): **11a**: $\delta = 214.39$ [d, ²J(PFeC) = 23.1 Hz, CO], 213.89 [d, ²J(PFeC) = 22.7 Hz, CO], 165.30 [dd, ¹J(FC) = 250.3 Hz, ⁴J(PCCCC) = 3.1 Hz, C-10], 135.97 [dd, ²J(PCC) = 9.7 Hz, ³J(FCCC) = 9.7 Hz, C-8], 125.55 [dd, ¹J(PC) = 43.5 Hz, ⁴J(FCCCC) = 3.8 Hz, C-7], 119.74 [d, ³J(PCCC) = 16.9 Hz, CN], 116.97 [dd, ²J(FCC) = 21.7 Hz, ³J(PCCC) = 10.6 Hz, C-9], 101.01 [s, C₅(CH₃)₅], 71.84 [d, ²J(PCC) = 3.8 Hz, C-2], 44.79 [d, ¹J(PC) = 23.1 Hz, C-1], 37.69 [d, ³J(PCCC) = 9.0 Hz, C-3], 28.99 (s, C-6), 26.60 [d, ³J(PCCC) = 11.4 Hz, C-5], 25.46 [d, ¹J(PC) = 25.5 Hz, PCH₂], 24.65 (s, C-4), 14.39 (s, CH₂CN), 9.74 ppm [s, (CH₃)₅C₅]. – **11a'**: $\delta = 215.19$ [d, ²J(PFeC) = 21.7 Hz, CO], 213.89 [d, ²J(PFeC) = 22.7 Hz, CO], 165.30 [dd, ¹J(FC) = 250.3 Hz, ⁴J(PCCCC) = 3.1 Hz, C-10], 135.69 [dd, ²J(PCC) = 10.3 Hz, ³J(FCCC) = 10.3 Hz, C-8], 124.20 [dd, ¹J(PC) = 44.8 Hz, ⁴J(FCCCC) = 3.8 Hz, C-7], 119.74 [d, ³J(PCCC) = 16.9 Hz, CN], 117.27 [dd, ²J(FCC) = 21.7 Hz, ³J(PCCC) = 9.7 Hz, C-3], 101.10 [s, C₅(CH₃)₅], 72.42 [d, ²J(PCC) = 6.9 Hz, C-2], 45.57 [d, ¹J(PC) = 24.4 Hz, C-1], 37.82 [d, ³J(PCCC) = 11.0 Hz, C-9], 29.38 (s, C-6), 26.84 [d, ³J(PCCC) = 12.1 Hz, C-5], 25.46 [d, ¹J(PC) = 25.5 Hz, PCH₂], 24.53 (s, C-4), 13.92 [d, ²J(PCC) = 5.9 Hz, CH₂CN], 9.66 ppm [s, (CH₃)₅C₅].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **11a**: $\delta = 59.21$ ppm (s). – **11a'**: $\delta = 62.69$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{OH}) = 3600 - 3400$; $\nu(\text{CO}) = 2033$ (vs), 1986 (vs) cm⁻¹.

* Aufgrund von Überschneidung sind nicht alle Signale zweifelsfrei zuordenbar, sodaß nur die in Klammern stehenden Zuordnungen getroffen werden konnten.

12. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(p-F-C_6H_4)(2-OH-cyc)[(CH_2)_2-2-py]\}\}BF_4$ (**11b**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 8.55 [d, $^3J(HCCH)$ = 4.2 Hz, 1 H, H-12], 7.76 - 7.62 (m, 3 H, H-14, H-10), 7.37 - 7.18 (m, 4 H, H-15, H-9, H-11), 3.64 - 3.52 (m, 1 H, H-2), 3.12 - 2.92 (m, 4 H, H-1, HO, H₂C), 2.78 - 2.61 (m, 1 H, H₂C), 2.30 - 2.12 (m, 1 H, H₂C), 1.67 [s, 15 H, (H₃C)₅C₅], 1.64 - 1.16 ppm [m, 8 H, (CH₂)₄].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): δ = 215.16 [d, $^2J(PFeC)$ = 23.4 Hz, CO], 214.89 [d, $^2J(PFeC)$ = 23.4 Hz, CO], 164.98 [dd, $^1J(FC)$ = 250.3 Hz, $^4J(PCCCC)$ = 2.8 Hz, C-16], 160.56 [d, $^3J(PCCC)$ = 14.8 Hz, C-8], 150.42 (s, C-10), 138.85 (s, C-12), 135.40 [dd, $^2J(PCC)$ = 10.4 Hz, $^3J(FCCC)$ = 9.7 Hz, C-14], 128.17 [dd, $^1J(PC)$ = 42.9 Hz, $^4J(FCCCC)$ = 3.6 Hz, C-13], 123.99 (s, C-9), 122.97 (s, C-11), 116.77 [dd, $^2J(FCC)$ = 27.7 Hz, $^3J(PCCC)$ = 10.6 Hz, C-15], 100.69 [s, C₅(CH₃)₅], 71.84 [d, $^2J(PCC)$ = 5.5 Hz, C-2], 46.63 [d, $^1J(PC)$ = 24.8 Hz, C-1], 38.09 [d, $^3J(PCCC)$ = 8.3 Hz, C-3], 33.42 [d, $^2J(PCC)$ = 1.1 Hz, CH₂(2-py)], 29.87 [d, $^2J(PCC)$ = 2.0 Hz, C-6], 26.99 [d, $^3J(PCCC)$ = 11.7 Hz, C-5], 26.34 [d, $^1J(PC)$ = 25.2 Hz, CH₂P], 24.83 [d, $^4J(PCCCC)$ = 1.4 Hz, C-4], 9.72 ppm [s, C₅(CH₃)₅].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = 56.82 ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(OH)$ = 3650 - 3400; $\nu(CO)$ = 2029 (vs), 1982 (vs) cm⁻¹.

13. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3][(CH_2)_2(CN)]\}\}BF_4$ (**14a**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.61-6.64 (m, br, 10 H, H₅C₆, H-Ar, HO), 2.87 [s, br, 1 H, (CH₂)₂], 2.68 [s, br, 1 H, (CH₂)₂], 2.25 [s, br, 2 H, (CH₂)₂], 1.66 ppm [s, 15 H, (H₃C)₅C₅].

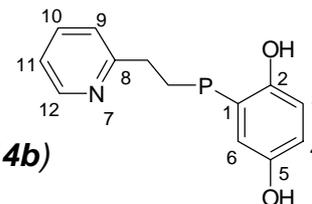
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz, + 40°C): δ = 214.43 [d, $^2J(PFeC)$ = 22.4 Hz, CO], 213.61 [d, $^2J(PFeC)$ = 23.1 Hz, CO], 153.26 [d, $^2J(PCC)$ = 4.5 Hz, C-2], 151.36 [d, $^3J(PCCC)$ = 10.7 Hz, C-5], 134.07 [d, $^2J(PCC)$ = 10.6 Hz, o-C], 133.28 [d, $^4J(PCCCC)$ = 2.4 Hz, p-C], 130.46 [d, $^3J(PCCC)$ = 10.7 Hz, m-C], 128.95 [d, $^1J(PC)$ = 48.3 Hz, i-C], 122.45 [d, $^4J(PCCCC)$ = 2.3 Hz, C-4], 120.03 [d, $^2J(PCC)$ = 5.2 Hz, C-

6], 119.14 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.9$ Hz, C-3], 113.08 [d, $^1J(\text{PC}) = 44.8$ Hz, C-1], 101.23 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 28.67 [d, $^1J(\text{PC}) = 30.0$ Hz, PCH₂], 13.71 [d, $^2J(\text{PCC}) = 2.1$ Hz, CH₂(CN)], 9.64 ppm [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₂Cl₂, 121.5 MHz, -95°C): $\delta = 58.44$ ppm (s), 49.94 ppm (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz, +40°C): $\delta = 53.13$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{OH}) = 3700 - 3200$ (s, br), $\nu(\text{CO}) = 2039$ (vs), 1986 (vs) cm⁻¹.



14. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3][(CH_2)_2(2-py)]\}\}BF_4$ (**14b**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 8.41$ (s, br, 1 H, HO), 7.83 - 6.43 (m, 12 H, H₅C₆, H₃C₆, 2-py-H), 6.96 (s, br, 1 H, HO), 2.91 - 2.40 [m, 4 H, (CH₂)₂], 1.67 ppm [s, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 214.87$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 22.8$ Hz, CO], 213.96 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.1$ Hz, CO], 159.99 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 15.2$ Hz, C-8], 152.93 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.1$ Hz, C-2], 151.02 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.0$ Hz, C-5], 149.34 (s, C-12), 138.60 (s, C-10), 133.69 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.0$ Hz, *o*-C], 132.64 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C], 130.00 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.4$ Hz, *m*-C], 129.57 [d, $^1J(\text{PC}) = 46.6$ Hz, *i*-C], 124.16 (s, C-9), 123.08 (s, C-11), 121.78 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.1$ Hz, C-4], 119.93 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.5$ Hz, C-6], 118.68 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.6$ Hz, C-3], 114.78 [d, $^1J(\text{PC}) = 44.8$ Hz, C-1], 100.73 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 32.69 [s, CH₂(2-py)], 31.71 [d, $^1J(\text{PC}) = 29.7$ Hz, PCH₂], 9.48 ppm [d, $^3J(\text{PFeCC}) = 1.4$ Hz, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 52.42$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{OH}) = 3500 - 3200$ (w, br), $\nu(\text{CO}) = 2035$ (vs), 1985 (vs) cm⁻¹.

15. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3][N(H)N=C(H)CO_2Et]\}\}BF_4$ (**14c**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 8.30 - 6.58$ (m, 12 H, HO, H-Ar, H₅C₆, HC=, HN), 4.19 [q, $^3J(\text{HCCH}) = 7.0$ Hz, 2 H, OCH₂], 1.71 [s, (H₃C)₅C₅], 1.24 ppm [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.0$ Hz, 3 H, CH₃].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 214.08$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 25.5$ Hz, CO], 213.27 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 24.8$ Hz, CO], 163.69 (s, C=O), 151.91 [d, $^2J(\text{PCC}) = 6.2$ Hz, C-2],

151.38 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.0$ Hz, C-5], 136.55 [d, $^3J(\text{PNNC}) = 15.8$ Hz, =CH], 135.71 [d, $^1J(\text{PC}) = 57.2$ Hz, *i*-C], 132.73 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C], 131.62 [d, $^2J(\text{PCC}) = 11.4$ Hz, *o*-C], 129.87 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.7$ Hz, *m*-C], 122.36 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.1$ Hz, C-4], 119.32 [d, $^2J(\text{PCC}) = 5.5$ Hz, C-6], 116.77 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.4$ Hz, C-3], 116.35 [d, $^1J(\text{PC}) = 52.0$ Hz, C-1], 101.35 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 61.87 (s, OCH_2), 14.43 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2$), 9.49 ppm [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = 108.77$ ppm (s).

IR (CH_3CN): $\nu(\text{OH}) = 3700\text{-}3500$; $\nu(\text{CO}) = 2041$ (vs), 1995 (vs); $\nu(\text{C=O}) = 1734$ (s) cm^{-1} .

16. $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{P(\text{Ph})\{2,5\text{-}[\text{OC}(\text{O})\text{NH}Et]_2\text{C}_6\text{H}_3\}[\text{C}(\text{O})\text{NH}Et]\}\}BF_4$ (**16**, **16'**)

Rotationsisomerenverhältnis: 90:10*

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 7.68\text{ - }7.01$ (m, 9 H, H_5C_6 , *Ar*-H, HN), 6.11 [t, $^3J(\text{HCNH}) = 5.9$ Hz, 1 H, HN], 5.66 [t, $^3J(\text{HCNH}) = 5.9$ Hz, 1 H, HN], 3.33 - 3.03 (m, 6 H, H_2C), 1.69 [s, br, 15 H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$](**16**), 1.66 [s, br, 15 H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$](**16'**), 1.10 [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.1$ Hz, 3 H, H_3C], 1.02 [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.3$ Hz, 3 H, H_3C], 0.98 ppm [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.1$ Hz, 3 H, H_3C].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 213.20$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 22.7$ Hz, CO], 212.89 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.7$ Hz, CO], 169.48 [d, $^1J(\text{PC}) = 63.8$ Hz, $\text{PC}(\text{=O})$], 154.97 [s, $\text{OC}(\text{=O})$], 153.42 [s, $\text{OC}(\text{=O})$], 151.25 [d, $^2J(\text{PCC}) = 2.4$ Hz, C-2], 149.07 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 12.1$ Hz, C-5], 134.96 [d, $^2J(\text{PCC}) = 11.0$ Hz, *o*-C](**16'**), 134.46 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.6$ Hz, *o*-C](**16**), 133.60 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.7$ Hz, *p*-C], 130.58 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.7$ Hz, *m*-C](**16**), 130.53 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.6$ Hz, *m*-C](**16'**), 129.29 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.7$ Hz, C-6], 128.62 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, C-4], 127.03 [d, $^1J(\text{PC}) = 42.4$ Hz, *i*-C], 126.37 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 5.2$ Hz, C-3], 119.66 [d, $^1J(\text{PC}) = 33.8$ Hz, C-1], 101.38 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$](**16**), 101.19 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$](**16'**), 36.91 [s, CH_2N], 36.74 [s, CH_2N], 36.65 [d, $^3J(\text{PCNC}) = 2.4$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{P}$], 15.12 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2$), 14.97 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2$), 14.25 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2$), 9.60 [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$](**16**), 9.55 ppm [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$](**16'**).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = 64.39$ (s)(**16'**), 62.58 (s)(**16**) ppm (s).

IR (CH_3CN): $\nu(\text{NH}) = 3480\text{ - }3250$ (br.); $\nu(\text{CO}) = 2042$ (vs), 1998 (vs); $\nu(\text{C=O})_{\text{Urethan}} = 1747$ (vs); $\nu(\text{C=O})_{\text{Amid}} 1653$ (s) cm^{-1} .

* Vom Nebendiastereomer sind nur die im Klammern angegebenen Signale detektierbar

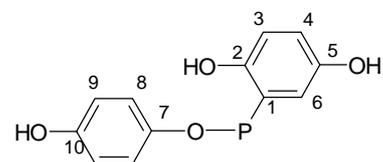
17. $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]\}\}BF_4 \cdot 1.5 MeCN$ (**17**)

1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 7.70 - 7.49$ (m, 5 H, H_5C_6), $7.42 - 7.35$ (m, 2 H, HO), $6.95 - 6.74$ (m, 6 H, $2 \times H_3C_6$), $6.16 - 6.12$ (m, 2 H, HO), 5.14 [d, $^3J(PFeCH) = 1.2$ Hz, 5 H, H_5C_5], 1.95 ppm (s, 4.5 H, CH_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 211.90$ [d, $^2J(PFeC) = 26.9$ Hz, CO], 151.85 [d, $^2J(PCC) = 5.5$ Hz, C-2], 151.29 [d, $^3J(PCCC) = 11.4$ Hz, C-5], 134.72 [d, $^2J(PCC) = 11.4$ Hz, o -C], 132.83 [d, $^4J(PCCCC) = 2.7$ Hz, p -C], 131.39 [d, $^1J(PC) = 51.3$ Hz, i -C], 130.18 [d, $^3J(PCCC) = 11.1$ Hz, m -C], 121.66 [d, $^4J(PCCCC) = 2.4$ Hz, C-4], 119.64 [d, $^2J(PCC) = 4.8$ Hz, C-6], 118.60 [d, $^3J(PCCC) = 7.2$ Hz, C-3], 117.78 [d, $^1J(PC) = 56.6$ Hz, C-1], 88.98 [d, $^2J(PFeC) = 0.7$ Hz, C_5H_5], 1.75 ppm (s, CH_3).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = 46.28$ ppm (s).

IR (CH_3CN): $\nu(OH) = 3550 - 3150$ (s, br); $\nu(CO) = 2059$ (vs), 2017 (vs) cm^{-1} .



18. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3](OC_6H_4OH)\}\}BF_4 \cdot Et_2O$ (**18**)

1H -NMR (D_6 -Aceton, 300.4 MHz): $\delta = 9.08$ (s, 1 H, OH), 8.35 (s, 1 H, OH), 8.31 (s, 1 H, OH), $8.00 - 6.80$ (m, 8 H, Ar -H), 6.67 (s, 4 H, OC_6H_4OH), 3.39 [q, $^3J(HCCH) = 6.9$ Hz, 6 H, OCH_2], 1.78 [s, 15 H, $(H_3C)_5C_5$], 1.09 ppm [t, $^3J(HCCH) = 6.9$ Hz, 9 H, CH_3].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (D_6 -Aceton, 75.45 MHz): $\delta = 214.73$ [d, $^2J(PFeC) = 25.5$ Hz, CO], 212.88 [d, $^2J(PFeC) = 24.1$ Hz, CO], 155.07 [d, $^5J(POCCCC) = 1.1$ Hz, C-10], 151.70 [d, $^2J(PCC) = 3.8$ Hz, C-2], 151.69 [d, $^3J(PCCC) = 15.5$ Hz, C-5], 145.57 [d, $^2J(POC) = 10.7$ Hz, C-7], 135.53 [d, $^1J(PC) = 49.6$ Hz, i -C], 133.38 [d, $^4J(PCCCC) = 2.4$ Hz, p -C], 132.37 [d, $^2J(PCC) = 12.1$ Hz, o -C], 129.73 [d, $^3J(PCCC) = 10.6$ Hz, m -C], 122.46 [d, $^4J(PCCCC) = 2.0$ Hz, C-4], 122.26 [d, $^3J(POCC) = 4.8$ Hz, C-8], 118.63 [d, $^2J(PCC) = 7.5$ Hz, C-6], 118.62 [d, $^3J(PCCC) = 4.8$ Hz, C-3], 118.27 [d, $^1J(PC) = 54.8$ Hz, C-1], 116.76 (s, C-9), 101.46 [s, $C_5(CH_3)_5$], 66.00 (s, OCH_2), 15.51 (s, CH_2CH_3),

9.27 ppm [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_6 -Aceton, 121.5 MHz): $\delta = 160.59$ ppm (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{OH}) = 3550 - 3150$ (s, br), $\nu(\text{CO}) = 2040$ (vs), 1992 (vs) cm^{-1} .

19. $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{P(\text{Ph})[(\text{CH}_2)_2\text{CN}][\text{C}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{H})_2\text{CO}_2\text{Me}]\}\}BF_4$ (**19a**, **19a'**)

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Methoxy-Signale): 56:44.

19a: $\delta = 7.80 - 7.47$ (m, 5 H, H_5C_6), 3.75 (s, 3 H, H_3CO), 3.51 (s, 3 H, H_3CO), 3.64 - 3.30 (m, 1 H, HC), 3.07 - 2.16 [m, 6 H, $3(\text{CH}_2)$], 1.62 ppm [s, br, 15 H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$].

19a': $\delta = 7.80 - 7.47$ (m, 5 H, H_5C_6), 3.68 (s, 3 H, H_3CO), 3.55 (s, 3 H, H_3CO), 3.64 - 3.30 (m, 1 H, HC), 3.07 - 2.16 [m, 6 H, $3(\text{CH}_2)$], 1.64 ppm [s, br, 15 H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz)*: **19a**: $\delta = 211.94$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.0$ Hz, CO], 211.46 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 22.1$ Hz, CO], 170.08 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 12.4$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 169.36 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$), 132.27 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.8$ Hz, p -C], 131.28 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.3$ Hz, o -C], 129.57 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.3$ Hz, m -C], 126.03 [d, $^1J(\text{PC}) = 44.4$ Hz, i -C], 100.57 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 52.91 (s, OCH₃), 51.71 (s, OCH₃), 45.33 [d, $^1J(\text{PC}) = 18.9$ Hz, CH], 32.05 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.5$ Hz, CH_2], 20.09 [d, $^1J(\text{PC}) = 23.8$ Hz, PCH₂], 12.61 [d, $^2J(\text{PCC}) = 6.9$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$], 8.29 ppm [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$]. - **19a'**: $\delta = 212.44$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.7$ Hz, CO], 210.95 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 22.4$ Hz, CO], 170.14 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 13.1$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 169.81 [d, $^2J(\text{PCC}) = 1.0$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 132.51 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.7$ Hz, p -C], 131.15 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.7$ Hz, o -C], 129.04 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.3$ Hz, m -C], 124.70 [d, $^1J(\text{PC}) = 42.1$ Hz, i -C],], 100.52 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 52.53 (s, OCH₃), 51.68 (s, OCH₃), 41.48 [d, $^1J(\text{PC}) = 18.6$ Hz, CH],], 32.41 [d, $^2J(\text{PCC}) = 2.4$ Hz, CH_2], 20.43 [d, $^1J(\text{PC}) = 28.0$ Hz, PCH₂],], 12.69 [d, $^2J(\text{PCC}) = 5.2$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$], 7.89 ppm [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): **19a**: $\delta = 62.63$ ppm (s). - **19a'**: $\delta = 63.94$ ppm (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 2036$ (vs), 1991 (vs); $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1738$ cm^{-1} .

* Die Resonanz der CN-Gruppe wird vom Lösungsmittelsignal überlagert

20. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)[(CH_2)_2py][C(H)(CO_2MeC(H)_2CO_2Me)]\}BF_4$ (**19b**, **19b'**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Methoxy-Signale): 55:45.

19b: $\delta = 8.58$ [d, $^3J(\text{HCCH}) = 4.4$ Hz, 1 H, H-6], 7.75 [t, $^3J(\text{HCCH}) = 8.1$ Hz, 1 H, H-4], 7.70 – 7.50 (m, 5 H, H₅C₆), 7.37 [d, $^3J(\text{HCCH}) = 8.1$ Hz, 1 H, H-3], 7.27 [dd, $^3J(\text{HCCH}) = 8.1$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 4.4$ Hz, 1 H, H-5], 3.77 (s, 3 H, H₃CO), 3.53 (s, 3 H, H₃CO), 3.80 – 3.32 (m, 1 H, HC), 3.17 – 2.97 (m, 2 H, PCH₂), 2.61 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 17.2$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 5.9$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 2.9$ Hz, 1 H, H₂C(CO₂Me)], 2.22 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 17.2$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 12.0$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 5.3$ Hz, 1 H, H₂C(CO₂Me)], 1.66 ppm [s, (H₃C)₅C₅]. - **19b'**: $\delta = 8.53$ [d, $^3J(\text{HCCH}) = 4.2$ Hz, 1 H, H-6], 7.75 [t, $^3J(\text{HCCH}) = 8.6$ Hz, 1 H, H-4], 7.50 – 7.70 (m, 5 H, H₅C₅), 7.39 [d, $^3J(\text{HCCH}) = 8.6$ Hz, 1 H, H-3], 7.26 [dd, $^3J(\text{HCCH}) = 8.6$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 4.2$ Hz, 1 H, H-5], 3.69 (s, 3 H, H₃CO), 3.54 (s, 3 H, H₃CO), 3.80 – 3.32 (m, 1 H, HC), 3.17 – 2.97 (m, 2 H, PCH₂), 2.97 – 2.80 [m, 1 H, H₂C(CO₂Me)], 2.14 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 17.0$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 6.8$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 2.6$ Hz, 1 H, H₂C(CO₂Me)], 1.67 ppm [s, (H₃C)₅C₅].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): **19b**: $\delta = 213.93$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.7$ Hz, CO], 213.48 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 22.8$ Hz, CO], 171.63 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 12.4$ Hz, CO₂Me], 171.09 (s, CO₂Me), 160.06 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 16.9$ Hz, C-2], 150.45 (s, C-6), 137.94 (s, C-4), 133.16 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C], 132.51 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.9$ Hz, *o*-C], 130.76 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.0$ Hz, *m*-C], 128.82 [d, $^1J(\text{PC}) = 42.4$ Hz, *i*-C], 124.16 (s, C-3), 123.11 (s, C-5), 101.51 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7$ Hz, C₅(CH₃)₅], 53.92 (s, OCH₃), 52.92 (s, OCH₃), 46.51 [d, $^1J(\text{PC}) = 18.6$ Hz, CH], 33.18 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.1$ Hz, CH₂], 32.36 [d, $^2J(\text{PCC}) = 2.7$ Hz, CH₂], 24.35 [d, $^1J(\text{PC}) = 23.1$ Hz, CH₂P], 9.59 ppm [s, (CH₃)₅C₅]. - **19b'**: $\delta = 214.35$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.0$ Hz, CO], 213.06 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.5$ Hz, CO], 171.57 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 12.8$ Hz, CO₂Me], 170.98 [d, $^2J(\text{PCC}) = 1.1$ Hz, CO₂Me], 159.45 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 13.8$ Hz, C-2], 150.35 (s, C-6), 137.97 (s, C-4), 133.36 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C], 133.35 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.3$ Hz, *o*-C], 130.21 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.0$ Hz, *m*-C], 127.43 [d, $^1J(\text{PC}) = 40.3$ Hz, *i*-C], 124.36 (s, C-3), 123.16 (s, C-5), 101.52 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7$ Hz, C₅(CH₃)₅], 53.64 (s, OCH₃), 52.87 (s, OCH₃), 43.05 [d, $^1J(\text{PC}) = 18.9$ Hz, CH], 33.68 [d, $^2J(\text{PCC}) = 2.4$ Hz, CH₂], 31.84 [d, $^2J(\text{PCC}) = 2.4$ Hz, CH₂], 23.61 [d, $^1J(\text{PC}) = 25.8$ Hz, CH₂P], 9.61 ppm [s, (CH₃)₅C₅].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **19b**: $\delta = 63.20$ ppm (s). - **19b'**: $\delta = 63.39$ ppm

(s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{CO}) = 2035$ (vs), 1990 (vs); $\nu(\text{C=O}) = 1739$ (s), 1734 (s) cm⁻¹.

21. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)[N(H)N=C(H)CO_2Et][C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ (**19c**, **19c'**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der C₅Me₅-Signale): 54:46.*

19c, **19c'**: $\delta = 8.60$ [d, ²J(PNH) = 7.3 Hz, 1 H, HN] (**19c'**), 8.47 [d, ²J(PNH) = 9.0 Hz, 1 H, HN (**19c**)], $7.66 - 7.50$ (m, 6 H, H₅C₆, HC=N), 4.25 [q, ³J(HCCH) = 7.1 Hz, 2 H, H₂CCH₃] (**19c'**), 4.23 [q, ³J(HCCH) = 7.1 Hz, 2 H, H₂CCH₃] (**19c**), 3.64 [s, 3 H, H₃CO] (**19c'**), $3.63 - 3.42$ [m, 1 H, HC], 3.56 [s, 3 H, H₃CO] (**19c**), 3.50 [s, 3 H, H₃CO] (**19c'**), 3.43 [s, 3 H, H₃CO] (**19c**), 3.13 (s, br, 1 H, H₂C), 2.90 [ddd, ²J(HCH) = 17.2 Hz, ³J(HCCH) = 12.1 Hz, ³J(PCCH) = 5.1 Hz, 1 H, H₂C], 2.67 [ddd, ²J(HCH) = 17.2 Hz, ³J(HCCH) = 7.2 Hz, ³J(PCCH) = 3.5 Hz, 1 H, H₂C], 2.52 [ddd, ²J(HCH) = 17.2 Hz, ³J(HCCH) = 11.2 Hz, ³J(PCCH) = 6.1 Hz, 1 H, H₂C], 1.60 [d, ⁴J(PFeCCH) = 0.9 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅] (**19c**), 1.57 [d, ⁴J(PFeCCH) = 0.7 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅] (**19c'**), 1.30 [t, ³J(HCCH) = 7.1 Hz, 3 H, H₃CCH₂], 1.27 ppm [t, ³J(HCCH) = 7.1 Hz, 3 H, H₃CCH₂].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): **19c**, **19c'**: $\delta = 213.01$ [d, ²J(PFeC) = 21.1 Hz, CO], 212.49 [d, ²J(PFeC) = 22.4 Hz, CO], 212.41 [d, ²J(PFeC) = 25.5 Hz, CO], 212.40 [d, ²J(PFeC) = 24.7 Hz, CO], 171.55 [d, ³J(PCCC) = 9.6 Hz, CO₂Me], 171.38 [d, ³J(PCCC) = 12.1 Hz, CO₂Me], 170.16 [d, ²J(PCC) = 0.7 Hz, CO₂Me], 169.68 (s, CO₂Me), 163.68 (s, CO₂Me), 163.45 (s, CO₂Me), 138.81 [d, ³J(PNNC) = 16.1 Hz, CH=N] (**19c**), 137.79 [d, ³J(PNNC) = 16.9 Hz, CH=N] (**19c'**), 133.65 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.7 Hz, *p*-C], 133.48 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.8 Hz, *p*-C], 131.79 [d, ²J(PCC) = 11.4 Hz, *o*-C], 131.26 [d, ²J(PCC) = 11.0 Hz, *o*-C], 130.81 [d, ³J(PCCC) = 10.7 Hz, *o*-C], 130.22 [d, ³J(PCCC) = 11.0 Hz, *o*-C], 127.89 [d, ¹J(PC) = 55.8 Hz, *i*-C], 127.49 [d, ¹J(PC) = 52.4 Hz, *i*-C], 101.98 [s, C₅(CH₃)₅] (**19c**), 101.68 [s, C₅(CH₃)₅] (**19c'**), 61.95 [s, OCH₂] (**19c**), 61.88 [s, OCH₂] (**19c'**), 53.47 [s, OCH₃] (**19c'**), 53.32 [s, OCH₃] (**19c**), 52.81 [s, OCH₃] (**19c**), 52.67 [s, OCH₃] (**19c'**), 51.13 [d, ¹J(PC) = 15.5 Hz, CH] (**19c'**), 50.61 [d, ¹J(PC) = 16.1 Hz, CH] (**19c**), 33.11 [d, ²J(PCC) = 3.4 Hz, CH₂], 32.94 (s, CH₂), 14.34 [s, CH₃CH₂] (**19c**), 14.33 [s, CH₃CH₂] (**19c'**), 9.33 [s, (CH₃)₅C₅] (**19c**), 9.24

ppm [s, (C_H)₅C₅] (**19c'**).

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **19c**: δ = 117.76 ppm (s). - **19c'**: δ = 117.12 ppm (s).

IR (CH₂Cl₂): ν(CO) = 2046 (vs), 1996 (vs); ν(C=O) = 1737 (vs) cm⁻¹.

* Aufgrund des nahezu identischen Diastereomerenverhältnisses sind nicht alle Signale zweifelsfrei zuordenbar, sodaß nur die in Klammern stehenden Zuordnungen getroffen werden konnten.

22. {C₅Me₅(OC)₂Fe{P(2-py)[C(H)(CO₂Me)C(H)₂CO₂Me][C(O)N(H)Et]}BF₄ (**19d/19d'**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Methoxygruppen): 83:17.

19d: δ = 10.41 (s, br, 1 H, HN), 8.86 - 7.62 (m, 4 H, H₄C₅N), 3.68 (s, 3 H, H₃CO), 3.55 (s, 3 H, H₃CO), 3.60 - 3.46 (m, 1 H, HC), 3.49 [q, ³J(HCCH) = 7.3 Hz, 2 H, H₂CN], 2.62 [ddd, ²J(HCH) = 17.1 Hz, ³J(HCCH) = 6.6 Hz, ³J(PCCH) = 3.1 Hz, 1 H, H₂C-CH], 2.45 [ddd, ²J(HCH) = 17.1 Hz, ³J(HCCH) = 11.9 Hz, ³J(PCCH) = 4.9 Hz, 1 H, H₂C-CH], 1.64 [d, ⁴J(PFeCCH) = 1.1 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅], 1.28 ppm [t, ³J(HCCH) = 7.3 Hz, 3 H, H₃C-CH₂]. - **19d'**: δ = 9.91 (s, br, 1 H, HN), 8.86 - 7.62 (m, 4 H, H₄C₅N), 3.62 (s, 3 H, H₃CO), 3.55 (s, 3 H, H₃CO), 3.60 - 3.46 (m, 1 H, HC), 3.49 [q, ³J(HCCH) = 7.1 Hz, 2 H, H₂CN], 2.88 [ddd, ²J(HCH) = 17.0 Hz, ³J(HCCH) = 12.0 Hz, ³J(PCCH) = 5.0 Hz, 1 H, H₂C-CH], 2.46 - 2.37 (m, 1 H, H₂C-CH), 1.63 [d, ⁴J(PFeCCH) = 0.9 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅], 1.27 ppm [t, ³J(HCCH) = 7.1 Hz, 3 H, H₃C-CH₂].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): **19d**: δ = 212.87 [d, ²J(PFeC) = 18.6 Hz, CO], 211.32 [d, ²J(PFeC) = 22.4 Hz, CO], 171.10 [d, ²J(PCC) = 13.1 Hz, CO₂Me], 170.09 (s, CO₂Me), 166.66 [d, ¹J(PC) = 51.0 Hz, PC(O)N], 151.82 [d, ¹J(PC) = 44.4 Hz, C-2], 150.39 [d, ³J(PCNC) = 11.8 Hz, C-6], 139.47 [d, ³J(PCCC) = 8.2 Hz, C-4], 131.56 [d, ²J(PCC) = 23.8 Hz, C-3], 127.79 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.8 Hz, C-5], 101.37 [d, ²J(PFeC) = 0.7 Hz, C₅(CH₃)₅], 53.78 (s, OCH₃), 52.85 (s, OCH₃), 43.91 [d, ¹J(PC) = 20.4 Hz, CH], 36.55 [d, ²J(PCC) = 2.0 Hz, CH₂-CH], 34.75 [d, ³J(PCNC) = 2.8 Hz, CH₂N], 14.56 [s, H₃C-CH₂], 9.30 ppm [s, (C_H)₅C₅]. - **19d'**: δ = 212.44 [d, ²J(PFeC) = 20.7 Hz, CO], 211.81 [d, ²J(PFeC) = 21.4 Hz, CO], 171.29 [d, ²J(PCC) = 14.9 Hz,

CO₂Me], 169.30 [d, ³J(PCCC) = 2.1 Hz, CO₂Me], 166.36 [d, ¹J(PC) = 51.0 Hz, PC(O)N], 152.68 [d, ¹J(PC) = 47.9 Hz, C-2], 150.79 [d, ³J(PCNC) = 12.8 Hz, C-6], 139.71 [d, ³J(PCCC) = 8.3 Hz, C-4], 130.77 [d, ²J(PCC) = 22.4 Hz, C-3], 127.60 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.4 Hz, C-5], 101.29 [d, ²J(PFeC) = 0.8 Hz, C₅(CH₃)₅], 53.63 (s, OCH₃), 52.83 (s, OCH₃), 43.64 [d, ¹J(PC) = 18.6 Hz, CH], 36.34 [d, ²J(PCC) = 2.1 Hz, CH₂-CH], 33.75 [d, ³J(PCNC) = 1.1 Hz, CH₂N], 14.67 (s, H₃C-CH₂), 9.31 ppm [s, (CH₃)₅C₅].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **19d**: δ = 57.21 ppm (s). - **19d'**: δ = 60.26 ppm (s).

IR (CH₃CN): ν(CO) = 2022 (vs), 1989 (vs), ν(C=O) = 1734 (s), 1660 (s) cm⁻¹.

23. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{\overline{P(Ph)\{C(H)[C(H)_2(CO_2Me)]C(O)N(Et)C(O)\}}\}BF_4$ (**20a/20a'**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Methylgruppen des C₅Me₅-Liganden): 83:17.

20a: δ = 7.75 - 7.44 (m, 5 H, H₅C₆), 3.83 [q, ³J(HCCH) = 7.1 Hz, 2 H, H₂CN], 3.67 [ddd, ³J(HCCH) = 9.4 Hz, ³J(HCCH) = 3.7 Hz, ²J(PCH) = 1.0 Hz, 1 H, HC], 3.33 (s, 3 H, H₃CO), 2.90 [ddd, ³J(PCCH) = 18.2 Hz, ²J(HCH) = 18.1 Hz, ³J(HCCH) = 3.7 Hz, 1 H, H₂C], 2.59 [ddd, ²J(HCH) = 18.1 Hz, ³J(PCCH) = 15.3 Hz, ³J(HCCH) = 9.4 Hz, 1 H, H₂C], 1.78 [d, ⁴J(PFeCCH) = 1.1 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅], 1.20 ppm [t, ³J(HCCH) = 7.1 Hz, 3 H, H₃C-CH₂]. - **20a'**: δ = 7.75 - 7.44 (m, 5 H, H₅C₆), 4.18 [ddd, ²J(PCH) = 14.3 Hz, ³J(HCCH) = 9.1 Hz, ³J(HCCH) = 5.2 Hz, 1 H, HC], 3.91 - 3.71 [m, 2 H, H₂CN], 3.60 (s, 3 H, H₃CO), 2.76 [ddd, ²J(HCH) = 9.1 Hz, ³J(HCCH) = 9.1 Hz, ³J(PCCH) = 2.6 Hz, 1 H, H₂C], 2.23 - 2.13 (m, 1 H, H₂C), 1.75 [d, ⁴J(PFeCCH) = 1.1 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅], 1.19 ppm [t, ³J(HCCH) = 7.3 Hz, 3 H, H₃C-CH₂].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): **20a**: δ = 211.05 [d, ²J(PFeC) = 19.7 Hz, CO], 210.62 [d, ²J(PFeC) = 21.7 Hz, CO], 175.80 [d, ¹J(PC) = 50.3 Hz, PC(O)N], 172.12 [d, ³J(PCCC) = 3.1 Hz, CO₂Me], 171.22 [d, ³J(PCCC) = 2.1 Hz, H₂CN], 134.82 [d, ³J(PCCC) = 11.0 Hz, *m*-C], 134.61 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.8 Hz, *p*-C], 130.54 [d, ²J(PCC) = 10.6 Hz, *o*-C], 120.82 [d, ¹J(PC) = 40.7 Hz, *i*-C], 102.30 [d, ²J(PFeC) = 0.7 Hz, C₅(CH₃)₅], 52.91 (s, OCH₃), 43.98 [d, ¹J(PC) = 21.7 Hz, CH], 37.52 [d, ³J(PCNC) = 1.1 Hz, CH₂N], 33.88 [d, ²J(PCC) = 4.5 Hz, CH₂-CH], 13.14 [s, CH₃CH₂], 9.60 ppm

[s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$]. - **20a'**: $\delta = 211.74$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 20.4$ Hz, CO], 210.91 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 19.6$ Hz, CO], 176.50 [d, $^1J(\text{PC}) = 51.7$ Hz, $\text{P}\underline{\text{C}}(\text{O})\text{N}$], 171.54 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 4.8$ Hz, $\text{C}\underline{\text{O}}_2\text{Me}$], 171.22 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 2.1$ Hz, CH_2N], 133.88 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.8$ Hz, *m*-C], 134.35 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 3.1$ Hz, *p*-C], 130.40 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.3$ Hz, *o*-C], 125.53 [d, $^1J(\text{PC}) = 43.4$ Hz, *i*-C], 102.78 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7$ Hz, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 53.09 (s, OCH₃), 45.89 [d, $^1J(\text{PC}) = 22.7$ Hz, CH], 37.60 [d, $^3J(\text{PCNC}) = 1.1$ Hz, CH_2N], 31.70 [d, $^2J(\text{PCC}) = 2.4$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}$], 13.38 [s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2$], 9.57 ppm [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **20a**: $\delta = 50.26$ ppm (s). - **20a'**: $\delta = 58.65$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{CO}) = 2036$ (vs), 1997 (s), $\nu(\text{C=O}) = 1750$ (m), 1740 (s), 1681 (s) cm⁻¹.

24. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{\overline{P(Ph)\{C(H)[C(H)_2(CO_2Me)]C(O)N(Ph)C(O)\}}\}BF_4$ (**20b/20b'**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Methylgruppen des C₅Me₅-Liganden): 83:17.

20b: $\delta = 7.68 - 7.34$ (m, 10 H, H₅C₆), 3.89 [ddd, $^3J(\text{HCCH}) = 7.9$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 4.3$ Hz, $^2J(\text{PCH}) = 0.9$ Hz, 1 H, HC], 3.35 (s, 3 H, H₃CO), 2.93 [dd, $^3J(\text{PCCH}) = 15.6$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 4.3$ Hz, 1 H, H₂C], 2.90 [dd, $^3J(\text{PCCH}) = 17.3$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 7.9$ Hz, 1 H, H₂C], 1.79 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.1$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅]. - **20b'**: $\delta = 7.68 - 7.34$ (m, 10 H, H₅C₆), 3.68 - 3.58 (m, 1 H, HC), 3.77 (s, 3 H, H₃CO), 2.49 - 2.79 (m, 2 H, H₂C), 1.76 ppm [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.1$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR* (CD₃CN, 75.45 MHz): **20b**: $\delta = 211.29$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 19.2$ Hz, CO], 210.75 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.4$ Hz, CO], 176.03 [d, $^1J(\text{PC}) = 50.3$ Hz, $\text{P}\underline{\text{C}}(\text{O})\text{N}$], 172.17 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 3.8$ Hz, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}(\text{O})\text{N}$], 171.58 [d, $^2J(\text{PCC}) = 2.1$ Hz, $\text{C}\underline{\text{O}}_2\text{Me}$], 134.97 [d, $^2J(\text{PCC}) = 11.0$ Hz, *o*-C], 134.87 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.7$ Hz, *p*-C], 131.05 (s, C-1), 130.79 (s, C-3), 130.78 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.0$ Hz, *m*-C], 129.76 (s, C-4), 128.56 (s, C-2), 120.62 [d, $^1J(\text{PC}) = 40.4$ Hz, *i*-C], 103.07 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.8$ Hz, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$ (**20b'**)], 102.62 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 0.7$ Hz, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 53.30 (s, OCH₃)(**20b'**), 53.17 (s, OCH₃), 46.12 [d, $^1J(\text{PC}) = 22.1$ Hz, CH](**20b'**), 44.36 [d, $^1J(\text{PC}) = 21.4$ Hz, CH], 34.14 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.5$ Hz, CH₂], 31.91 [d, $^2J(\text{PCC}) = 2.7$ Hz, CH₂](**20b'**), 9.73 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 9.71 ppm [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): **20b**: $\delta = 51.12$ ppm (s). - **20b'**: $\delta = 83.48$ ppm (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 2041$ (vs), 1997 (vs); $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1733$ (s), 1696 (vs) cm^{-1} .

* Einige ^{13}C -NMR-Daten bestimmter Gruppen des Nebendiastereomers **20b'** konnten aufgrund der geringen Konzentration des Isomers nicht exakt ermittelt werden. Eindeutig identifizierbare Signale sind in Klammern dem Nebendiastereomer zugeordnet.

25. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)\{C(H)[C(H)_2(CO_2Me)]C(O)N(Et)C(S)\}\}\}BF_4$ (**20c/20c'**)

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Methylgruppen des C_5Me_5 -Liganden): 86:14.

20c: $\delta = 7.77 - 7.44$ (m, 5 H, H_5C_6), 4.25 [q, $^3J(\text{HCCH}) = 7.1$ Hz, 2 H, $H_2\text{CN}$], 3.75 - 3.67 (m, 1 H, HC), 3.45 (s, 3 H, $H_3\text{CO}$), 2.93 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 18.0$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 14.5$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 5.1$ Hz, 1 H, $H_2\text{C}$], 2.53 [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 18.0$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 12.4$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 8.1$ Hz, 1 H, $H_2\text{C}$], 1.84 [d, $^4J(\text{PFeCCH}) = 0.7$ Hz, 15 H, $(H_3C)_5C_5$], 1.31 ppm [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.1$ Hz, 3 H, H_3C-CH_2]. - **20c'**: $\delta = 7.77 - 7.44$ (m, 5 H, H_5C_6), 4.24 [q, $^3J(\text{HCCH}) = 7.0$ Hz, 2 H, $H_2\text{CN}$], 3.63 (s, 3 H, $H_3\text{CO}$), 3.64 - 3.52 (m, 1 H, HC), 2.81 - 2.62 (m, 1 H, $H_2\text{C}$), 2.38 - 2.21 (m, 1 H, $H_2\text{C}$), 1.76 [s, 15 H, $(H_3C)_5C_5$], 1.31 ppm [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.1$ Hz, 3 H, H_3C-CH_2].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): **20c**: $\delta = 212.36$ [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.7$ Hz, CO], 211.16 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 22.1$ Hz, CO], 206.46 [d, $^1J(\text{PC}) = 28.3$ Hz, $C(S)$], 174.92 [d, $^2J(\text{PCC}) = 1.4$ Hz, CH_2N], 171.43 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 3.8$ Hz, CO_2Me], 134.34 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.7$ Hz, $p-C$], 133.85 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.7$ Hz, $o-C$], 133.09 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.7$ Hz, $o-C$](**20c'**), 130.68 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.0$ Hz, $m-C$], 130.47 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.1$ Hz, $m-C$](**20c'**), 125.16 [d, $^1J(\text{PC}) = 42.4$ Hz, $i-C$], 102.48 [s, $C_5(CH_3)_5$](**20c'**), 102.16 [s, $C_5(CH_3)_5$], 53.25 (s, OCH_3)(**20c'**), 53.11 (s, OCH_3), 42.12 [d, $^1J(\text{PC}) = 16.5$ Hz, CH], 37.52 (s, CH_2N), 33.17 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.1$ Hz, CH_2-CH], 11.74 (s, CH_3CH_2), 10.00 [s, $(CH_3)_5C_5$], 9.65 ppm [s, $(CH_3)_5C_5$].

IR (CH_3CN): $\nu(\text{CO}) = 2046$, 2003 (vs) $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1739$ (s), 1734 (s) cm^{-1}

26. $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(2-py)[C(O)N(H)Et]_2\}BF_4$ (**22**)

1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 8.85$ [dd, $^3J(HCCH) = 4.8$ Hz, $^4J(HCCCH) = 1.7$ Hz, 1 H, H-6], 8.57 (s, br, 2 H, HN), 7.99 [tdd, $^3J(HCCH) = 7.6$ Hz, $^4J(PCCCH) = 4.1$ Hz, $^4J(HCCCH) = 1.7$ Hz, 1 H, H-4], 7.90 [dddd, $^3J(HCCH) = 7.7$ Hz, $^3J(PCCH) = 4.1$ Hz, $^4J(HCCCH) = 1.1$ Hz, $^5J(HCCCCH) = 1.0$ Hz, 1 H, H-3], 7.62 [dddd, $^3J(HCCH) = 7.6$ Hz, $^3J(HCCH) = 4.8$ Hz, $^5J(PCCCCH) = 2.8$ Hz, $^4J(HCCCH) = 1.1$ Hz, 1 H, H-5], 3.36 [q, $^3J(HCCH) = 6.9$ Hz, 4 H, H_2C], 1.74 [d, $^4J(PFeCCH) = 0.9$ Hz, 15 H, $(H_3C)_5C_5$], 1.14 ppm [t, $^3J(HCCH) = 6.9$ Hz, 6 H, H_3C-CH_2].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 210.81$ [d, $^2J(PFeC) = 19.6$ Hz, CO], 166.87 [d, $^1J(PC) = 46.9$ Hz, $P\overline{C}(O)N$], 151.03 [d, $^1J(PC) = 56.8$ Hz, C-2], 150.60 [d, $^3J(PCNC) = 15.2$ Hz, C-6], 138.31 [d, $^3J(PCCC) = 7.2$ Hz, C-4], 130.11 [d, $^2J(PCC) = 18.3$ Hz, C-3], 126.71 [d, $^4J(PCCCC) = 2.8$ Hz, C-5], 100.34 [d, $^2J(PFeC) = 0.7$ Hz, $\overline{C}_5(CH_3)_5$], 35.88 [d, $^3J(PCNC) = 2.0$ Hz, CH_2N], 13.51 (s, $H_3\overline{C}-CH_2$), 8.71 ppm [s, $(\overline{C}H_3)_5C_5$].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = 43.08$ ppm (s).

IR (CH_3CN): $\nu(CO) = 2046$ (vs), 2004 (vs), $\nu(C=O) = 1753$ (s), 1668 (s) cm^{-1} .

27. $[C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(t-Bu)[C(H)_2C(H)(CO_2Me)C(H)(CO_2Me)C(H)_2]BF_4$ (**25a-a''**)

1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Methoxy-Gruppen): 79:11:10. *

$\delta = [3.76$ (s, 6 H, H_3CO)(**25a'**)], 3.68 (s, 3 H, H_3CO), 3.67 (s, 3 H, H_3CO), [3.65 (s, 6 H, H_3CO)(**25a''**)], 3.19 - 3.13 (m, 1 H, HC), 2.88 - 2.79 (m, 1 H, HC), 2.55 - 2.39 (m, 2 H, H_2C), 2.37 - 2.25 (m, 2 H, H_2C), 1.92 [d, $^4J(PFeCCH) = 0.7$ Hz, 15 H, $(H_3C)_5C_5$], {1.83 [d, $^4J(PFeCCH) = 0.9$ Hz, 15 H, $(H_3C)_5C_5$] (**25a'**)}, {1.69 [d, $^4J(PFeCCH) = 0.7$ Hz, 15 H, $(H_3C)_5C_5$] (**25a''**)}, 1.19 [d, $^3J(PCCH) = 16.0$ Hz, 9 H, $(H_3C)_3C$], {1.22 [d, $^3J(PCCH) = 16.5$ Hz, $(H_3C)_3C$] (**25a'**)}, {1.20 ppm [d, $^3J(PCCH) = 15.5$ Hz, $(H_3C)_3C$] (**25a''**)}.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 75.45 MHz): $\delta = 213.74$ [d, $^2J(PFeC) = 21.4$ Hz, CO], 213.66 [d, $^2J(PFeC) = 21.4$ Hz, CO], 173.09 [d, $^3J(PCCC) = 11.4$ Hz, $\overline{C}O_2Me$], 172.73 [d, $^3J(PCCC) = 13.4$ Hz, $\overline{C}O_2Me$], {102.02 [s, $\overline{C}_5(CH_3)_5$] (**25a'**)}, {101.42 [s, $\overline{C}_5(CH_3)_5$] (**25a''**)}, 101.41 [s, $\overline{C}_5(CH_3)_5$], [53.23 (s, OCH_3)(**25a'**)], 53.21 (s, OCH_3), [52.98 (s,

OCH₃)(**25a''**)], [49.91 (s, CH)(**25a'**)], 49.46 [d, ²J(PCC) = 2.1 Hz, CH], 48.55 [d, ²J(PCC) = 1.7 Hz, CH], {48.25 [d, ²J(PCC) = 1.5 Hz, CH](**25a''**)}, 37.59 [d, ¹J(PC) = 18.9 Hz, C(CH₃)₃], 31.18 [d, ¹J(PC) = 26.3 Hz, CH₂], 31.07 [d, ¹J(PC) = 22.1 Hz, CH₂], {29.85 [d, ¹J(PC) = 30.0 Hz, CH₂](**25a'**)},], {29.80 [d, ¹J(PC) = 30.3 Hz, CH₂](**25a''**)}, {27.35 [d, ²J(PCC) = 4.1 Hz, (CH₃)₃C](**25a'**)}, 27.21 [d, ²J(PCC) = 4.1 Hz, (CH₃)₃C](**25a''**)}, 27.07 [d, ²J(PCC) = 3.5 Hz, (CH₃)₃C], {10.65 [s, (CH₃)₅C₅](**25a'**)}, {10.46 [s, (CH₃)₅C₅](**25a''**)}, 10.45 ppm [s, (CH₃)₅C₅].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = 77.75 (s)(**25a''**), 76.36 (s)(**25a**), 73.47 ppm (s)(**25a'**).

IR (CH₃CN): ν(CO) = 2033 (vs), 1986 (vs), ν(C=O) = 1740 (s) cm⁻¹.

* Aufgrund der geringen Intensitäten bzw. Überlagerung der Signale konnten für die Nebendiastereomere nicht alle Signale ermittelt werden; die Signale, die zweifelsfrei den Diastereomeren zugeordnet werden konnten sind in Klammern angegeben.

28. $[C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)[C(H)_2C(H)(CO_2Me)C(H)(CO_2Me)C(H)_2]BF_4$ (**25b-b''**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Methoxy-Gruppen): 84:10:6. *

δ = 7.64 - 7.55 (m, 5 H, H₅C₆), 3.66 (s, 3 H, H₃CO), [3.61 (s, 6 H, H₃CO)(**25b'**)], 3.53 (s, 3 H, H₃CO), [3.39 (s, 6 H, H₃CO)(**25b''**)], 3.24 - 2.95 (m, 2 H, HC), 2.64 - 2.18 (m, 4 H, H₂C), 1.68 [d, ⁴J(PFeCCH) = 0.9 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅], {1.67 [d, ⁴J(PFeCCH) = 0.9 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅](**25b'**)}, 1.66 ppm {[d, ⁴J(PFeCCH) = 0.9 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅](**25b''**)}. - ¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): δ = 211.95 [d, ²J(PFeC) = 22.0 Hz, CO], 211.43 [d, ²J(PFeC) = 22.0 Hz, CO], 172.55 [d, ³J(PCCCC) = 11.4 Hz, CO₂Me], 172.52 [d, ³J(PCCCC) = 9.7 Hz, CO₂Me], 132.49 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.7 Hz, *p*-C], 131.34 [d, ²J(PCC) = 9.4 Hz, *o*-C]. 130.28 [d, ³J(PCCCC) = 10.3 Hz, *m*-C], 130.24 [d, ¹J(PC) = 38.3 Hz, *i*-C], {101.00 [s, C₅(CH₃)₅](**25b'**)}, 100.98 [s, C₅(CH₃)₅], {100.87 [s, C₅(CH₃)₅](**25b''**)}, 52.87 (s, OCH₃), 52.81 (s, OCH₃), [52.70 (s, OCH₃)(**25b'**)], [52.40 (s, OCH₃)(**25b''**)], 47.64 (s, CH), 47.62 [d, ²J(PCC) = 2.0 Hz, CH], {47.25 [d, ²J(PCC) = 1.1 Hz, CH](**25b''**)}, {46.86 [d, ²J(PCC) = 0.7 Hz, CH](**25b'**)}, 33.72 [d, ¹J(PC) = 29.7 Hz, CH₂], 32.75 [d, ¹J(PC) = 29.7 Hz, CH₂], {32.51 [d, ¹J(PC) = 30.3

Hz, CH₂](**25b'**)), {32.32 [d, ¹J(PC) = 29.4 Hz, CH₂](**25b''**)}, {9.34 [s, (C̄H₃)₅C₅](**25b''**)}, 9.32 [s, (C̄H₃)₅C₅], {9.22 ppm [s, (C̄H₃)₅C₅] (**25b'**)}.

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **25b**: δ = 64.89 (s). - **25b'**: δ = 63.30 (s). - **25b''**: δ = 61.62 ppm (s).

IR (CH₃CN): ν(CO) = 2023 (vs), 1985 (vs), ν(C=O) = 1737 (s) cm⁻¹.

* Aufgrund der geringen Intensitäten bzw. Überlagerung der Signale konnten für die Nebendiastereomere nicht alle Signale ermittelt werden; die Signale, die zweifelsfrei den Diastereomeren zugeordnet werden konnten sind in Klammern angegeben.

29. {C₅H₅(OC)₂Fe{P(Mes)[C(H)₂C(H)(CO₂Me)C(H)(CO₂Me)C(H)₂]}BF₄ (**25c**, **25c'**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Methoxy-Signale): 76:24.

25c: δ = 7.01 (s, 2 H, *m*-H), 5.34 [d, ³J(PFeCH) = 1.5 Hz, 5 H, C₅H₅], 3.71 (s, 3 H, OCH₃), 3.63 (s, 3 H, OCH₃), 3.34 - 2.66 (m, 6 H, HC, H₂C), 2.43 (s, 6 H, *o*-CH₃), 2.27 ppm (s, 3 H, *p*-CH₃). - **25c'**: δ = 6.87 (s, 2 H, *m*-H), 5.26 [d, ³J(PFeCH) = 1.7 Hz, 5 H, C₅H₅], 3.65 (s, 6 H, OCH₃), 3.34 - 2.66 (m, 6 H, HC, H₂C), 2.48 (s, 6 H, *o*-CH₃), 2.30 ppm (s, 3 H, *p*-CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): **25c**: δ = 210.53 [d, ²J(PFeC) = 22.0 Hz, CO], 210.30 [d, ²J(PFeC) = 21.7 Hz, CO], 173.74 [d, ³J(PCCC) = 9.7 Hz, C̄O₂Me], 172.53 [d, ³J(PCCC) = 15.8 Hz, C̄O₂Me], 142.82 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.8 Hz, *p*-C], 140.49 [d, ²J(PCC) = 9.0 Hz, *o*-C], 131.99 (s, br, *m*-C), 130.74 [d, ¹J(PC) = 42.0 Hz, *i*-C], 89.14 [d, ²J(PFeC) = 0.7 Hz, C₅H₅], 53.32 (s, OCH₃), 53.21 (s, OCH₃), 47.14 [d, ²J(PCC) = 6.5 Hz, CH], 46.39 (s, CH), 38.16 [d, ¹J(PC) = 30.7 Hz, CH₂], 37.13 [d, ¹J(PC) = 30.6 Hz, CH₂], 24.75 (s, br, *o*-CH₃), 20.83 ppm [d, ⁵J(PCCCCC) = 1.4 Hz, *p*-CH₃]. - **25c'**: δ = 210.64 [d, ²J(PFeC) = 22.7 Hz, CO], 173.09 [d, ³J(PCCC) = 7.9 Hz, C̄O₂Me], 142.53 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.8 Hz, *p*-C], 140.44 [d, ²J(PCC) = 8.6 Hz, *o*-C], 131.38 [d, ³J(PCCC) = 8.6 Hz, *m*-C], 130.73 [d, ¹J(PC) = 42.1 Hz, *i*-C], 89.24 [d, ²J(PFeC) = 0.7 Hz, C₅H₅], 53.15 (s, OCH₃), 47.40 (s, CH), 36.66 [d, ¹J(PC) = 30.7 Hz, CH₂], 25.05 [d, ³J(PCCC) = 5.5 Hz, *o*-CH₃], 20.79 ppm [d, ⁵J(PCCCCC) = 1.7 Hz, *p*-CH₃].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **25c**: δ = 52.91 ppm (s). - **25c'**: δ = 49.14 ppm (s).

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO}) = 2061$ (vs), 2011 (vs); $\nu(\text{C=O}) = 1737$ (vs) cm⁻¹.



¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 7.02$ (s, 2 H, *m*-H), 3.74 - 3.49 (m, 2 H, HC), 3.68 (s, 3 H, H₃CO), 3.53 (s, 3 H, H₃CO), 3.07 - 2.77 (m, 4 H, H₂C), 2.47 (s, 3 H, *o*-CH₃), 2.42 (s, 3 H, *o*-CH₃), 2.26 (s, 3 H, *p*-CH₃), 1.81 ppm [s, br, (H₃C)₅C₅].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 213.58$ [d, ²J(PFeC) = 20.7 Hz, CO], 212.81 [d, ²J(PFeC) = 19.3 Hz, CO], 173.21 [d, ³J(PCCC) = 12.1 Hz, CO₂Me], 172.72 [d, ³J(PCCC) = 10.7 Hz, CO₂Me], 142.63 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.4 Hz, *p*-C], 141.95 [d, ²J(PCC) = 9.3 Hz, *o*-C], 140.54 [d, ²J(PCC) = 7.2 Hz, *o*-C], 132.31 [d, ³J(PCCC) = 8.3 Hz, *m*-C], 127.35 [d, ¹J(PC) = 37.2 Hz, *i*-C], 101.34 [s, br, C₅(CH₃)₅], 53.17 (s, OCH₃), 53.09 (s, OCH₃), 47.40 (s, CH), 46.97 (s, CH), 37.39 [d, ¹J(PC) = 29.0 Hz, CH₂], 35.60 [d, ¹J(PC) = 27.2 Hz, CH₂], 24.81 [d, ³J(PCCC) = 7.6 Hz, *o*-CH₃], 24.51 [d, ³J(PCCC) = 4.5 Hz, *o*-CH₃], 20.78 [d, ⁵J(PCCCCC) = 1.4 Hz, *p*-CH₃], 9.91 ppm [s, (CH₃)₅C₅].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 49.84$ ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{CO}) = 2036$ (vs), 1990 (vs), $\nu(\text{C=O}) = 1739$ (s), 1734 (s) cm⁻¹.

V. Röntgenstrukturanalysen

1. $\{(\text{Dicarbonyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\{(2,5\text{-bishydroxyphenyl})(\text{phenyl})[2\text{-}(2\text{-pyridylethyl})]\text{phosphan}\}\text{eisen(II)}\}\text{tetrafluoroborat (14b)}$, $\{(\text{Dicarbonyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})[\text{bis-}(2,5\text{-bishydroxyphenyl})(\text{phenyl})\text{phosphan}]\text{eisen(II)}\}\text{tetrafluoroborat-bis-acetonitril (17)}$, $\{(\text{Dicarbonyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})[(2,5\text{-bis-hydroxyphenyl})(4\text{-hydroxy-phenoxy})(\text{phenyl})\text{phosphan}]\text{eisen(II)}\}\text{tetrafluoroborat (18)}$

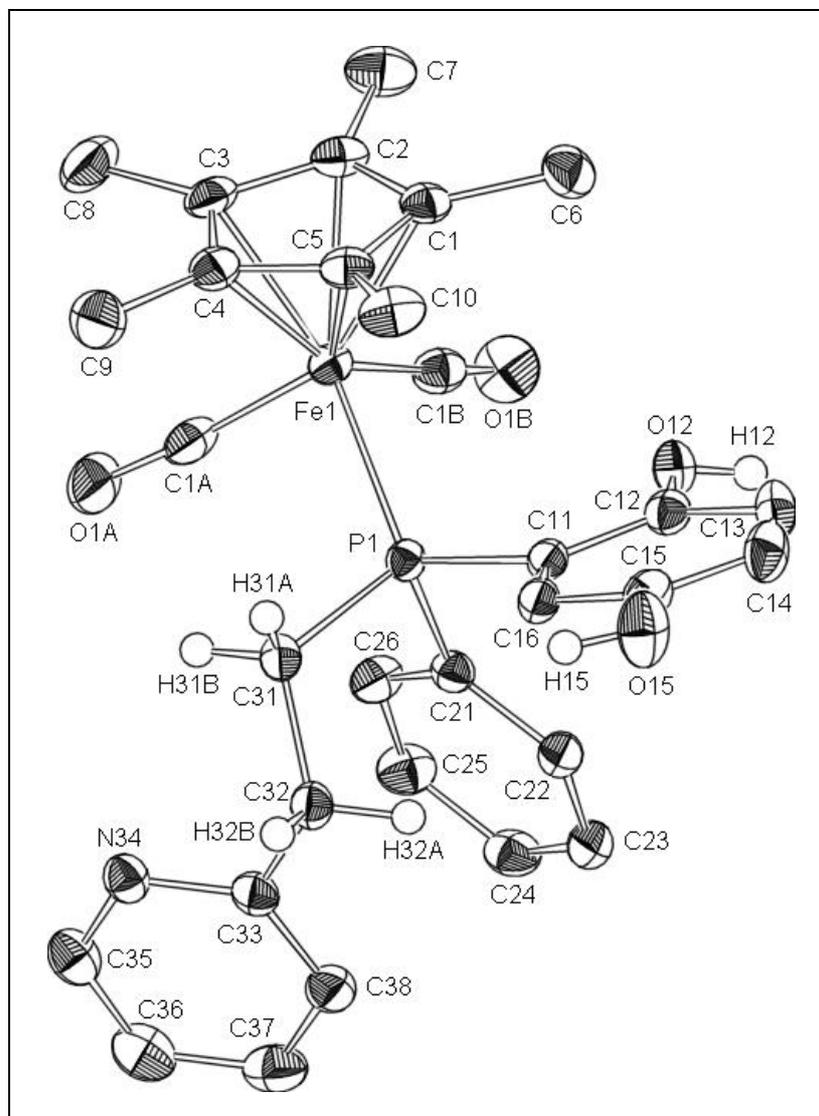


Abb. 1: Molekülstruktur von $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{Ph})[2,5\text{-(HO)}_2\text{C}_6\text{H}_3][(\text{CH}_2)_2(2\text{-py})]\}\}\text{BF}_4$ (**14b**)

Das BF_4^- Anion und die Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen (ausgenommen die der OH-Funktionen und der Kohlenstoffkette der Ethylenbrücke).

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C1A 1.772(2), Fe1-C1B 1.785(2), C1A-O1A 1.145(2), C1B-O1B 1.139(2), Fe1-Z(cp*) 1.735(1), Fe1-P1 2.2417(5), P1-C11 1.8212(17), P1-C21 1.8323(18), P1-C31 1.8414(17), C12-O12 1.363(2), C15-O15 1.370(2); C1A-Fe1-C1B 99.70(9), C1A-Fe1-P1 90.60(6), C1B-Fe1-P1 89.64(6), C1A-Fe1-Z(cp*) 117.9(1), C1B-Fe1-Z(cp*) 120.9(1), C11-P1-C21 104.41(8), C11-P1-C31 105.02(8), C21-P1-C31 102.01(8), C11-P1-Fe1 117.23(6), C21-P1-Fe1 113.96(6), C31-P1-Fe1 112.65(6), C32-C31-P1 115.83(12), C33-C32-C31 114.10(14); C1A-Fe1-P1-C21 66.53(9), C1B-Fe1-P1-C21 -33.17(9), C1A-Fe1-P1-C11 -171.13(9), C1B-Fe1-P1-C11 89.17(9), C1A-Fe1-P1-C31 -49.08(9), C1B-Fe1-P1-C31 -148.78(9).

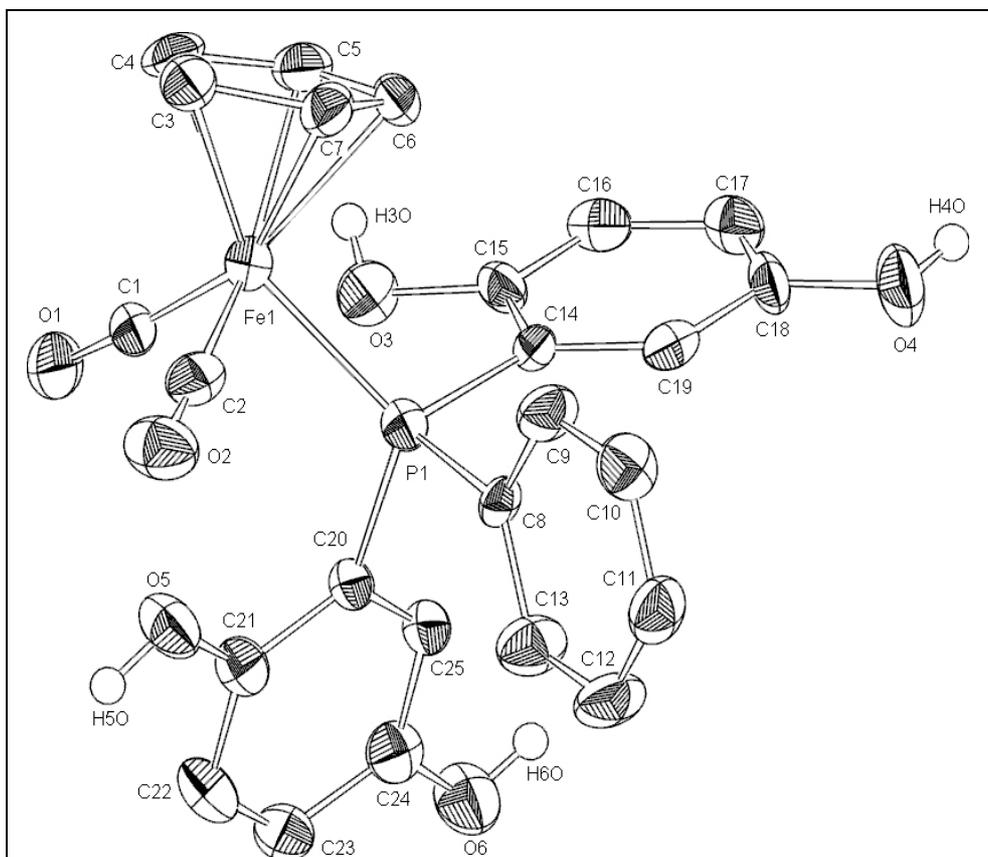


Abb. 2: Molekülstruktur von $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{Ph})[2,5-(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\}\}\text{BF}_4 \cdot 2\text{MeCN}$ (**17**)

Das BF_4^- Anion, die Acetonitrilmoleküle und die Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen (ausgenommen die der OH-Funktionen).

Ausgewählte Bindungslängen [\AA], Bindungs- und Torsionswinkel [$^\circ$]: Fe1-P1 2.2460(16), Fe1-Z(cp) 1.728(5), Fe1-C2 1.776(6), Fe1-C1 1.782(6), C1-O1 1.136(5), C2-O2 1.140(5), P1-C14 1.810(5), P1-C8 1.828(5), P1-C20 1.835(5), O3-C15 1.381(6), O4-C18 1.377(6), O5-C21 1.382(5), O6-C24 1.370(6); C2-Fe1-C1 96.6(2), C1-Fe1-Z(cp) 123.1(2), C2-Fe1-Z(cp) 121.2(2), C2-Fe1-P1 91.20(18), C1-Fe1-P1 90.16(18), C14-P1-C8 103.8(2), C14-P1-C20 102.6(2), C8-P1-C20 102.9(2), C14-P1-Fe1 113.15(16), C8-P1-Fe1 112.56(17), C20-P1-Fe1 119.96(18); C2-Fe1-P1-C8 -44.6(2), C1-Fe1-P1-C8 -141.1(2), C2-Fe1-P1-C20 76.7(3), C1-Fe1-P1-C20 -19.9(3), C2-Fe1-P1-C14 -161.9(3), C1-Fe1-P1-C14 101.5(2), C5-Fe1-P1-C14 1.9(3).

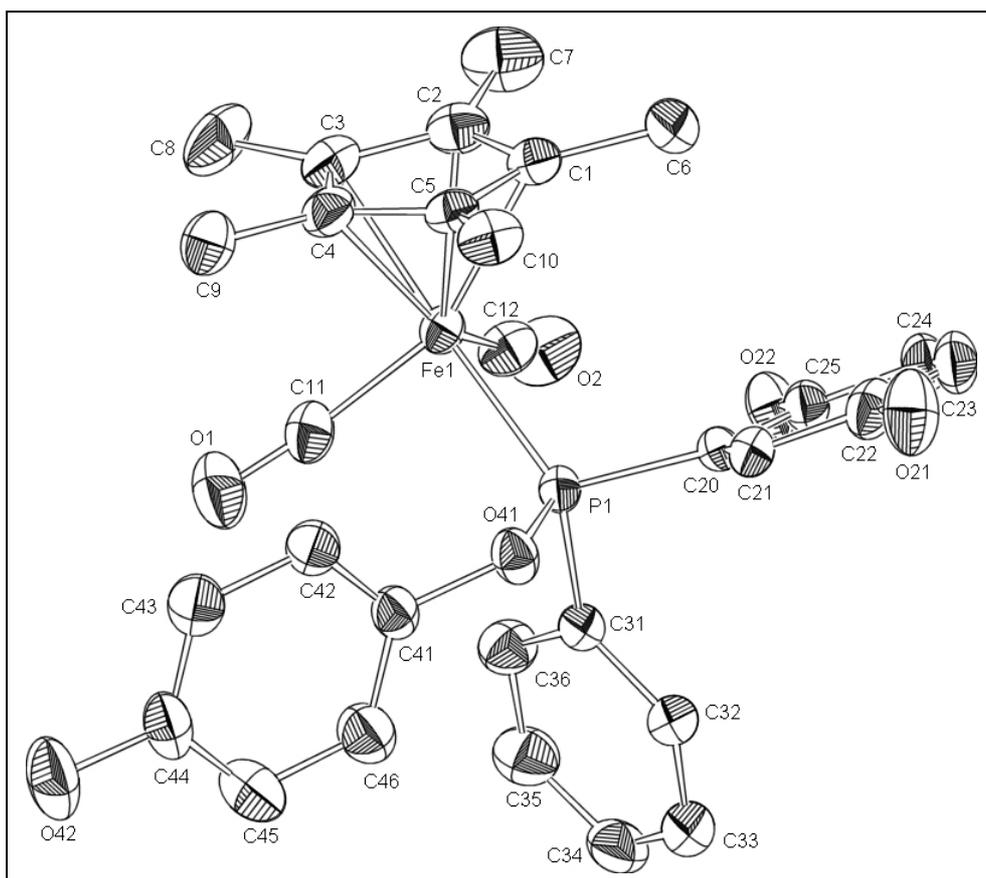


Abb. 3: Molekülstruktur von $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{Ph})[2,5-(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3][4-(\text{HO})\text{OC}_6\text{H}_4]\}\}\text{BF}_4^- \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**18**)

Das BF_4^- Anion, das Ethermolekül und die Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C11 1.7754, Fe1-C12 1.7959, C11-O1 1.1346, C12-O2 1.1293, Fe1-P1 2.2069, P1-O41 1.6284, P1-C31 1.8223, P1-C20 1.8138, O1-C41 1.4135, C44-O42 1.3798, C25-O22 1.3613, C22-O21 1.3613; C11-Fe1-C12 97.03, P1-Fe1-C11 92.31, P1-Fe1-C12 91.40, C31-P1-C20 104.07, C31-P1-O41 103.06, C31-P1-Fe1 116.42, C20-P1-O41 96.47, C20-P1-Fe1 116.81, O41-P1-Fe1 117.18, P1-O41-C41 124.71; C11-Fe1-P1-C20 -177.442, C12-Fe1-P1-C20 84.459, C12-Fe1-P1-C31 -38.270, C11-Fe1-P1-C31 58.829, C12-Fe1-P1-O41 -160.868, C11-Fe1-P1-O41 -63.769.

Das zentrale Eisenatom der kationischen Komplexsalzes **14b**, **17**, **18** zeigt eine pseudooktaedrische Anordnung der CO-, Phosphan- und Cyclopentadienylliganden mit Bindungswinkeln zwischen 99.70(9)° (C1A-Fe1-C1B) (**14b**) und 89.64(6)° (C1B-Fe1-P1) (**14b**). Es fällt auf, dass jeweils der (O)C-Fe-C(O)-Winkel den größten Wert annimmt [C2-Fe1-C1 96.6(2)°(**17**), C11-Fe1-C12 97.03°(**18**)]. Die Fe-C(O)-Abstände liegen in einem Bereich zwischen 1.772(2) Å (Fe1-C1A) (**14b**) und 1.795(4) Å (Fe1-C12) (**18**) und entsprechen denen bereits vorgestellter Verbindungen. Der Fe-P-Abstand in **14b** [Fe1-P1 2.2417(5) Å] und **17** [Fe1-P1 2.2460(16) Å] ist nahezu identisch, für **18** wird eine Bindungsverkürzung auf 2.2069 Å (Fe1-P1) beobachtet.

Aus den in Abb 1-3. dargestellten Molekülstrukturen geht eine verzerrt tetraedrische Anordnung der Substituenten am Phosphoratom hervor, wobei die Bindungswinkel Werte zwischen 119.96(18)° (C20-P1-Fe1) (**17**) und 96.47° (C20-P1-O41) (**18**) annehmen. Dabei wird aus sterischen Gründen eine deutliche Aufweitung der Winkel festgestellt, welche das Metallfragment beinhalten. Die Länge der P1-O41-Bindung [1.6284 Å] in **18** entspricht der einer typischen P-O-Einfachbindung^[11]. Die P-C-Abstände zu den Organosubstituenten liegen im Bereich von 1.8414(17) (P1-C31) (**14b**) und 1.810(5) (P1-C14) (**17**) und bewegen sich damit im üblichen Rahmen^[1]. Die C41-O41-Bindung von **18** [1.4135 Å] ist im Vergleich zu den C-O(Hydroxy)-Bindungen [C44-O42 1.3798 Å, C25-O22 1.3613 Å, C22-O21 1.3613 Å] um ca. 0.05 Å verlängert. Betrachtet man die Anordnung der Substituenten bezüglich der Fe1-P1-Bindung für **14b**, so nimmt, wie aus den Torsionswinkeln C1A-Fe1-P1-C21 [66.53(9)°] und C1B-Fe1-P1-C21 [-33.17(9)°] ersichtlich, die Phenylgruppe die Position zwischen den Carbonylliganden ein. Der Pyridyl-ethyl- bzw. der Bishydroxyaryl-Substituent kommt entsprechend den Dihedralwinkeln C1A-Fe1-P1-C11

[-171.13(9)°], C1B-Fe1-P1-C11 [89.17(9)°], C1A-Fe1-P1-C31 [-49.08(9)°] und C1B-Fe1-P1-C31 [-148.78(9)°] zwischen einem CO- und dem C₅Me₅-Liganden zu liegen. Im Falle von **17** nimmt die Phenylgruppe annähernd eine *gauche*-Stellung zu einem Carbonylliganden und der C₅H₅-Einheit ein {C2-Fe1-P1-C8 [-44.6(2)°], C1-Fe1-P1-C8 [-141.1(2)°]}. Einer der Bishydroxyarylsubstituenten ist zwischen den Carbonylliganden positioniert, allerdings mit deutlicher Verschiebung in Richtung eines CO-Liganden {C2-Fe1-P1-C20 [76.7(3)°], C1-Fe1-P1-C20 [-19.9(3)°]}. Für den zweiten 2,5-Bishydroxyarylsubstituenten wird durch die Torsionswinkel C2-Fe1-P1-C14 [-161.9(3)°] bzw. C1-Fe1-P1-C14 [101.5(2)°] eine *anti*- bzw. *gauche*-Konformation zu den Carbonylliganden angezeigt, was eine *eclipsed*-Stellung im Bezug zu dem C₅H₅-Liganden belegt und im Torsionswinkel [C5-Fe1-P1-C14 [1.9(3)°] zum Ausdruck kommt. Für **18** zeigt der Phenylsubstituent eine *gauche*-Stellung bezüglich der CO-Liganden [C12-Fe1-P1-C31 -38.270°, C11-Fe1-P1-C31 58.829°], wobei sich sowohl der Phenoxy-Substituent [C11-Fe1-P1-O41 -63.769°] als auch der 2,5-Bishydroxyphenyl-Substituent [C12-Fe1-P1-C20 84.459°] zwischen dem C₅Me₅- und einem CO-Liganden orientiert.

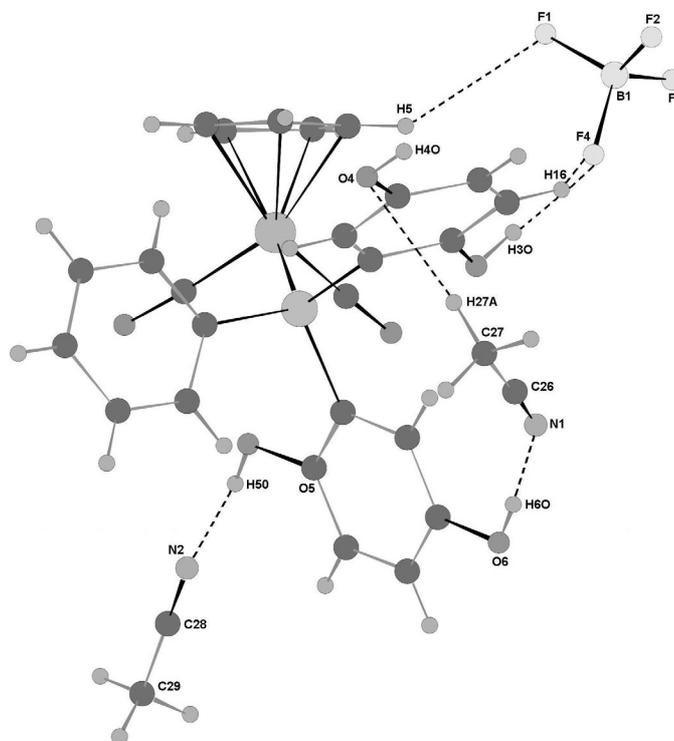


Abb. 4: Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen im Molekül **17**

Für **17** werden zahlreiche schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem BF_4^- -Anion, den Acetonitrilmolekülen und dem Komplexation festgestellt. Die stärksten diesbezüglichen Wechselwirkungen finden sich zwischen den Nitrilstickstoffatomen und den OH-Wasserstoffen [N1-H6O 2.0169 Å, N2-H5O 2.0380 Å]. Auch F4 bildet mit dem Hydroxyl-Wasserstoff H3O eine sehr kurze Wasserstoffbrückenbindung [F4-H3O 1.867 Å] aus. Weiterhin werden schwächere Wasserstoffbrückenbindungen zwischen F1 und H5 (Cp-H) (2.7388 Å), F4 und H16 (Ar-H) (2.7138 Å) (Ar-H) und O4-H27A (CH_3CN) (2.6411 Å) registriert (vgl. Abb. 4).

2. *{1-[Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ferrio]-1-phenyl-1-phospha-2-methoxycarbonylmethyl-4-aza-4-ethyl-cyclopentan-3,5-dion}tetrafluoroborat (**20a**)*

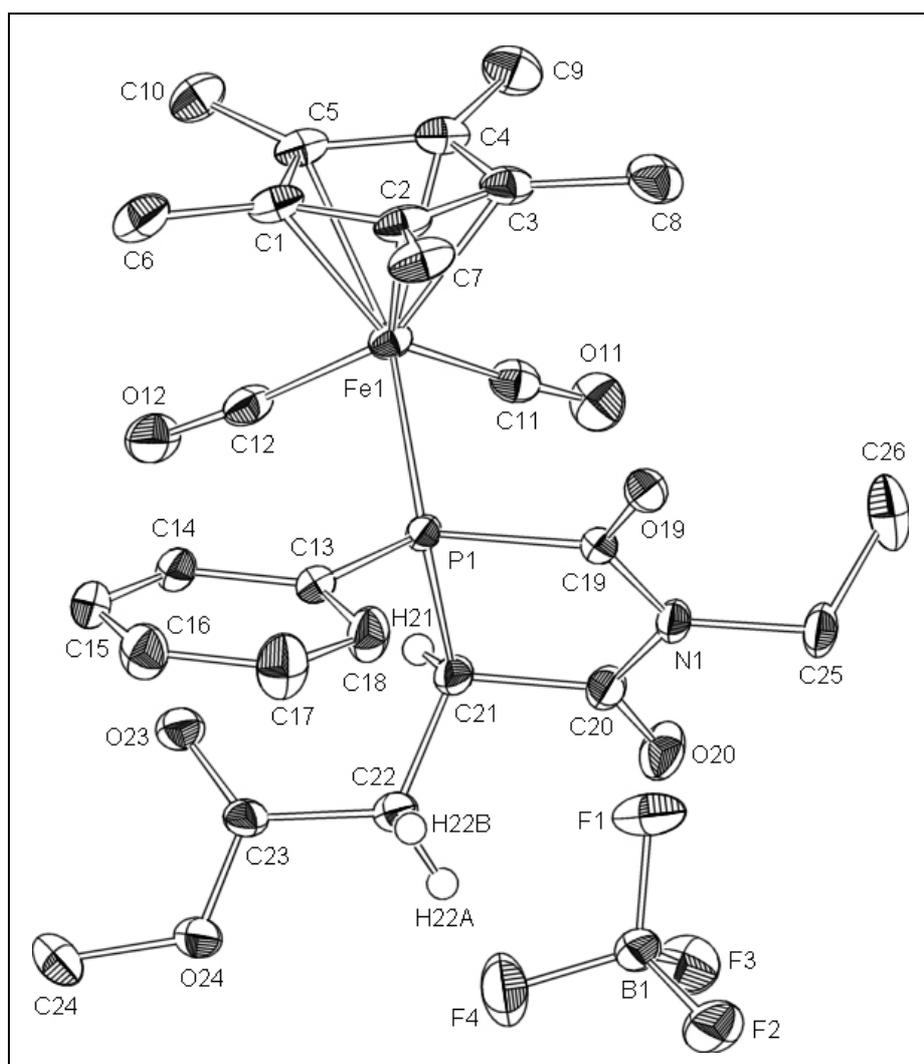


Abb. 6: Molekülstruktur von $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{Ph})\{\text{C}(\text{H})[\text{C}(\text{H})_2(\text{CO}_2\text{Me})]\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Et})\text{C}(\text{O})\}\}\}\text{BF}_4$ (**20a**)

Die Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen (ausgenommen die an den Atomen C21 und C22). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C12 1.7831(18), Fe1-C11 1.7832(18), Fe1-P1 2.2076(4), C11-O11 1.141(2), C12-O12 1.140(2), P1-C13 1.8110(16), P1-C21 1.8547(16), P1-C19 1.8678(16), C19-O19 1.2093(19), C19-N1 1.381(2), N1-C20 1.390(2), N1-C25 1.466(2), C20-O20 1.202(2); C12-Fe1-C11 97.63(8), C12-Fe1-P1 92.51(5), C11-Fe1-P1 91.88(6), O11-C11-Fe1 177.02(16), O12-C12-Fe1 175.30(15), C19-P1-Fe1 111.64(5), C13-P1-C21 110.92(7), C13-P1-C19 105.33(7), C21-P1-C19 91.08(7), C13-P1-Fe1 121.38(5), C21-P1-Fe1 112.10(6), N1-C19-P1 107.93(11), C19-N1-C20 118.51(13), N1-C20-C21 113.17(14), C20-C21-P1 105.22(11); C12-Fe1-P1-C13 -74.92(8), C11-Fe1-P1-C13 -172.65(8), C12-Fe1-P1-C21 59.43(8), C11-Fe1-P1-C21 -38.30(8), C12-Fe1-P1-C19 159.97(8), C11-Fe1-P1-C19 62.25(8), C25-N1-C20-O20 -3.5(3), C19-N1-C20-O20 176.64(17), P1-C19-N1-C20 -10.08(18), C19-N1-C20-C21 -4.5(2), C19-P1-C21-C20 -18.12(12), C19-N1-C20-C21 -4.5(2), N1-C20-C21-P1 16.53(17).

Die Liganden C₅Me₅, CO und der cyclische Phosphanligand von **20a** bilden eine pseudooktaedrische Koordinationssphäre am zentralen Eisenatom aus, wie die Bindungswinkel von 97.63(8)° (C12-Fe1-C11), 92.51(5)° (C12-Fe1-P1) und 91.88(6)° (C11-Fe1-P1) belegen. Die Bindungslänge Fe-C(O) liegt ebenso im erwarteten Bereich [Fe1-C12 1.7831(18) Å, Fe1-C11 1.7832(18) Å]^[10], wie der Fe1-P1-Abstand von 2.2076(4) Å^[11]. Das Phosphoratom P1 zeigt eine tetraedrische Anordnung seiner Substituenten. Der Winkel C21-P1-C19 innerhalb des Heterocyclus ist mit 91.08(7)° deutlich kleiner als die Winkel zwischen den übrigen Substituenten. {C19-P1-Fe1 [111.64(5)°], C13-P1-C21 [110.92(7)°], C13-P1-C19 [105.33(7)°], C13-P1-Fe1 [121.38(5)°] und C21-P1-Fe1 [112.10(6)°]}. Die P-C-Bindungsabstände liegen mit 1.8110(16) Å (P1-C13), 1.8547(16) Å (P1-C21) und 1.8678(16) Å (P1-C19) im erwarteten Bereich. Die Newman-Projektion bezüglich der Fe1-P1-Bindung zeigt C21 mit der CH₂CO₂Me-Einheit in der sterisch günstigeren Position zwischen den CO-Liganden [C12-Fe1-P1-C21 59.43(8)°, C11-Fe1-P1-C21 -38.30(8)°], während sich der Phenyl-Substituent bzw. die Carbamoyl-Gruppe zwischen dem C₅Me₅- und einem CO-Liganden ausrichtet.

Der fünfgliedrige Ring, der durch die Atome P1-C21-C20-N1-C19 aufgespannt wird, zeigt leichte Abweichungen von der Planarität (Abb. 7). Während die Atome C19-N1-C20-C21 annähernd in einer Ebene liegen [Torsionswinkel: $-4.5(2)^\circ$], findet sich das Phosphoratom, wie die Torsionswinkel P1-C19-N1-C20 [$-10.08(18)^\circ$] und N1-C20-C21-P1 [$16.53(17)^\circ$] belegen, aus der Ringebene herausgedreht. Einen weiteren Beleg für die Verdrillung des Heterocyclus liefert der Torsionswinkel C19-P1-C21-C20 von $-18.12(12)^\circ$.

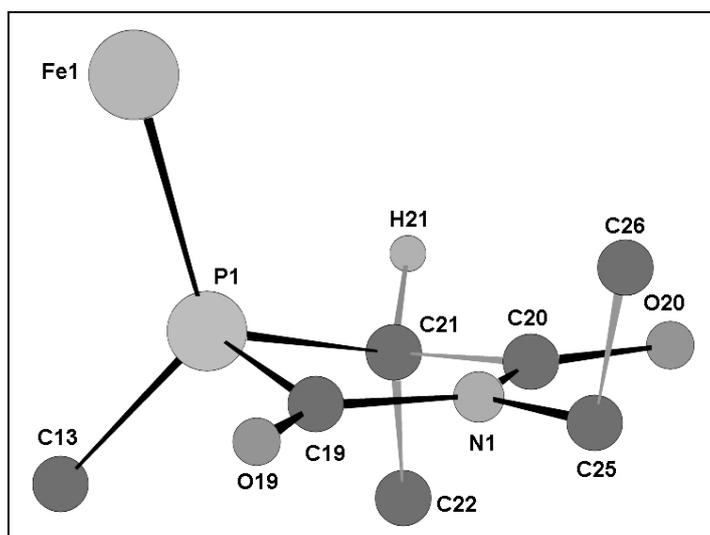


Abb. 7: Blick auf die Ringebene des cyclischen Phosphanliganden von (**20a**)
(Das Gegenion, die Liganden des Eisenatoms, die Phenylgruppe und die Ester-Gruppe wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.)

Der Bindungsabstand C19-N1 [$1.381(2) \text{ \AA}$] bzw. N1-C20 [$1.390(2) \text{ \AA}$] ist im Vergleich zu N1-C25 [$1.466(2) \text{ \AA}$] deutlich verkürzt, ein Indiz für eine effektive Delokalisierung des freien Elektronenpaars am Stickstoff durch die beiden C(O)-Einheiten. Betrachtet man die Lage der Ringsubstituenten, so fällt auf, dass das Kohlenstoffatom C22 der Methoxycarbonylmethyl-Gruppe annähernd eclipsed zum C13-Kohlenstoffatom der Phenylgruppe [$C(13)-P(1)-C(21)-C(22) -4.15(15)^\circ$] steht.

V. Experimentalteil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt. - ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR: Bruker AMX 400 und JEOL Lambda 300 [chem. Versch. bez. auf das jeweilige Solvens als Standard bzw. TMS extern oder $\text{H}_3\text{PO}_4(85\%)$]. - IR: Bruker IFS 25 oder Perkin Elmer 283. - Schmelzpunkte: Differential-Thermoanalyse (Du Pont 9000). - Die eingesetzten Lösungsmittel wurden zur Trocknung über LiAlH_4 (Diethylether, Pentan), Na/K-Legierung (Toluol, Benzol) oder P_2O_5 (Acetonitril, Dichlormethan) destilliert und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt. Butadien-2,3-dicarbon säuredimethylester (**23**) wurde nach Literaturvorschrift dargestellt^[12]. Die verwendeten *sekundär*-Phosphankomplexe wurden in Kap. A bzw. B dieser Arbeit beschrieben, alle übrigen Ausgangsmaterialien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt, mit Ausnahme von Triethylamin, das durch Refluxieren über Calciumhydrid und Kaliumhydroxid getrocknet und anschließend unter Stickstoffatmosphäre destilliert wurde.

1. [Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio](*tert.*-butyl)(succinyldimethylester)phosphan
(**2a/2a'**)

Eine Suspension von 198 mg (0.40 mmol) $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{H})(\text{t-Bu})[\text{C}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{H})_2\text{CO}_2\text{Me}]\}\}\text{BF}_4$ (**1a**) in 15 ml Toluol wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 25 mg (0.46 mmol) NaOMe versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur noch 2 h gerührt. Unlösliches wird abfiltriert und das rote Filtrat i. Vak. zur Trockene eingedampft, wobei **2a/a'** als öliger Rückstand verbleibt. - Ausb.: 148 mg (90 %). - Rotes Öl.

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{FeO}_6\text{P}$ (410.19)

Ber.: C 49.88, H 5.65

Gef.: C 50.20, H 5.74

2. *[Dicarbonyl](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ferrio](phenyl)(succinyldimethylester)phosphan (**2b/2b'**)*

Analog 1. aus 1.00 g (1.70 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ (**1b**) und 100 mg (1.85 mmol) NaOMe in 80 ml Toluol. - Ausb.: 448 mg (53 %). - Rotes Öl.

$C_{24}H_{29}FeO_6P$ (500.31)

Ber.: C 57.62, H 5.84

Gef.: C 57.13, H 5.68

3. *\{(Dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)\}[(tertiär-butyl)(methyl)(succinyldimethylester)phosphan]eisen(II)}iodid (**3a/3a'**)*

Zu einer Lösung von 148 mg (0.36 mmol) $C_5H_5(OC)_2Fe-P(t-Bu)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]$ (**2a**) in 10 ml Toluol wird innerhalb von 10 min eine Lösung von 51 mg (0.36 mmol) Methyljodid in 10 ml Toluol zugetropft und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Flüchtiges wird i. Vak. entfernt, der grüne Rückstand in 3 ml Acetonitril aufgenommen und **3a** durch Zugabe von 30 ml Diethylether ausgefällt. **3a** wird abgetrennt, dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen, und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 143 mg (72 %). - Beiges Kristallpulver. - Schmp.: 112 °C (Zers.).

$C_{18}H_{26}FeIO_6P$ (552.13)

Ber.: C 39.16, H 4.75

Gef.: C 38.83, H 5.03

4. *\{(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)\}[(methyl)(phenyl)(succinyldimethylester)phosphan]eisen(II)}iodid (**3b/3b'**)*

Analog 3. aus 448 mg (0.90 mmol) $C_5Me_5(OC)_2FeP(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]$ (**2b**) in 25 ml Toluol und 127 mg (0.90 mmol) Methyljodid in 10 ml Toluol. - Ausb.: 416 mg (73 %). - Beiges Kristallpulver. - Schmp.: 130 °C (Zers.).

$C_{25}H_{32}FeIO_6P$ (642.25)

Ber.: C 46.75, H 5.02

Gef.: C 46.85, H 5.04

5. *[Dicarbonyl](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ferrio](2,5-bishydroxyphenyl)(phenyl)phosphan (5)*

Eine Suspension von 800 mg (1.44 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]\}\}BF_4$ (**4a**) in 30 ml THF wird mit 162 mg (1.44 mmol) KO t -Bu versetzt und das Gemisch 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Flüchtige Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der rötlich gefärbte Rückstand dreimal mit je 20 ml Benzol extrahiert. Nach entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der rote Feststoff i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 610 mg (92 %). - Rotes Pulver: - Schmp.: 110 °C (Zers.).

C₂₄H₂₅FeO₄P (464.28)

Ber.: C 62.09, H 5.43

Gef.: C 61.93, H 5.31

6. *Umsetzung von C₅Me₅(OC)₂Fe-P(Ph)[2,5-(HO)₂C₆H₃] (5) mit Methyljodid*

Analog 3. aus 174 mg (0.37 mmol) C₅Me₅(OC)₂Fe-P(Ph)[2,5-(HO)₂C₆H₃] (**5**) und 54 mg (0.37 mmol) Methyljodid in 15 ml Dichlormethan nach 15 h Rühren bei Raumtemperatur. Es wird ein braunes Pulver isoliert, dessen ³¹P-NMR-Spektrum weitere Verunreinigungen zeigt, die durch fraktionierende Kristallisation nicht abgetrennt werden konnten.

7. *{(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)[(2,5-bishydroxyphenyl)(methyl)(phenyl)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (6)*

610 mg (1.33 mmol) C₅Me₅(OC)₂Fe-P(Ph)[2,5-(HO)₂C₆H₃] (**5**) werden in 20 ml Acetonitril gelöst, und mit einer Lösung von 198 mg (1.33 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in 5 ml Acetonitril versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird i. Vak. bis auf 3 ml eingeeengt und **6** durch Zugabe von 20 ml Diethylether gefällt. **6** wird abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 465 mg (62 %). - Gelber mikrokristalliner Feststoff. - Schmp.: 100 °C (Zers.).

C₂₅H₂₈BF₄FeO₄P (566.12)

Ber.: C 53.04, H 4.99

Gef.: C 52.61, H 4.91

8. {Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(2-cyanethyl)(diphenyl)phosphan]eisen(II)-tetrafluoroborat (**9a**):

Eine Lösung von 218 mg (0.42 mmol) [C₅Me₅(OC)₂Fe(PHPh₂)]BF₄ (**7a**) und 23 mg (0.42 mmol) Acrylnitril (**8a**) in 15 ml Acetonitril wird mit 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin versetzt und das Gemisch 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird i. Vak. bis auf 3 ml eingeeengt und **9a** durch Zugabe von 20 ml Diethylether gefällt. **9a** wird abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 237 mg (98 %). - Gelber mikrokristalliner Feststoff. - Schmp.: 163 °C (Zers).

C₂₇H₂₉BF₄FeNO₂P (573.16)

Ber.: C 56.58, H 5.10, N 2.44

Gef.: C 55.92, H 4.88, N 2.24

9. {Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(2-carbonsäuremethylester-ethyl)(methyl)(phenyl)phosphan]eisen(II)-tetrafluoroborat (**9b**):

Analog 8. aus 284 mg (0.62 mmol) [C₅Me₅(OC)₂Fe(PHPhMe)]BF₄ (**7b**) und 112 mg (1.26 mmol) Acrylsäuremethylester (**8b**) in 20 ml Acetonitril nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 332 mg (98 %). - Gelber mikrokristalliner Feststoff. - Schmp.: 168 °C (Zers).

C₂₃H₃₀BF₄FeO₄P (544.11)

Ber.: C 50.77, H 5.56

Gef.: C 50.54, H 5.31

10. {Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(bis-2-cyanethyl)(phenyl)phosphan]eisen(II)-tetrafluoroborat (**9c**):

Analog 8. aus 440 mg (0.89 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{[P(Ph)(H)(CH_2)_2CN]\}\}BF_4$ (**7c**) und 48 mg (0.89 mmol) Acrylnitril (**8a**) in 20 ml Acetonitril nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 471 mg (97 %). - Gelber mikrokristalliner Feststoff. - Schmp.: 198 °C (Zers).

$C_{24}H_{28}BF_4FeN_2O_2P$ (550.12)

Ber.: C 52.40, H 5.13, N 5.09

Gef.: C 51.88, H 4.77, N 5.04

11. {Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)}{(2-cyanethyl)[2-(2-pyridyl)ethyl]}(phenyl)phosphan}eisen(II)-tetrafluoroborat (**9d**):

Analog 8. aus 419 mg (0.87 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[(CH_2)_2(2-py)]\}\}BF_4$ (**7d**) und 90 mg (1.78 mmol) Acrylnitril (**8a**) in 20 ml Acetonitril ohne Zugabe von Triethylamin nach 8 d Rühren bei Raumtemperatur. Ausb.: 414 mg (89 %). - Ockerfarbener mikrokristalliner Feststoff. - Schmp.: 166 °C (Zers).

$C_{23}H_{22}BF_4FeN_2O_2P$ (532.07)

Ber.: C 50.92, H 4.17, N 5.27

Gef.: C 50.62, H 4.22, N 5.02

12. {(Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(2-cyanethyl)(p-Fluor-phenyl)(2-hydroxycyclohexyl)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**11a**)

Analog 8. aus 400 mg (0.71 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(p-F-C_6H_4)(2-OH-cyc)\}\}BF_4$ (**10**) und 76 mg (1.43 mmol) Acrylnitril (**8a**) in 20 ml Acetonitril und Zugabe von 5 mg KO t -Bu statt Triethylamin nach 7 d Rühren bei Raumtemperatur. Ausb.: 410 mg (94 %). - Gelb-braunes Pulver. - Schmp.: 230 °C (Zers).

$C_{27}H_{34}BF_5FeNO_3P$ (613.20)

Ber.: C 52.89, H 5.59, N 2.28

Gef.: C 52.06, H 5.28, N 2.81

13. *{{(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}{(p-Fluor-phenyl)(2-hydroxycyclohexyl)[2-(2-pyridyl)ethyl]phosphan}eisen(II)}tetrafluoroborat (**11b**)*

Analog 8. aus 396 mg (0.71 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)(p-F-C_6H_4)(2-OH-cyc)]\}BF_4$ (**10**) und 250 mg (2.38 mmol) 2-Vinylpyridin (**8c**) in 20 ml Acetonitril ohne Zugabe von Triethylamin nach 6 d Rühren bei 70°C. Ausb.: 414 mg (89 %). - Gelber mikrokristalliner Feststoff. - Schmp.: 48 °C (Zers).

$C_{31}H_{38}BF_5FeNO_3P$ (665.27)

Ber.: C 55.97, H 5.76, N 2.11

Gef.: C 55.71, H 5.76, N 3.00

14. *{{(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}{(2-cyanethyl)(2,5-dihydroxyphenyl)(phenyl)phosphan}eisen(II)}tetrafluoroborat (**14a**)*

Analog 8. aus 400 mg (0.72 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]]\}BF_4$ (**4a**) und 150 mg (7.96 mmol) Acrylnitril (**8a**) in 20 ml Acetonitril nach 2 d Rühren bei Raumtemperatur. Ausb.: 344 mg (78 %). - Brauner mikrokristalliner Feststoff. - Schmp.: 50 °C (Zers).

$C_{27}H_{29}BF_4FeNO_4P$ (605.16)

Ber.: C 53.59, H 4.83, N 2.31

Gef.: C 53.00, H 4.93, N 2.33

15. *{{(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}{(2,5-dihydroxyphenyl)(phenyl)[2-(2-pyridyl)ethyl]phosphan}eisen(II)}tetrafluoroborat (**14b**)*

Analog 8. aus 400 mg (0.72 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]]\}BF_4$ (**4a**) und 76 mg (0.72 mmol) 2-Vinylpyridin (**8c**) in 20 ml Acetonitril nach 10 d Rühren bei Raumtemperatur. Ausb.: 444 mg (78 %). - Grün-beiger mikrokristalliner Feststoff. - Schmp.: 95 °C (Zers).

$C_{31}H_{33}BF_4FeNO_4P$ (657.23)

Ber.: C 56.65, H 5.06, N 2.13

Gef.: C 56.22, H 5.07, N 2.05

16. *{(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}{(2,5-dihydroxyphenyl)(ethylcarboxylatohydranzonyl)(phenyl)phosphan}eisen(II)}tetrafluoroborat (**14c**)*

Analog 8. aus 400 mg (0.72 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]\}\}BF_4$ (**4a**) und 265 mg (2.32 mmol) Diazoessigsäureethylester (**13**) in 15 ml Acetonitril nach 8 d Rühren bei Raumtemperatur. Ausb.: 312 mg (65 %). - Brauner Feststoff. - Schmp.: 60 °C (Zers).

$C_{28}H_{32}BF_4FeN_2O_6P$ (666.20)

Ber.: C 50.48, H 4.84, N 4.21

Gef.: C 49.48, H 5.15, N 3.64

17. *{(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}{(N-ethylcarbomoyl)(2,5-bis-N-ethylcarbomatophenyl)(phenyl)phosphan}eisen(II)}tetrafluoroborat (**16**)*

Analog 8. aus 334 mg (0.61 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]\}\}BF_4$ (**4a**) und 172 mg (2.42 mmol) Ethylisocyanat (**15a**) in 15 ml Acetonitril nach 7 d Rühren bei Raumtemperatur. Ausb.: 343 mg (74 %). - Gelbes Pulver. - Schmp.: 61 °C (Zers).

$C_{33}H_{41}BF_4FeN_3O_7P$ (666.20)

Ber.: C 51.79, H 5.40, N 5.49

Gef.: C 50.99, H 5.51, N 5.50

18. *{(Dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)}[bis-(2,5-bishydroxyphenyl)(phenyl)phosphan}eisen(II)}tetrafluoroborat-bis-actetonitril (**17**)*

Analog 8. aus 400 mg (0.72 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]\}\}BF_4$ (**4b**) und 78 mg (0.72 mmol) *p*-Benzochinon (**12**) in 20 ml Acetonitril nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur. Ausb.: 417 mg (87 %). - Beiges Pulver. - Schmp.: 116 °C (Zers).

$C_{29}H_{26}BF_4FeN_2O_6P$ (666.20)

Ber.: C 51.82, H 3.89, N 4.16

Gef.: C 51.02, H 4.35, N 3.52

19. *{(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)[(2,5-bishydroxyphenyl)(4-hydroxyphenoxy)(phenyl)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (18)*

Analog 8. aus 400 mg (0.72 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]\}\}BF_4$ (**4a**) und 79 mg (0.72 mmol) *p*-Benzochinon (**12**) in 15 ml Acetonitril nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur. Ausb.: 417 mg (87%). - Gelb-grünes Pulver. - Schmp.: 100 °C (Zers).

$C_{30}H_{30}BF_4FeO_6P$ (660.19)

Ber.: C 54.58, H 4.58

Gef.: C 54.15, H 4.70

20. *{(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)[(2-cyanethyl)(phenyl)(succinyl-dimethylester)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (19a)*

Analog 8. aus 400 mg (0.68 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ (**1b**) und 176 mg (3.32 mmol) Acrylnitril (**8a**) in 20 ml Acetonitril nach 14 d Rühren bei 75 °C. Ausb.: 381 mg (87 %). - Rotbraunes Pulver. - Schmp.: 142 °C (Zers).

$C_{27}H_{33}BF_4FeNO_6P$ (641.19)

Ber.: C 50.58, H 5.19, N 2.18

Gef.: C 49.89, H 4.99, N 2.52

21. *{(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)[(phenyl)[2-(2-pyridyl)ethyl](succinyl-dimethylester)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (19b)*

Analog 8. aus 350 mg (0.60 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ (**1b**) und 63 mg (0.60 mmol) 2-Vinylpyridin (**8c**) in 20 ml Acetonitril ohne Zugabe von Triethylamin nach 6 d Rühren bei Raumtemperatur. Ausb.: 374 mg (91 %). - Grün-graues Pulver. - Schmp.: 136 °C (Zers).

$C_{27}H_{33}BF_4FeNO_6P$ (693.27)

Ber.: C 53.71, H 5.38, N 2.02

Gef.: C 53.56, H 5.19, N 2.17

22. $\{(Dicarbonyl)(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})[(ethylcarboxylatohydranzonyl)(phenyl)(succinyldimethylester)phosphan]eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**19c**)

Analog 8. aus 400 mg (0.68 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ (**1b**) und 233 mg (2.04 mmol) Diazoessigsäureethylester (**13**) in 20 ml Acetonitril ohne Zugabe von Triethylamin nach 9 d Rühren bei Raumtemperatur. Ausb.: 444 mg (93 %). - Gelbes Pulver. - Schmp.: 121 °C (Zers).

$C_{28}H_{36}BF_4FeN_2O_8P$ (702.23)

Ber.: C 47.89, H 5.17, N 3.99

Gef.: C 48.01, H 5.25, N 3.94

23. Umsetzung von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ (**1b**) mit *t*-Bu-N=C=O

Analog 8. aus 350 mg (0.60 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ (**1b**) und 118 mg (1.19 mmol) *tert.*-Butylisocyanat in 20 ml Acetonitril. Nach 7 d Rühren bei 75 °C ist ^{31}P -NMR-spektroskopisch keine Reaktion zu beobachten.

24. Umsetzung von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ (**1b**) mit *p*-Benzochinon

Analog 8. aus 400 mg (0.68 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ (**1b**) und 128 mg (1.36 mmol) *p*-Benzochinon in 20 ml Acetonitril. Nach 5 d Rühren bei 75°C ist im ^{31}P -NMR-Spektrum die Bildung von 2 Produkten bei $\delta = 170.73$ und 168.79 ppm zu beobachten, was eine Bindung des Arylsubstituenten über das Sauerstoffatom (vgl. **18**) nahe legt. Nach 10 weiteren Tagen Rühren bei 75°C konnte keine vollständige keine Reaktion beobachtet werden, und die Lösung wurde verworfen.

25. *{(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)[(N-ethyl-formimidato)(2-pyridyl) (succinyldimethylester)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**19d**)*

Analog 8. aus 250 mg (0.42 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(2-py)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ (**1c**) und 71 mg (1.00 mmol) Ethylisocyanat (**16**) in 20 ml Acetonitril ohne Zugabe von Triethylamin nach 14 d Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 257 mg (92 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 81 °C.

$C_{26}H_{34}BF_4FeN_2O_7P$ (660.19)

Ber.: C 47.30, H 5.19, N 4.24

Gef.: C 46.56, H 5.28, N 4.35

26. *{1-[Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ferrio]-1-phenyl-1-phospha-2-methoxycarbonylmethyl-4-aza-4-ethyl-cyclopentan-3,5-dion}tetrafluoroborat (**20a**)*

Analog 8. aus 365 mg (0.62 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)\{C(H)[C(H)_2(CO_2Me)]C(O)N(Et)C(O)\}\}\}BF_4$ (**1b**), 90 mg (1.25 mmol) Ethylisocyanat (**15a**) in 20 ml Acetonitril nach 3 d Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 338 mg (87 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 194 °C.

$C_{26}H_{31}BF_4FeNO_6P$ (627.16)

Ber.: C 49.79, H 4.98, N 2.23

Gef.: C 49.40, H 5.14, N 2.39

27. *{1-[Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ferrio]-1-phenyl-1-phospha-2-methoxycarbonylmethyl-4-aza-4-phenyl-cyclopentan-3,5-dion}tetrafluoroborat (**20b**)*

Analog 8. aus 350 mg (0.60 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)\{C(H)[C(H)_2(CO_2Me)]C(O)N(Et)C(O)\}\}\}BF_4$ (**1b**), 142 mg (1.20 mmol) Phenylisocyanat (**15b**) in 15 ml Acetonitril nach 16 d Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 382 mg (96%). - Oranger Feststoff. - Schmp.: 82 °C.

$C_{30}H_{32}BF_4FeNO_6P$ (676.21)

Ber.: C 53.29, H 4.77, N 2.07

Gef.: C 52.66, H 4.88, N 2.10

28. $\{1\text{-[Dicarbonyl}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl)ferrio]-1-phenyl-1-phospha-2-methoxycarbonylmethyl-4-aza-4-ethyl-5-thiocarbonylcyclopentan-3-on}\}$ tetrafluoroborat (**20c**)

Analog 8. aus 630 mg (1.07 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)\{C(H)[C(H)_2(CO_2Me)]C(O)N(Et)C(O)\}\}\}BF_4$ (**1b**), 300 mg (3.44 mmol) Ethylisothiocyanat (**15c**) in 15 ml Acetonitril nach 14 d Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 473 mg (69%). - Brauner Feststoff. Der erhaltene Feststoff ist verunreinigt mit $[C_5Me_5(OC)_2Fe(SCN-Et)]BF_4$, welches nicht abgetrennt werden kann.

29. Umsetzung von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(t-Bu)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ mit $Et-N=C=O$ (**15c**)

Analog 8. aus 500 mg (0.60 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(t-Bu)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ und 250 mg (3.52 mmol) Ethylisocyanat (**15c**) in 20 ml Acetonitril. Nach 12 d Rühren bei Raumtemperatur ist ^{31}P -NMR-spektroskopisch keine Reaktion zu beobachten.

30. Umsetzung von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Mes)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ mit $Et-N=C=O$ (**15c**)

Analog 8. aus 500 mg (0.60 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(t-Bu)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ und 250 mg (3.52 mmol) Ethylisocyanat (**15c**) in 20 ml Acetonitril. Nach 10 d Rühren bei Raumtemperatur ist ^{31}P -NMR-spektroskopisch keine Reaktion zu beobachten.

31. Umsetzung von $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(t-Bu)[C(H)(CO_2Me)]\}_2(BF_4)_2$ (**21b**) mit Acrylnitril (**8a**)

Analog 8. aus 300 mg (0.35 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(t-Bu)[C(H)(CO_2Me)]\}_2(BF_4)_2$ (**21b**) und 374 mg (7.06 mmol) Acrylnitril (**8a**) in 25 ml Acetonitril. Nach 10 d Rühren

bei Raumtemperatur ist ^{31}P -NMR-spektroskopisch die Zersetzung von **21b** in acht verschiedene Phosphorhaltige Verbindungen zu beobachten.

32. Umsetzung von $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{H})(\text{t-Bu})[\text{C}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})]\}_2(\text{BF}_4)_2$ (**21b**) mit
Diazoessigsäureethylester (13)

Analog 8. aus 400 mg (0.47 mmol) $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{H})(\text{t-Bu})[\text{C}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})]\}_2(\text{BF}_4)_2$ (**21b**) und 145 mg (0.95 mmol) Diazoessigsäureethylester (**13**) in 20 ml Acetonitril. Nach 16 d Rühren bei Raumtemperatur ist ^{31}P -NMR-spektroskopisch die Zersetzung von **21b** in sieben verschiedene Phosphorhaltige Verbindungen zu beobachten.

33. Umsetzung von $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{H})(2\text{-py})[\text{C}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})]\}_2(\text{BF}_4)_2$ (**21a**) mit
Diazoessigsäureethylester (13)

Analog 8. aus 100 mg (0.10 mmol) $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{H})(2\text{-py})[\text{C}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})]\}_2(\text{BF}_4)_2$ (**21a**) und 22 mg (0.20 mmol) Diazoessigsäureethylester (**13**) in 6 ml Acetonitril. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur ist ^{31}P -NMR-spektroskopisch die Zersetzung von **21a** zu beobachten, dabei werden 10 Phosphorsignale im Bereich von 133 bis 114 ppm registriert.

34. $\{(\text{Dicarbonyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})[\text{bis}-(\text{N-ethylcarbamoyl})(2\text{-pyridyl})\text{phosphan}]\text{eisen(II)}\}\text{tetrafluoroborat (22)}$

Analog 8. aus 537 mg (0.52 mmol) $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{H})(2\text{-py})[\text{C}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})]\}_2(\text{BF}_4)_2$ (**21a**) und 148 mg (2.08 mmol) Ethylisocyanat (**15a**) in 25 ml Acetonitril ohne Zugabe von Triethylamin nach 20 d Rühren bei Raumtemperatur. Ausb.: 495 mg (81 %). - Rotes Pulver. - Schmp.: 185 °C (Zers).

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{BF}_4\text{FeN}_3\text{O}_4\text{P}$ (587.14)

Ber.: C 47.05, H 5.32, N 7.16

Gef.: C 46.34, H 5.07, N 6.73

35. *[(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(1-tert.-butyl-3,4-dicarbonsäuredimethylesterphospholan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**25a**)*

Analog 8. aus 263 mg (0.62 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2t-Bu]\}BF_4$ (**24a**), 129 mg (0.76 mmol) Butadien-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**23**) in 15 ml Acetonitril nach 40 d Rühren bei Raumtemperatur. Zur zusätzlichen Reinigung wird das Rohprodukt in 20 ml Acetonitril aufgenommen, mit 100 mg Natriummethanolat versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Flüchtige Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen, abfiltriert und die Lösung bis auf ca. 3 ml eingeeengt und **25a** durch Zugabe von 20 ml Diethylether ausgefällt, dreimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 198 mg (54 %). - Hellbraunes Pulver. - Schmp.: 58 °C.

$C_{24}H_{36}BF_4FeO_6P$ (594.17)

Ber.: C 48.52, H 6.11

Gef.: C 48.10, H 6.05

36. *[(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(1-phenyl-3,4-dicarbonsäuredimethylesterphospholan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**25b**)*

Analog 35. aus 275 mg (0.62 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**24b**), 161 mg (0.95 mmol) Butadien-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**23**) in 15 ml Acetonitril nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 228 mg (60 %). - Gelbes Pulver. - Schmp.: 194 °C.

$C_{26}H_{32}BF_4FeO_6P$ (614.16)

Ber.: C 50.85, H 5.25

Gef.: C 50.94, H 5.17

37. *[(Dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)(1-mesityl-3,4-dicarbonsäuredimethylesterphospholan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**25c**)*

Analog 35. aus 445 mg (1.07 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2Mes]\}BF_4$ (**24c**), 182 mg (1.07 mmol) Butadien-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**23**) in 20 ml Acetonitril nach 7 d Rühren bei 75°C. - Ausb.: 355 mg (60 %). - Braunes Pulver. - Schmp.: 185 °C.

$C_{26}H_{32}BF_4FeO_6P$ (614.16)

Ber.: C 49.18, H 4.82

Gef.: C 48.60, H 4.94

38. *[(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(1-mesityl-3,4-dicarbonsäuredimethylesterphospholan)eisen(II)]tetrafluoroborat (25d)*

Analog 35. aus 520 mg (1.07 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Mes]\}BF_4$ (**24d**), 182 mg (1.07 mmol) Butadien-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**23**) in 20 ml Acetonitril nach 10 d Rühren bei 75°C. - Ausb.: 355 mg (60 %). - Braunes Pulver. - Schmp.: 230 °C.

$C_{29}H_{38}BF_4FeO_6P$ (656.24)

Ber.: C 53.08, H 5.84

Gef.: C 52.90, H 5.52

39. *Strukturbestimmung von {(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl){(2,5-dihydroxyphenyl)(phenyl)[2-(2-pyridyl)ethyl]phosphan}eisen(II)}tetrafluoroborat (14b)*

Geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3][(CH_2)_2(2-py)]\}\}BF_4$ (**14b**) in Acetonitril erhalten.

Summenformel: $C_{31}H_{33}BF_4FeNO_4P$ Molekulargewicht: 657.23, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/n (No.14), $a = 8.8013(1) \text{ \AA}$, $b = 22.5864(3) \text{ \AA}$, $c = 15.5169(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 101.654(1)^\circ$, $V = 3021.01(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient $\mu(Mo-K_\alpha)$: 0.614 mm^{-1} , Dichte_{ber.}: 1.445 gcm^{-3} , Kristallgröße: $0.40 \times 0.30 \times 0.25 \text{ mm}$, Meßbereich: $2.83^\circ < \Theta < 25.00^\circ$, Gesamtelektronenzahl F(000): 1360, Meßtemperatur: 123(2) K, gemessene Reflexe: 46396 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 5318, zur Lösung verwendete Reflexe: 5318, Parameter: 399, Reflex-Parameter-Verhältnis: 13.33, Anzahl der restraints: 2, GooF = 1.040, Restelektronendichte: $0.316 / -0.276 \text{ e\AA}^{-3}$, $R_1 = 0.0292$, $wR_2 = 0.0724$.

Die Strukturlösung erfolgte durch die Patterson-Schweratom-Methode und die Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[13] und SHELXL-97^[14]. Die Nichtwasserstoffatome wurden durch Fourier-Transformation ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert (full-matrix least-squares). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung der Strukturaktoren berücksichtigt.

40. *Strukturbestimmung von {(Dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)[bis-(2,5-bishydroxyphenyl)(phenyl)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat-bis-acetonitril (17)*

Geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]_2\}\}BF_4 \cdot 2 MeCN$ (17) in Acetonitril erhalten.

Summenformel: $C_{29}H_{26}BF_4FeN_2O_6P$ Molekulargewicht: 672.15, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/c (No.14), $a = 10.3882(6) \text{ \AA}$, $b = 32.5379(16) \text{ \AA}$, $c = 8.7426(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 93.669(3)^\circ$, $V = 2949.0(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient $\mu(Mo-K_\alpha)$: 0.637 mm^{-1} , Dichte_{ber.}: 1.514 gcm^{-3} , Kristallgröße: $0.25 \times 0.10 \times 0.03 \text{ mm}$, Meßbereich: $2.72^\circ < \Theta < 25.00^\circ$, Gesamtelektronenzahl F(000): 1376, Meßtemperatur: 123(2) K, gemessene Reflexe: 10531 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 4245, zur Lösung verwendete Reflexe: 4245, Parameter: 403, Reflex-Parameter-Verhältnis: 10.53, Anzahl der restraints: 0, GooF = 0.667, Restelektronendichte: $0.257 / -0.302 \text{ e\AA}^{-3}$, $R_1 = 0.0423$, $wR_2 = 0.0566$.

Die Strukturlösung erfolgte durch die Patterson-Schweratom-Methode und die Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[13] und SHELXL-97^[14]. Die Nichtwasserstoffatome wurden durch Fourier-Transformation ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert (full-matrix least-squares). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung der Strukturaktoren berücksichtigt.

41. *Strukturbestimmung von $\{(Dicarbonyl)(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})[(2,5\text{-bis-hydroxyphenyl})(4\text{-hydroxy-phenoxy})(phenyl)phosphan]eisen(II)\}tetrafluoroborat$*
(18)

Geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)[2,5\text{-}(HO)_2C_6H_3](OC_6H_4OH)\}\}BF_4$ (18) in Acetonitril erhalten. Summenformel: $C_{30}H_{30}BF_4FeO_6P$, Molekulargewicht: 660.19. Weitere Angaben können aufgrund fehlender Daten nicht gemacht werden.

42. *Strukturbestimmung von $\{1\text{-}[Dicarbonyl](\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})ferrio\}\text{-}1\text{-phenyl-1-phospha-2-me-thoxycarbonylmethyl-4-aza-4-ethyl-cyclopentan-3,5-dion}\}tetrafluoroborat$* (22a)

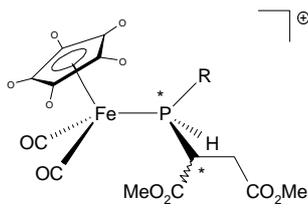
Geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)\{C(H)[C(H)_2(CO_2Me)]C(O)N(Et)C(O)\}\}\}BF_4$ (22a) in Acetonitril erhalten.

Summenformel: $C_{26}H_{31}BF_4FeNO_6P$, Molekulargewicht: 627.15, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 11.1520(2)$ Å, $b = 16.9497(4)$ Å, $c = 15.7245(4)$ Å, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 109.246(1)^\circ$, $V = 2806.18(11)$ Å³, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient $\mu(Mo\text{-}K_\alpha)$: 0.662 mm^{-1} , Dichte_{ber.}: 1.484 gcm^{-3} , Kristallgröße: $0.50 \times 0.40 \times 0.30$ mm, Transmissionsfaktoren: 79.26 - 81.96 %, Meßbereich: $1.82^\circ < \Theta < 28.28^\circ$, Gesamtelektronenzahl $F(000)$: 1296, Meßtemperatur: $123(2)$ K, gemessene Reflexe: 29839, unabhängige Reflexe: 6606, zur Lösung verwendete Reflexe: 6606, Parameter: 366, Reflex-Parameter-Verhältnis: 18.05, Anzahl der restraints: 0, GooF = 1.040, Restelektronendichte: $0.656 / -0.586\text{ eÅ}^{-3}$, $R_1 = 0.0331$, $wR_2 = 0.0830$.

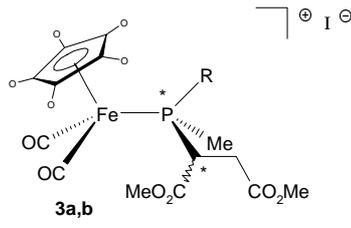
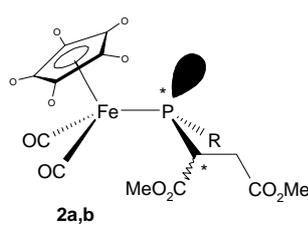
Die Strukturlösung erfolgte durch die Patterson-Schweratom-Methode und die Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[13] und SHELXL-97^[14]. Die Nichtwasserstoffatome wurden durch Fourier-Transformation ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert (full-matrix least-squares). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung der Strukturfaktoren berücksichtigt.

Literatur

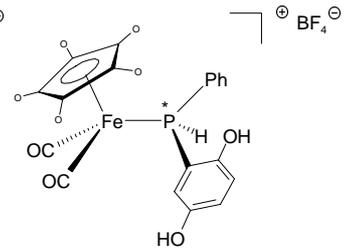
- [1] K. Thirase, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1998**.
- [2] W. Malisch, N. Gunzelmann, K. Thirase, M. Neumayerm, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 571(2), 215.
- [3] W. Malisch, K. Thirase, J. Reising, *Z.Naturforsch.* **1998**, 53(10), 1084.
- [4] W. Malisch, K. Thirase, F.-J. Rehmann, J. Reising, N. Gunzelmann *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 11, 1589.
- [5] N. Gunzelmann, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1998**.
- [6] A. N.Pudovik, G. V. Romanov, R. Y Nazmutdinov, *Zh. Obshch Khim.* **1975**, 45, 105.
- [7] A. N.Pudovik, G. V. Romanov, R. Y Nazmutdinov, *Zh. Obshch Khim.* **1979**, 49, 257.
- [8] A. N.Pudovik, G. V. Romanov, R. Y Nazmutdinov, *Zh. Obshch Khim.* **1979**, 49, 1942.
- [9] F.-J. Rehmann, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1998**.
- [10] W. F. McNamara, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Organometallics* **1987**, 5, 1747.
- [11] a) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim **1988**, 1414. - b) J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter deGruyter, Berlin-New York **1988**, S. 523.
- [12] C. Grundke, H. M. R. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1461.
- [13] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [14] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen **1997**.



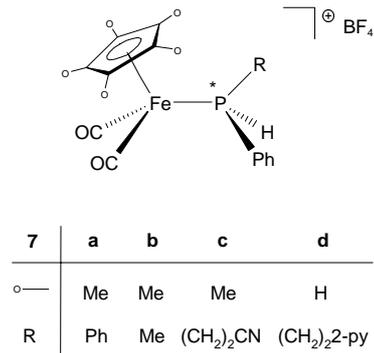
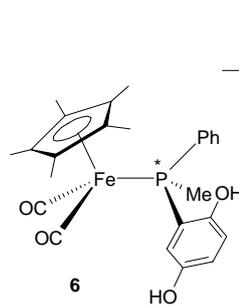
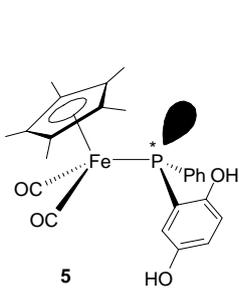
1	a	b	c
R	<i>t</i> -Bu	Ph	2-py
○	H	Me	Me



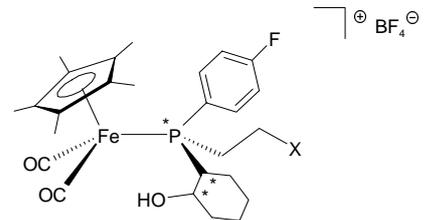
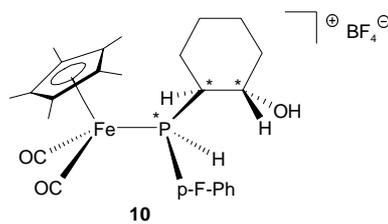
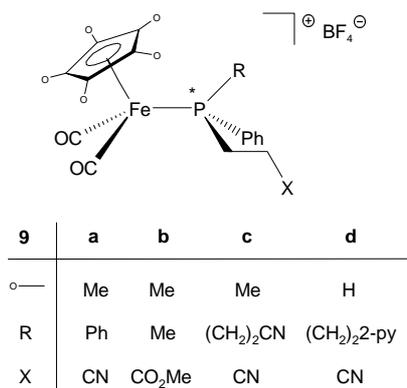
2/3	a	b
R	<i>t</i> -Bu	Ph
○	H	Me



4	a	b
○	Me	H

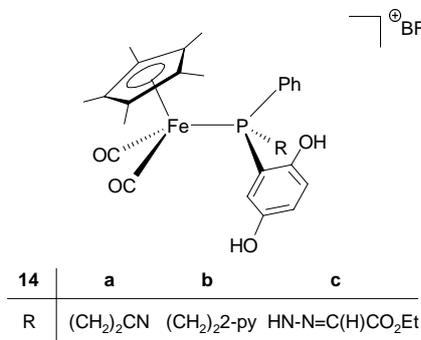
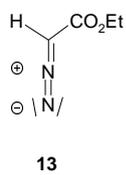
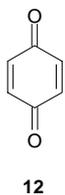


8	a	b	c
X	CN	CO ₂ Me	2-py



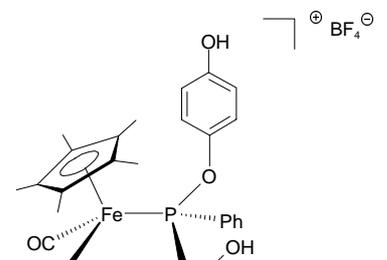
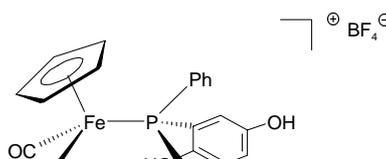
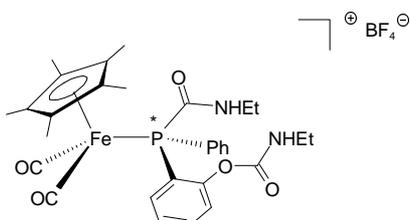
9	a	b	c	d
○	Me	Me	Me	H
R	Ph	Me	(CH ₂) ₂ CN	(CH ₂) ₂ 2-py
X	CN	CO ₂ Me	CN	CN

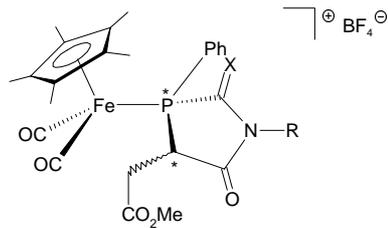
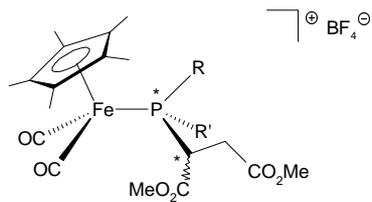
11	a	b
X	CN	2-py



R-N=C=X

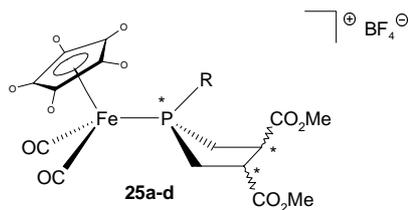
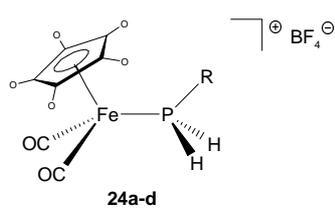
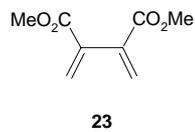
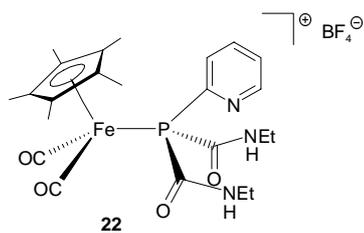
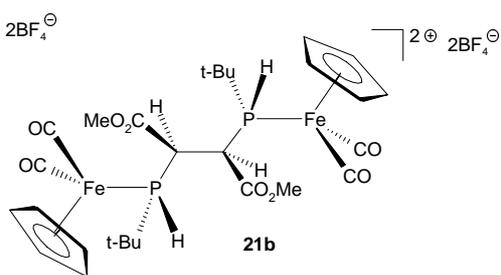
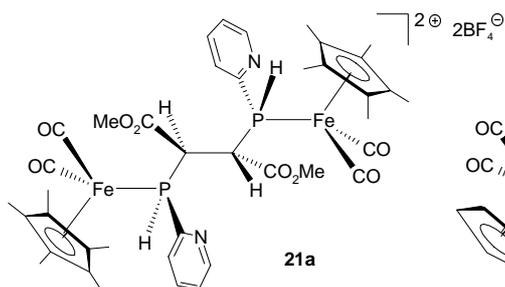
15	a	b	c
X	O	O	S
R	Et	Ph	Et





19	a	b	c	d
R	Ph	Ph	Ph	2-py
R'	(CH ₂) ₂ CN	(CH ₂) ₂ 2-py	HN-N=C(H)CO ₂ Et	C(O)NH ₂ Et

20	a	b	c
R	Et	Ph	Et
X	O	O	S



24/25	a	b	c	d
R	t-Bu	Ph	Mes	Mes
o	Me	Me	H	Me

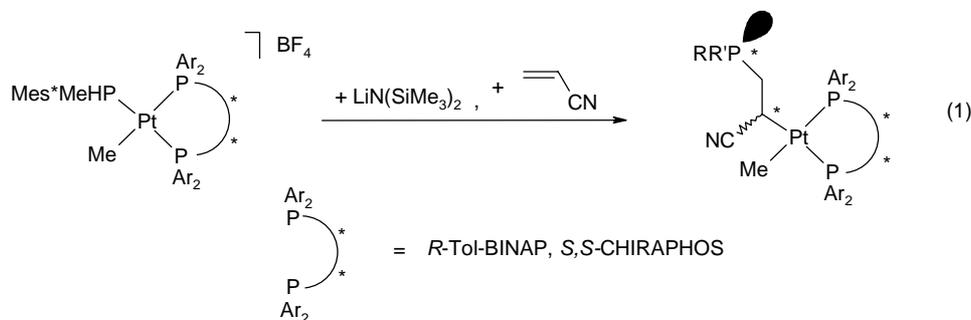
Kapitel D

**Synthese P-chiraler funktionalisierter
Phosphane aus *primär*- und *sekundär*-
Phosphan-Eisenkomplexen**

I. Kenntnisstand und Aufgabenstellung

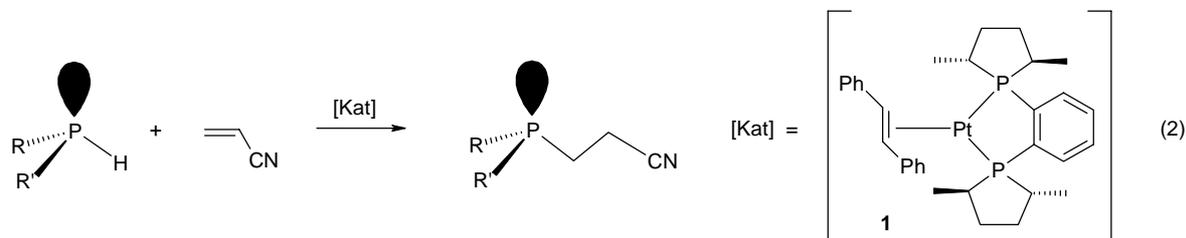
1. Enantioselektive Synthese von Phosphanen durch Metallassistenz

In der Literatur existieren bisher nur wenige Beispiele zur enantioselektiven Synthese von P-chiralen Phosphanen, bei denen chirale Chelatliganden eine stereochemische Induktion auf das Phosphoratom ausüben. Ein bemerkenswertes Beispiel stammt von *Wild*, der eine enantioselektive Alkylierung eines optisch reinen Ferriophosphans durchführte [siehe Allg. Kenntnisstand]^[1]. Auch die eingangs erwähnte Pt(II)-katalysierte Hydrophosphinierung von Acrylnitril von *Glueck* wurde in den letzten Jahren bezüglich ihrer stereochemischen Beeinflussung durch chirale Chelatliganden studiert [Gl. (1)].



Bei Verwendung von *S,S*-CHIRAPHOS werden vier Diastereomere im Verhältnis von 12:3:2:1 beobachtet, das sich bei *R*-Tol-BINAP nach 3:2:1:1 verändert^[2].

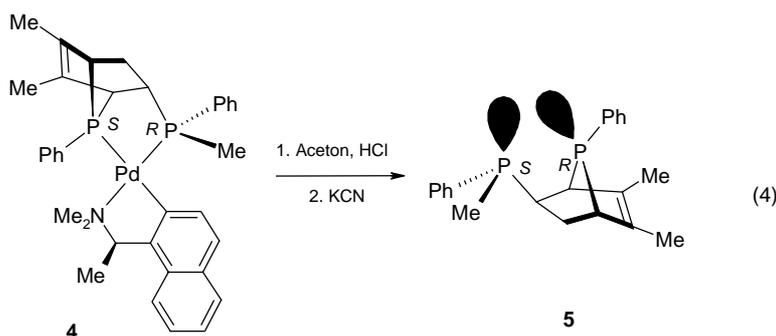
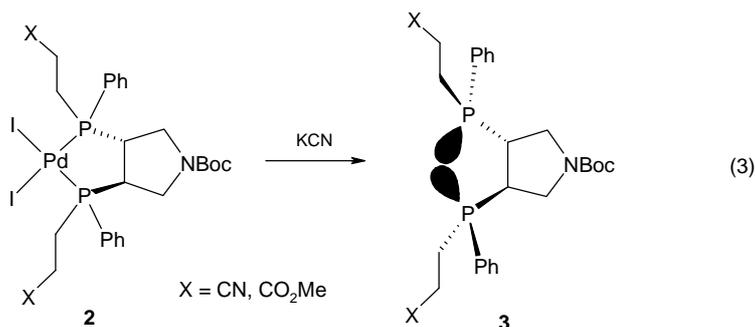
Dieselbe Arbeitsgruppe entwickelte darüberhinaus eine katalytische Variante dieser Reaktion, wobei als Präkatalysator der Pt(0)-Komplex **1** [Gl. (2)] Verwendung fand, der zur chiralen Induktion einen Me-DUPHOS-Chelatliganden trägt.



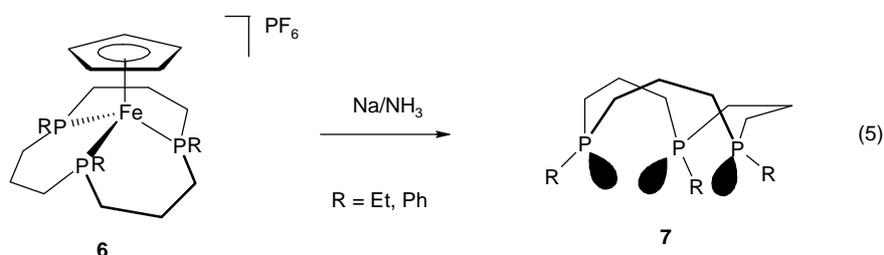
Beim Umsatz von *sekundär*-Phosphanen mit substituierten Acrylnitrilen und -estern, wurden in Gegenwart von **1** jedoch nur mäßige Enantiomerenüberschüsse von maximal 27% erzielt. Außerdem entstehen unerwünschte Nebenprodukte^[3].

2. Ablösung von Phosphanliganden

Ein wesentlicher Aspekt der metallassistierten Phosphansynthese ist die Abspaltung der aufgebauten Phosphanliganden vom Metallfragment. Unter den in der Literatur angeführten Beispielen ist die von *Nagel et. al.*^[4] bzw. *Leung et. al.*^[5] durchgeführte Freisetzung der Chelatphosphane **3** und **5** durch Reaktion der entsprechenden Palladiumkomplexe **2** und **4** mit KCN zu erwähnen [Gl. (3) und (4)].

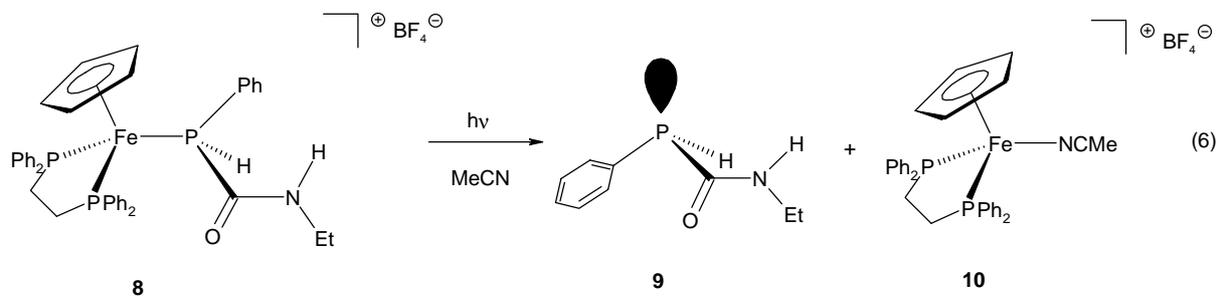


Die Gewinnung des an das Cp-Fe-Fragment koordinierten Triphosphacyclus **7** in freier Form wird durch Reduktion des Halbsandwichkomplexes **6** mit elementarem Natrium in flüssigem Ammoniak erzielt [Gl. (5)]^[6].



Ein gravierender Nachteil der Verfahren nach Gl. (3)-(5) ist der Verlust des Komplexfragments infolge Abbaureaktion.

Eine schonende Ablösung des Phosphanliganden aus dem *sekundär*-Phosphankomplex **8** lässt sich durch UV-Bestrahlung in Acetonitril erzielen, die neben dem freien Phosphan **9** den wieder einsetzbaren Acetonitril-Eisenkomplex **10** liefert^[7] [Gl. (6)].



Im Folgenden wird die Übertragbarkeit der in Kap. B vorgestellten Hydrophosphinierungsreaktionen auf kationische *primär*-Phosphan-Eisenkomplexe überprüft, die anstelle der beiden CO-Liganden die enantiomerenreinen Chelatphosphanliganden (4*R*,5*R*)-DIOP und (2*S*,3*S*)-CHIRAPHOS tragen. Dabei steht der Aspekt einer stereochemischen Induktion bei der Kopplung des *primären* Phosphans mit einfachen Alkenen im Vordergrund. Zusätzlich sollte die Wirksamkeit der in Kap. A synthetisierten Chelatphosphan-Eisenkomplexe bezüglich einer metallkatalysierten Variante der Hydrophosphinierungsreaktion untersucht werden.

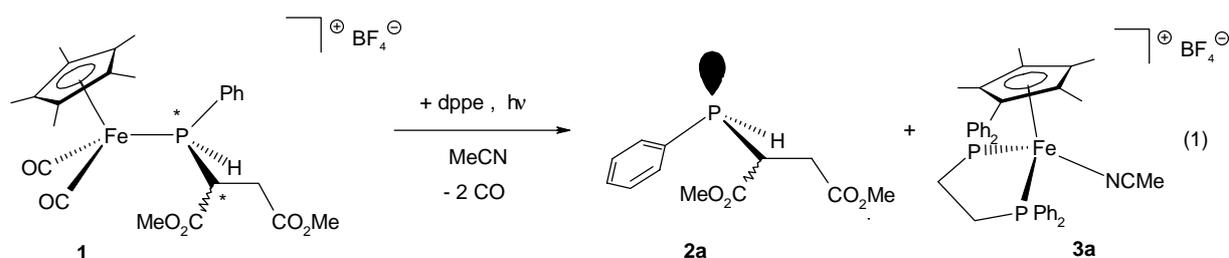
Ferner gilt es eine Methode zur Ablösung der Phosphanliganden der in Kap. B und C beschriebenen *sekundär*- bzw. *tertiär*-Phosphankomplexe zu entwickeln, die eine Isolierung des Phosphordonors in reiner Form, sowie eine möglichst quantitative Rückgewinnung des Metallfragments garantiert.

II. Präparative Ergebnisse

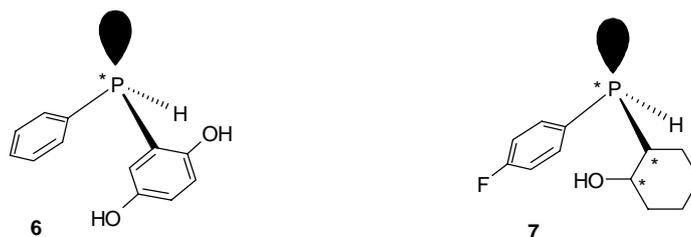
1. Freisetzung der Phosphanliganden aus den *sekundär*- bzw. *tertiär*-Phosphan-Eisenkomplexen

1.1. Sekundäre Phosphane

Ein wesentlicher Aspekt der metallassistierten Synthese von funktionalisierten Phosphanen ist deren Ablösung vom Metallfragment. Als leistungsfähige Methode hat sich hierbei die UV-Bestrahlung der in Acetonitril gelösten *sekundär*-Phosphan-Eisenkomplexe in Anwesenheit von dppe erwiesen^[7]. Bei der Bestrahlung des *sekundär*-Phosphan-Komplexes **1** unter diesen Bedingungen entsteht nahezu quantitativ das freie Phosphan **2a** zusammen mit dem Acetonitril-Eisenkomplex **3a**.

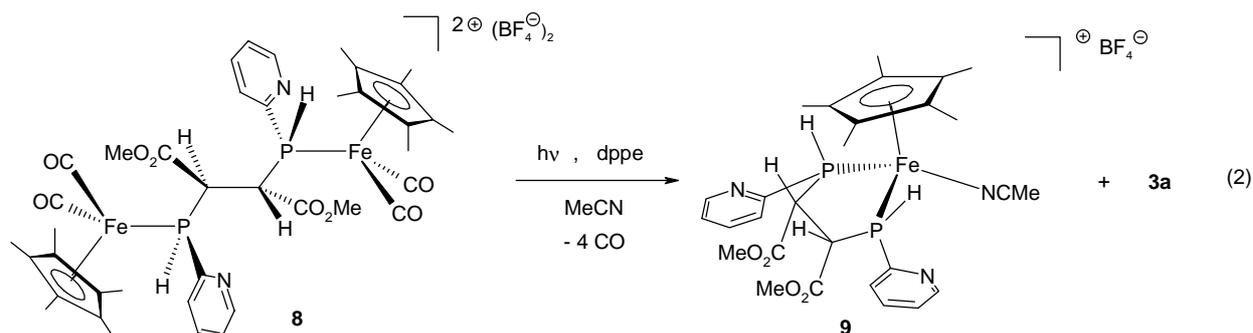


Die Isolierung des freien Phosphans **2a** gelingt über die Abtrennung des Kationkomplexes **3a** durch Fällung mit Diethylether und anschließender Extraktion des Rückstands der Mutterlauge mit Diethylether oder Pentan. Bei dieser Vorgehensweise resultiert **2a** in 82%-iger Ausbeute als luftempfindliches, orangefarbenes Öl. Nach analoger Methode sind auch die *sekundär*-Phosphane **6** und **7** aus den *sekundär*-Phosphan-Komplexen $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{H})(\text{Ph})[2,5-(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3]\}\}\text{BF}_4$ (**4**) und $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{H})(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)(2\text{-OH-cyc})\}\}\text{BF}_4$ (**5**) in Ausbeuten um 85% erhältlich.



6 wird als beigefarbener Feststoff, **7** als orangefarbenes Öl isoliert, die gute Löslichkeit in Benzol, Toluol oder Diethylether besitzen.

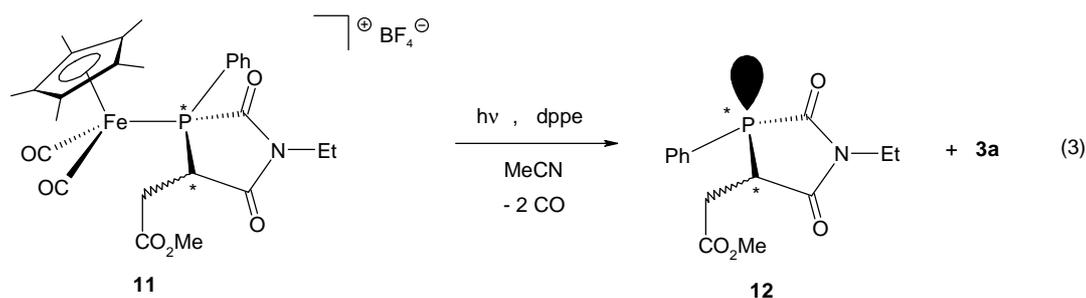
Ein Versuch, den bidentaten Phosphanliganden des Zweikernkomplexes **8** mit Hilfe dieser Methode freizusetzen, führt nicht zum Erfolg. Es entsteht ein 1:1-Gemisch des dppe-Acetonitrilkomplexes **3a** und des Chelatphosphankomplexes **9**, der inert gegenüber einer Ablösung des Chelatphosphanliganden durch Photoreaktion ist [Gl. (2)].



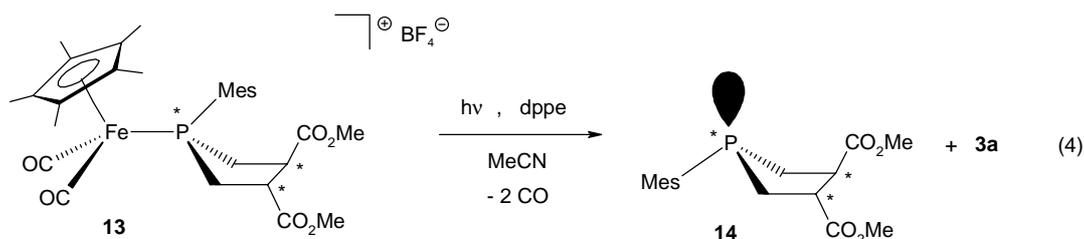
Die Ablösung des α -Hydroxyphosphanliganden des *sekundär*-Phosphankomplexes $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{H})(\text{Ph})[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]\}\}\text{BF}_4$ (**10**) gelingt problemlos unter Freisetzung des Acetonitrilkomplexes $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{dppe})\text{Fe}(\text{NCMe})]\text{BF}_4$ (**3b**), jedoch ist das freie Phosphan $\text{P}(\text{H})(\text{Ph})[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]$ unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil und zerfällt, vermutlich über eine nicht charakterisierbare Diphosphanspezies, zu PhPH_2 .

1.2. Tertiäre Phosphane

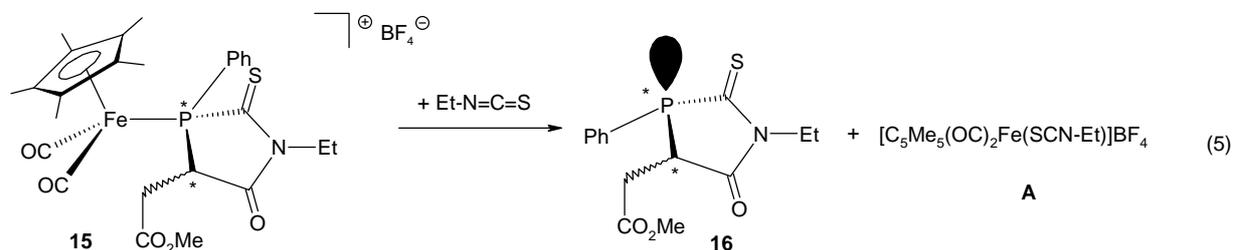
Die unter 1.1. beschriebene Methode zur Ablösung der *sekundären* Phosphane ist auch bei den *tertiär*-Phosphankomplexen wirksam. So werden bei Bestrahlung der Phospholankomplexes **11** mit dppe in Acetonitril der freie Ligand **12** in guter Ausbeute analysenrein erhalten [Gl. (3)].



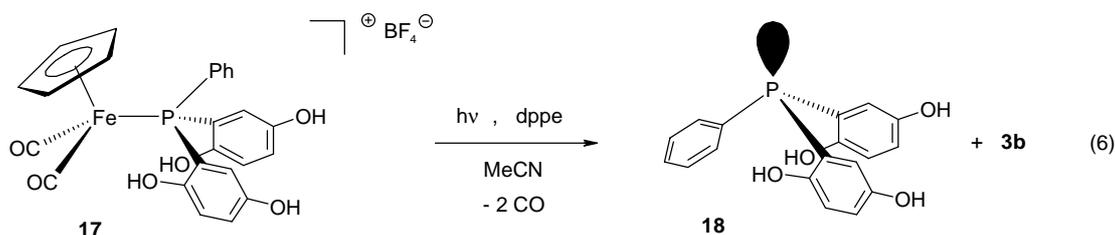
12 fällt als farbloses luftstables Pulver an, wobei das Diastereomerenverhältnis von 89:21 sehr gut mit dem des *tertiär*-Phosphankomplexes **11** (83:17) korreliert. Die Struktur von **12** konnte durch Röntgenstrukturanalyse gesichert werden. Analoge Umsetzung von **13** ergibt **14**, das als gelbes Öl isoliert wird, und diastereomerenrein anfällt, da auch der Phospholankomplex **13** diastereomerenrein eingesetzt wurde [Gl. (4)].



Beim Aufbau des Phospholankomplexes **15** ausgehend von $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{H})(\text{Ph})[\text{C}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{H})_2\text{CO}_2\text{Me}]\}\text{BF}_4$ und Ethylisothiocyanat tritt eine Abspaltung des Phosphaheterocyclus **16** durch überschüssiges Ethylisothiocyanat ein, vermutlich unter zusätzlicher Bildung des Isothiocyanatkomplexes **A** [Gl. (5)].



Die hierdurch angezeigte Möglichkeit einer Verdrängung des Phosphans durch Isothiocyanat ist präparativ nutzbar. **16** wird durch Extraktion mit Diethylether als braunes Öl erhalten. Durch die Methode der Bestrahlung in Gegenwart von dppe ist auch das Bis[2,5-bis(hydroxy)phenyl]phenylphosphan **18** aus dem *tertiär*-Phosphankomplex **17** ablösbar. **18**, das als weißes Pulver isoliert wird, zeigt mäßige Löslichkeit in Diethylether [Gl. (6)].

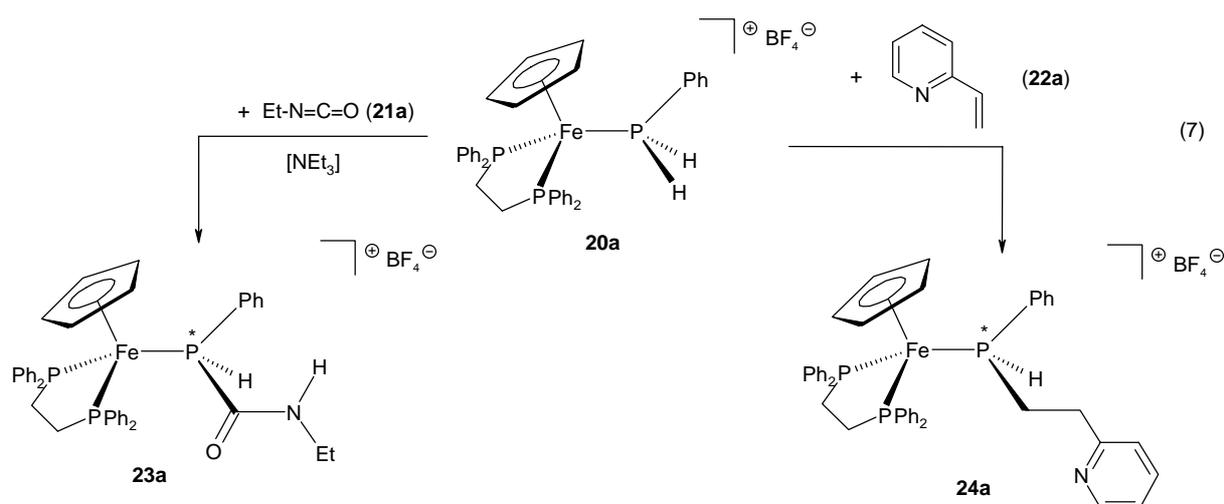


18 zeigt temperaturabhängige ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren, die auf eine Rotationshinderung der Bishydroxyphenylsubstituenten bei niedrigen Temperaturen hinweisen. Durch Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ konnte das Auftreten zweier unterschiedlicher 2,5-Bishydroxyarylsubstituenten nachgewiesen werden.

Der Versuch, den Phenoxyphosphanliganden von $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{Ph})[2,5-(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})\}\}\text{BF}_4$ (**19**) freizusetzen, blieb bislang ohne Erfolg. Zwar lässt sich der Acetonitrilkomplex **3a** erhalten, allerdings erfolgt Zersetzung von $\text{P}(\text{Ph})[2,5-(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ unter den Bedingungen der Bestrahlung, was ein komplexes, nicht aufklärbares Produktgemisch liefert.

2. Insertion von Alkenen in die P-H-Bindung von Chelatphosphancomplexen

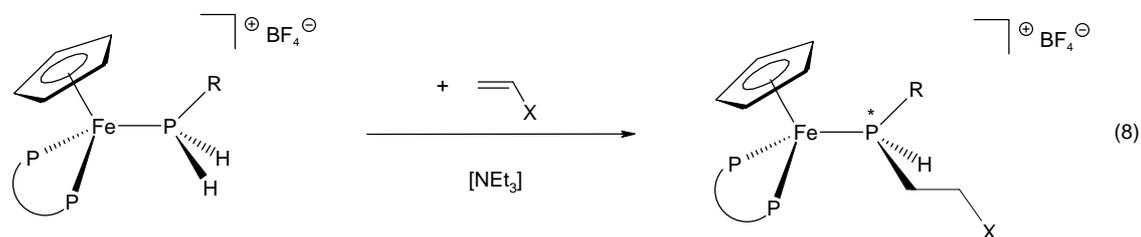
Hydrophosphinierungsreaktionen von Chelatphosphan-substituierten *primär*-Phosphancomplexen kommt Bedeutung im Zusammenhang mit der Ablösung am Eisen aufgebauter Phosphanliganden zu. In ersten Untersuchungen wurde die Insertion von Ethylisocyanat (**21a**) bzw. 2-Vinylpyridin (**22a**) in die P-H-Bindung des *primär*-Phosphan(dppe)komplexes **20a** bei Raumtemperatur in Dichlormethan durchgeführt [Gl. (7)].



Die *sekundär*-Phosphancomplexe **23a** und **24a** werden als gelbe Feststoffe in guten Ausbeuten erhalten und zeigen gute Löslichkeit in Acetonitril und Dichlormethan. Für

24a verlängert sich die Reaktionsdauer gegenüber der entsprechenden Dicarbonylverbindung $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[(CH_2)_2(2-py)]\}\}BF_4$ von 30 min auf 8 d. Für den Pentamethylcyclopentadienyl-Vertreter $\{C_5Me_5(dppe)Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ bleibt die Reaktion mit **22a** aus sterischen Gründen aus.

Einführung der chiralen Chelatliganden CHIRAPHOS oder DIOP in kationische *primär*-Phosphankomplexe schafft die Voraussetzung einer Stereodifferenzierung der beiden P-H-Funktionen des RPH₂-Liganden. Bei der Insertion von organischen Mehrfachbindungssystemen sollten daher die beiden P-H-Funktionen unterschiedliche Reaktivität entwickeln, woraus sich eine Kontrolle der Konfiguration des Phosphoratoms ergibt. Zum Nachweis dieser asymmetrischen Induktion wurden die *primär*-Phosphankomplexe **20b-d** mit Acrylnitril (**22b**) bzw. Acrylsäuremethylester (**22c**) unter Triethylaminkatalyse in Dichlormethan umgesetzt. Nach maximal 7 d erhält man die diastereomeren *sekundär*-Phosphankomplexe **24b-d** in Ausbeuten von ca. 90% [Gl. (8)].



20	b	c	d
P _[2]	DIOP	DIOP	CHIRAPHOS
R	<i>n</i> -Bu	Ph	Ph

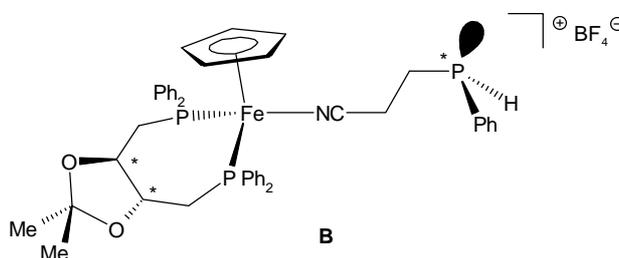
22	b	c
X	CN	CO ₂ Me

24	b	c	d
P _[2]	DIOP	DIOP	CHIRAPHOS
R	<i>n</i> -Bu	Ph	Ph
X	CN	CO ₂ Me	CN

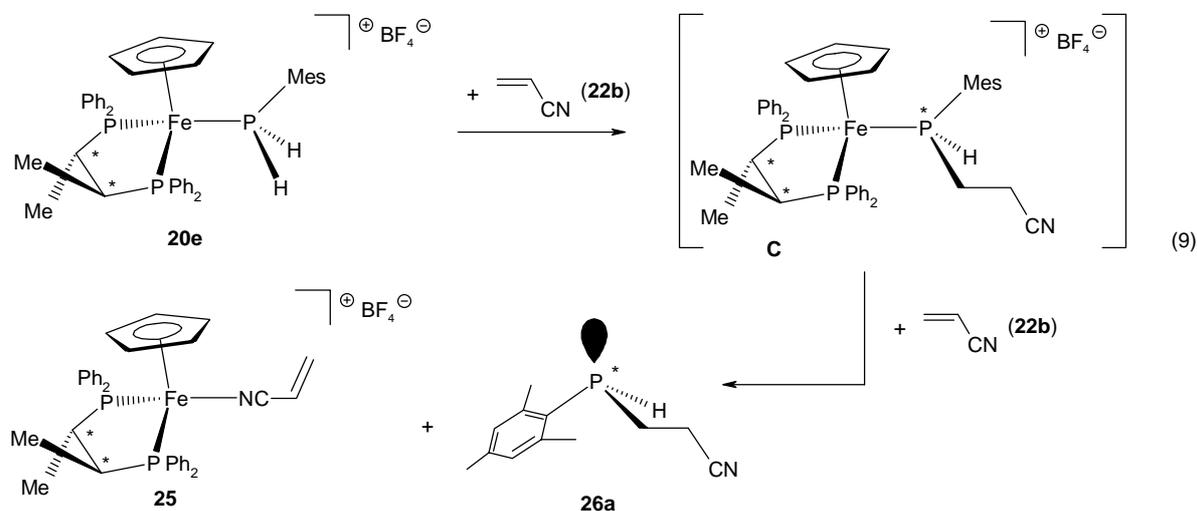
Das Diastereomerenverhältnis beträgt 69:31 (**24b**), 75:25 (**24c**) bzw. 85:15 (**24d**), woraus sich eine mäßige bis brauchbare Enantioselektivität für die Bildung des P-chiralen Phosphanliganden ableitet. Die gelben bis orangefarbenen Kristallpulver weisen gute Löslichkeit in Dichlormethan und Acetonitril auf. Allerdings zeigt **24d** in Acetonitril eine langsame Abspaltung des *sekundär*-Phosphans vom Eisen.

Bei der basenkatalysierten Umsetzung des DIOP-substituierten Phenylphosphankomplexes **20c** mit Acrylnitril **22b** in Acetonitril wird direkte Bildung von

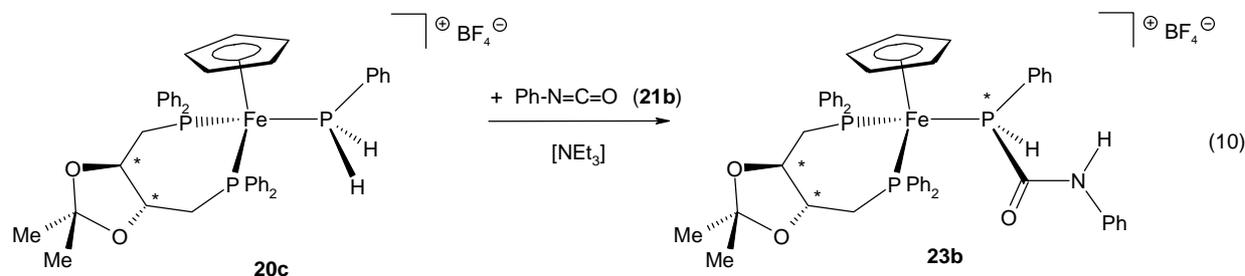
$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{DIOP})\text{Fe}(\text{NCMe})]\text{BF}_4$ (**25b**) und des freien *sekundär*-Phosphans $\text{Ph}(\text{H})\text{P}[(\text{CH}_2)_2\text{CN}]$ beobachtet. Umsetzung in Dichlormethan liefert ein Produktgemisch, in dem der zu **24** analoge *sekundär*-Phosphankomplex ^{31}P -NMR-spektroskopisch eindeutig identifiziert werden kann. Zusätzlich entsteht eine Verbindung, deren ^{31}P -NMR-Spektrum neben einem AB-System für den Chelatphosphanliganden eine Resonanz im Bereich von freien *sekundär*-Phosphanen bei -53.35 ppm zeigt. Aufgrund dieser Befunde handelt es sich vermutlich um Verbindung **B** mit einem N-koordinierenden Liganden, der aus einer Umkoordination des (2-Cyanethyl)phenylphosphans resultiert.



Eine quantitative Ablösung des aufgebauten Phosphanliganden beobachtet man bei der Umsetzung des Mesitylphosphankomplexes **20e** mit mehr als zwei Äquivalenten Acrylnitril (**22b**). Hier ist der *sekundär*-Phosphankomplex **C** zwar ^{31}P -NMR-spektroskopisch beobachtbar, es findet aber spontan eine quantitative Ligandenaustauschreaktion unter Abspaltung des *sekundär*-Phosphans $(\text{H})\text{P}(\text{Mes})[(\text{CH}_2)_2\text{CN}]$ (**26a**) und Ausbildung des Acrylnitrilkomplexes **25** statt [Gl. (9)]. Die Isolierung des freien Phosphans **26a** gelingt in 83%-iger Ausbeute wie unter 1.1. beschrieben und wird in Form eines orangefarbenen Öls erhalten.

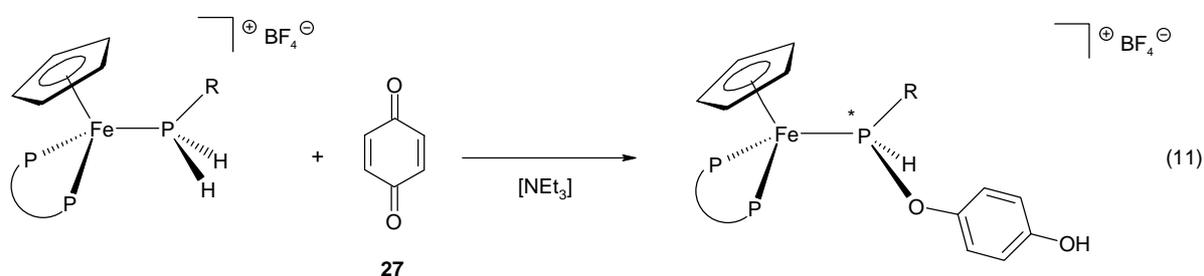


Neben elektronenarmen Alkenen ist auch die Insertion von Heteroallenen in die P-H-Bindung von optisch reinen *primär*-Phosphankomplexen möglich, wie das Beispiel der Umsetzung von **20c** mit Phenylisocyanat (**21b**) in Dichlormethan zu **23b** zeigt [Gl. (10)].



23b wird nach einer Reaktionszeit von 14 d in einer Ausbeute von 78% in einem Diastereomerenverhältnis von 85:15 isoliert.

Die basenkatalysierte Reaktion der chiralen *primär*-Phosphankomplexe **20c,e** mit *p*-Benzochinon (**27**) führt im Gegensatz zur Umsetzung der *primär*-Phosphankomplexe $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(H)_2R]\}BF_4$ (R = Alkyl, Aryl) nicht zum erwarteten Aufbau von 2,5-Bishydroxyphenylphosphanliganden, sondern es ist die Bildung eines 4-Hydroxyphenoxysubstituenten bevorzugt. Dieser Reaktionsweg wurde als Folge der sterisch anspruchsvollen Koordinationssphäre des Eisenatoms bisher nur bei *sekundär*-Phosphankomplexen beobachtet (vgl. Kap. C). Als Produkte werden die *sekundären* Phenoxyphosphankomplexe **28a,b** [Gl. (11)] als stabile Verbindungen in hohen Ausbeuten isoliert, die in ihren Eigenschaften weitgehend denen der *sekundär*-Phosphankomplexe **24a-d** entsprechen.



20	c	e
P _[2]	DIOP	CHIRAPHOS
R	Ph	Mes

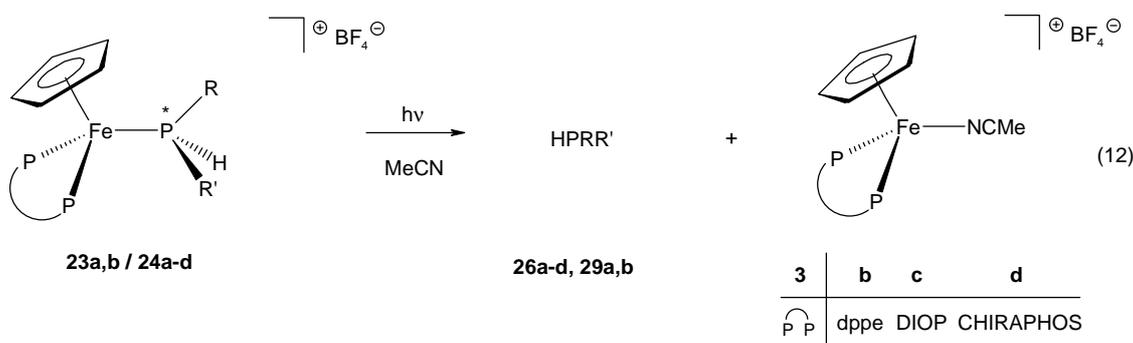
28	a	b
P _[2]	DIOP	CHIRAPHOS
R	Ph	Mes

28a,b zeigen die charakteristische ^{31}P -NMR-Tieffeldresonanz bei 180.90 (**28a**) und 166.34 ppm (**28a'**) bzw. 137.80 (**28b**) und 140.13 ppm (**28b'**) und werden in einem Diastereomerenverhältnis von 70:30 (**28a**) bzw. 84:16 (**28b**) erhalten.

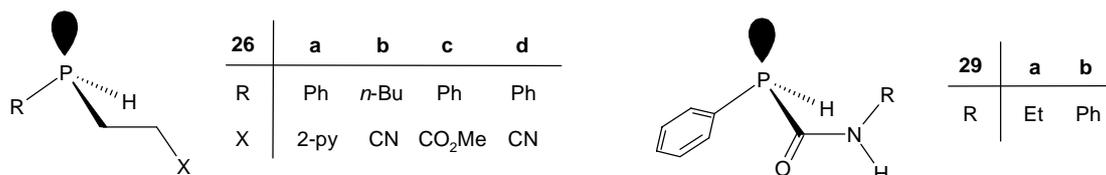
Bei der Umsetzung des CHIRAPHOS-substituierten Phenylphosphankomplexes $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{DIOP})\text{Fe}[\text{P}(\text{H})_2\text{Ph}]\}\text{BF}_4$ (**20d**) mit *p*-Benzochinon (**27**) entsteht ein Produktgemisch, das ^{31}P -NMR-spektroskopisch Anhaltspunkte für die Bildung von einfach und zweifach substituierten 2,5-Bishydroxyphenylverbindungen liefert. Da DIOP sterisch anspruchsvoller als CHIRAPHOS ist, lässt dies den Schluss zu, dass eine P-Arylierung, sowie eine Zweifachinsertion nur dann eintritt, wenn der räumliche Anspruch des Chelatliganden und der Phosphorsubstituenten gering ausfällt.

2.1. Ablösung der Phosphanliganden

In Kap. A wurde bereits erwähnt, dass die Chelatphosphan-substituierten *primär*-Phosphan Komplexe **20** in Acetonitril einen langsamen Austausch des *primär*-Phosphanliganden gegen Acetonitril erfahren. Nach Gl. (9) besteht auch die Möglichkeit, durch einfachen Ligandenaustausch mit Nitrilen die aufgebauten *sekundär*-Phosphanliganden zu verdrängen. Hierzu bietet sich vornehmlich Acetonitril an, das dann in vorteilhafter Weise zu den Acetonitril-Komplexen **7b-d** führt, die als Vorstufen der *primär*-Phosphan Komplexe vom Typ **1** fungieren. Diese Ligandenaustauschreaktion verläuft nur bei dem Mesitylphosphanvertreter **C** aus Gl. (9) rasch und vollständig, kann aber, wie das Beispiel der *sekundär*-Phosphan Komplexe **23a,b** und **24a-d** zeigt, durch UV-Bestrahlung erheblich beschleunigt werden [Gl. (12)].



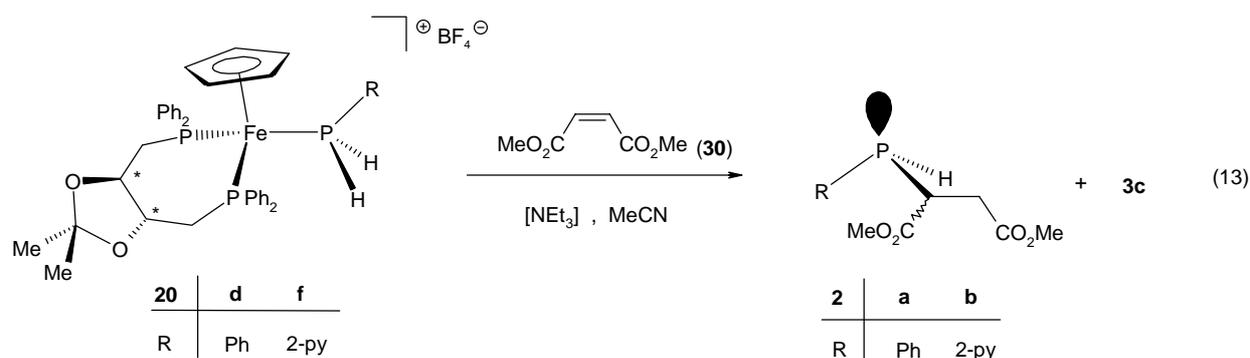
Die Isolierung der freien sekundär-Phosphane **26a-d** bzw. **29a,b** gelingt wie vorstehend beschrieben. **26a-d** bzw. **29a,b** werden in Ausbeuten von 64-79% als schwach orange gefärbte Öle erhalten und besitzen gute Löslichkeit in unpolaren organischen Solventien wie Benzol, Toluol, Diethylether oder Pentan und sind nur mäßig luftempfindlich. Die kationischen Acetonitrilkomplexe **3b-d** werden in Ausbeuten von 90-95% zurückgewonnen.



Der Versuch einer Abspaltung des Phenoxyphosphanliganden P(Ph)[2,5-(HO)₂C₆H₃](OC₆H₄OH) aus **28a** gemäß Gl. (12) führt zwar zur Isolierung der Acetonitrilkomplexe **3c,d**, allerdings finden sich bei Aufarbeitung des Etherextraktes nur phosphorhaltige Zersetzungsprodukte unbekannter Konstitution.

2.2. Insertion von Maleinsäuredimethylester

Als Besonderheit der Umsetzung der DIOP-substituierten primär-Phosphankomplexe **20d,f** mit Maleinsäuredimethylester (**30**) ist das Ausbleiben einer Insertion in Dichlormethan unter Basenkatalyse zu nennen. Führt man jedoch die Reaktion in Acetonitril aus, so lassen sich die freien Phosphane **2a,b** zusammen mit dem Acetonitrilkomplex **3c** in einem Schritt erhalten [Gl. (13)], d.h. es erfolgt eine spontane Abspaltung der am Eisen aufgebauten Phosphane durch das Solvens.



Der DIOP-Acetonitril-Eisenkomplex **3c** kann durch Ausfällen aus der konzentrierten Reaktionslösung mit Diethylether in einer Ausbeute von 81 bzw. 93% gewonnen werden. Die freien Phosphane **2a,b** werden durch Eindampfen der Acetonitril/Etherlösung und anschließender Extraktion des öligen Rückstands mit Toluol in 88 bzw. 95%-iger Ausbeute als gelb-orange luftempfindliche Öle isoliert.

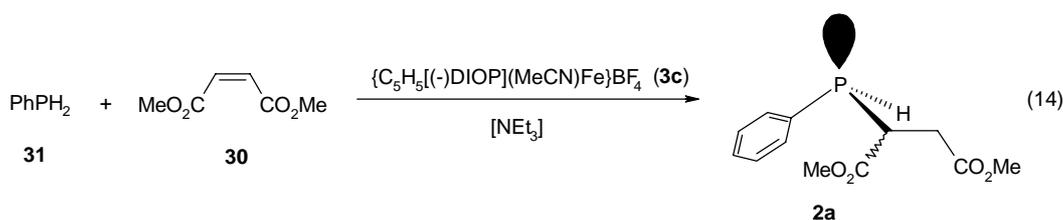
Die problemlose Gewinnung des DIOP-Acetonitril-Eisenkomplexes **3b**, der sich erneut in die *primär*-Phosphan-Ausgangskomplexe **1c,f** umwandeln lässt, ermöglicht den metall-assistierte Aufbau funktionalisierter Phosphane in einem Kreisprozess.

Das Diastereomerenverhältnis der *sekundären* Phosphane **2a,b** ist mit 73:23 (**2a**) und 52:48 (**2b**) eher mäßig, somit ist nur ein geringer Einfluß des chiralen DIOP-Liganden auf die Diastereoselektivität gegeben. Die durch (-)-DIOP induzierte Enantioselektivität wurde bislang nicht überprüft.

Bemerkenswert ist auch, dass im Fall der Umsetzung des 2-Pyridylvertreter **20f** mit **30** die Reaktion nur in Gegenwart katalytischer Mengen NEt_3 abläuft, woraus folgt, dass die intramolekulare P-H-Aktivierung durch das Pyridyl-Stickstoffatom nicht mehr ausreichend ist.

2.3. Katalytische Hydrophosphinierung von Phenylphosphan mit Maleinsäuredimethylester

Die glatt ablaufende Anlagerung eines *primär*-Phosphans an den Acetonitrilkomplex $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{DIOP})\text{Fe}(\text{NCMe})]\text{BF}_4$ (**3c**) und die spontane Abspaltung der aufgebauten Succinylphosphane **2a,b** nach Gl. (13) legt die Möglichkeit der katalytischen Synthese von **2** mittels **3c** nahe. Wird ein Gemisch aus Phenylphosphan (**31**) und Maleinsäuredimethylester (**30**) in Acetonitril mit einer katalytischen Menge an NEt_3 und 27 Mol% des (-)-DIOP-Acetonitril-Eisenkomplexes **3c** versetzt, so bildet sich nach 27 d in 97%-iger Ausbeute das funktionalisierte Phosphan **2a** in einem Diastereomerenverhältnis von 69:31 [Gl. (14)].



Bei dieser Hydrophosphinierungsreaktion wird der in Abb. 1 skizzierte Katalysezyklus durchlaufen. Phenylphosphan **31** substituiert einleitend labil gebundenes Acetonitril in **3c** unter Bildung des primär-Phosphan-DIOP-Eisenkomplexes **20c**, der auch ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbar ist. Es schließt sich die basenkatalysierte, zum Monoinsertionsprodukt **D** führende Insertion von Maleinsäuredimethylester (**30**) in die P-H-Bindung von **20c** an. Der sekundär-Phosphanligand von **D** erfährt spontanen Austausch gegen ein Acetonitrilmolekül unter Freisetzung von **2a**. Resultierendes **3c** kann dann erneut den Katalysezyklus durchlaufen. Die analoge Umsetzung ohne die katalytisch aktive Spezies **3c** führt zu einer wesentlich langsameren Reaktion ohne erkennbare Diastereoselektivität.

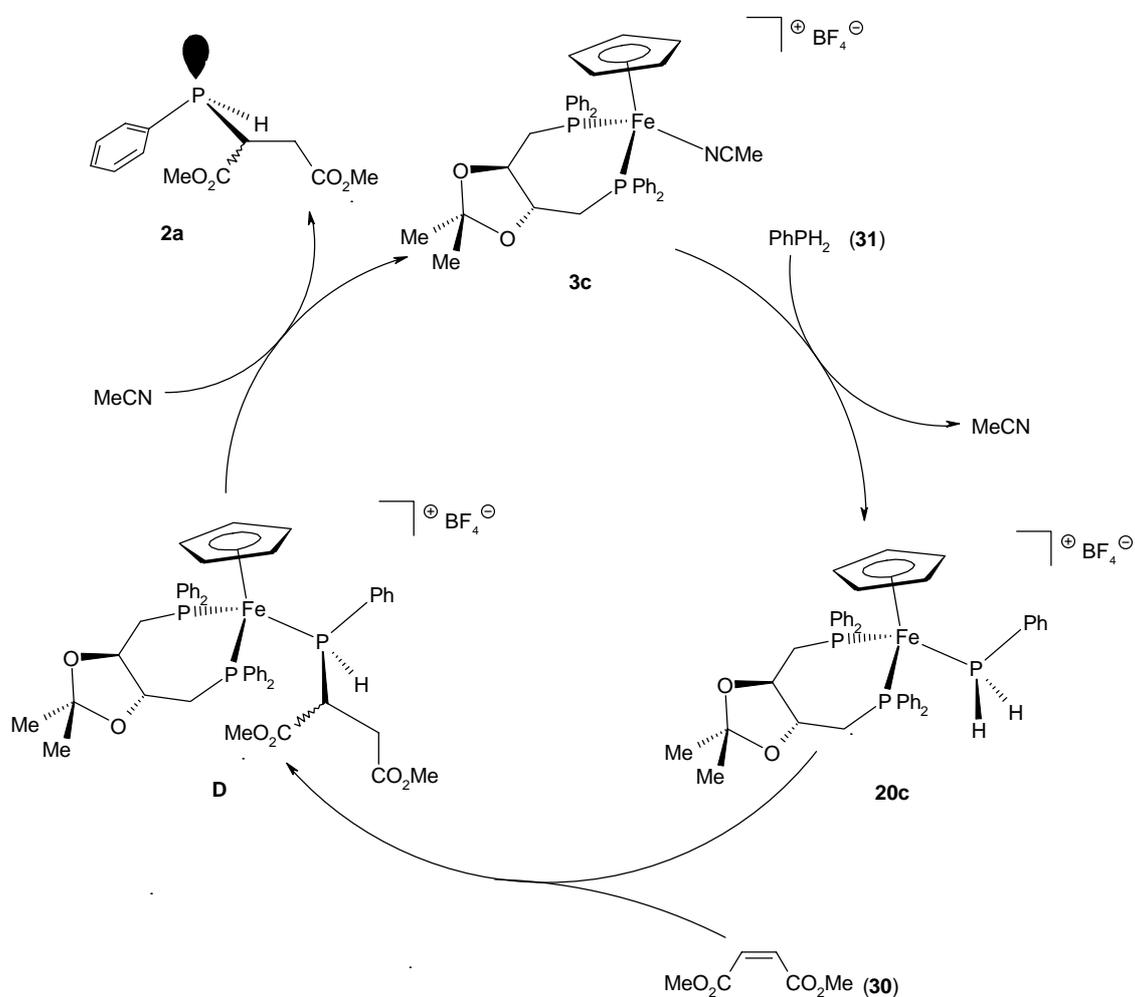
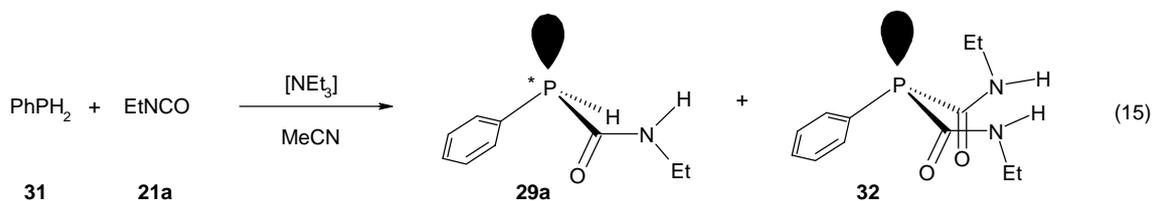


Abb. 1. Katalysezyklus der Hydrophosphinierung von **30**

Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse legen nahe, dass es sich bei dieser katalytischen Variante der Hydrophosphinierungsreaktion wohl um einen Spezialfall handelt. Aufgrund der besonderen sterischen Verhältnisse ist für **D** in Acetonitril eine schnelle, spontane Abspaltung des Succinylphosphanliganden zu beobachten, was die Voraussetzung für die Katalyse darstellt. Dies scheint beispielsweise für die 2-Cyanethylphosphankomplexe **24a,d** nicht gegeben, da in diesem Fall die Phosphanablösung langsam und nicht vollständig abläuft.

3. Metallfreie Hydrophosphinierungsreaktionen

Zu Kontrollzwecken wurden einige Hydrophosphinierungsreaktionen mit freien *primär*-Phosphanen durchgeführt und deren Chemo- bzw. Stereoselektivität erfasst. Bei der basenkatalysierten Umsetzung von PhPH₂ (**31**) mit einem Äquivalent Ethylisocyanat (**21a**) wird ein 1:1-Gemisch aus Mono- und Bis-Hydrophosphinierungsprodukt **29a** und **32** isoliert, das außerdem noch unumgesetztes *primär*-Phosphan **31** enthält [Gl. (15)].



Demnach existiert keine Differenzierung zwischen den P-H-Funktionen von **31** und **29a**. Durch die Zugabe eines weiteren Äquivalents **21a** kann schließlich das bisher unbekannte Bis-(N-ethyl)-carbamoylphenylphosphan **32** als farbloser kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 89% isoliert werden. Diese Ergebnisse zeigen, dass für die chemoselektive Monoinserterion von Ethylisocyanat **21a** in die P-H-Bindung von Phenylphosphan **31** die Koordination des *primär*-Phosphans an ein Übergangsmetallfragment nötig ist.

Basenkatalysierte Umsetzung von **31** mit *p*-Benzochinon **27** zeigt nach 4 Wochen Reaktionsdauer im ³¹P-NMR-Spektrum die Bildung einer geringen Menge an Zersetzungsprodukten unbekannter Struktur an. Ein Hinweis für die Bildung der Phosphane

Ph(H)P[2,5-(HO)₂C₆H₃] (**6**) oder P(Ph)[2,5-(HO)₂C₆H₃]₂ (**18**) konnte nicht gefunden werden.

Die Wirksamkeit des Hydrophosphinierungskatalysators **3c** wird durch die Umsetzung von Phenylphosphan **31** mit Maleinsäuredimethylester **30** unter den Bedingungen von Gl. (13) ohne Zusatz von **3c** bewiesen. Selbst nach mehrmonatigem Stehen der Lösung bei Raumtemperatur konnte keine vollständige Umsetzung von **31** beobachtet werden, weiterhin entstehen mehrere Nebenprodukte unbekannter Konstitution.

Diese Beispiele zeigen deutlich den Vorteil einer Aktivierung der P-H-Funktion von *primär*-Phosphanen durch das Eisenfragment für die hier vorgestellten Hydrophosphinierungsreaktionen. Demnach garantieren kationische *primär*-Phosphan-Eisen-Halbsandwichkomplexe eine Kontrolle der Chemo- als auch der Stereoselektivität bei Hydrophosphinierungsreaktionen.

III. Spektroskopische Befunde

$R(H)P[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]$ ($R = Ph, 2-py$) (**2a,b**),

$(Ph)P\{C(H)[C(H)_2(CO_2Me)]C(O)N(Et)C(O)\}$ (**12**)

Im 1H -NMR-Spektrum von **2a,b** erscheinen die P-H-Resonanzen als dd-Signale im Bereich von 4.56 bis 4.24 ppm mit $^1J(PH)$ -Kopplungen von 219.7 bis 214.5 Hz. Die Kopplungskonstante verringert sich somit um ca. 170 Hz beim Übergang vom tetra-valenten Phosphor der Komplexverbindungen **1**, **11** zum trivalenten Phosphor der freien Phosphane **2a,b**, **12**. Die Resonanzen der Succinylgruppe in **2a,b** sind denen des Eduktkomplexes **1** sehr ähnlich.

In den ^{13}C -NMR-Spektren erscheinen die Resonanzen der Methinkohlenstoffatome in einem Bereich von 37.57 bis 36.52 ppm und ergeben eine $^1J(PC)$ -Kopplung von 22.1 bis 20.7 Hz. Die Methylenkohlenstoffatome treten bei 35.29 bzw. 31.94 ppm in Resonanz, wobei sich für **2a,b** Dublettsignale mit einer $^2J(PCC)$ -Kopplung von 18.6 bzw. 15.5 Hz finden. Die entsprechende Kopplung in **12** beträgt dagegen nur 3.1 Hz. Im ^{31}P -NMR-Spektrum finden sich Singulett-Signale zwischen -38.14 und 22.37 ppm.

$Ph(H)P[2,5-(HO)_2C_6H_3]$ (**6**) und $P(H)(p-F-C_6H_4)(2-OH-cyc)$ (**7**)

Ähnlich wie bei den sekundär-Phosphanen **26a-e**, **29a,b** tritt der P-H-Wasserstoff in den 1H -NMR-Spektren von **6** bzw. **7** bei 5.11 bzw. 4.09 ppm auf. Es findet sich eine $^1J(PH)$ -Kopplung von 222.9 bzw. 217.6 Hz, wobei für **7** eine zusätzliche $^3J(HCPH)$ -Kopplung von 5.1 Hz zu beobachten ist.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** erscheinen die Kohlenstoffatome C-2 und C-5 bei 152.05 bzw. 151.09 ppm als Dublettsignale, mit einer $^2J(PCC)$ -Kopplung von 9.7 Hz bzw. einer $^3J(PCCC)$ -Kopplung von 4.5 Hz. C-1 wird bei 122.76 ppm mit einer $^1J(PC)$ -Kopplung von 12.1 Hz beobachtet. C-6 und C-3 treten bei 121.80 bzw. 116.61 ppm als Dublettsignale auf. Ihre $^2J(PCC)$ -Kopplung beträgt 10.7 Hz, ihre $^3J(PCCC)$ -Kopplung 1.7 Hz. Die Resonanz von C-4 erscheint bei 117.82 ppm als Singulett-Signal. Die Signale der Kohlenstoffatome des Cyclohexylsubstituenten in **7** zeigen ähnliche chemische Verschiebungen wie im sekundär-Phosphankomplex **5**, jedoch ändern sich die Kopplungskonstanten zum Teil, was sich aus dem Übergang von tetra-valenten auf trivalenten Phosphor erklärt.

Im Vergleich zu den Eduktkomplexen finden sich die ^{31}P -NMR-Resonanzen für die freien Phosphane bei relativ hohem Feld bei -57.55 bis -45.46 ppm.



Die Signale der diastereotopen Methoxyprotonen erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum als Singulettssignale zwischen 3.76 und 3.39 ppm. Die Methinprotonen werden jeweils als Multiplettsignale im Bereich von 3.56 bis 3.29 ppm beobachtet, ebenso die Methylenprotonen, die zwischen 2.54 und 2.19 ppm erscheinen.

In den ^{13}C -NMR-Spektren treten die Signale der Carbonylkohlenstoffe der Esterfunktionen bei ca. 174 ppm in Resonanz, wobei sich $^3J(\text{PCCC})$ -Kopplungskonstanten von 11.4 und 1.7 Hz finden. Für die Methoxygruppen ergeben sich zwei Singulettssignale bei 51.62 und 51.58. Die Signale der Methin-Kohlenstoffatome erscheinen bei 47.82 bzw. 47.73 ppm, wobei in einem Fall eine $^2J(\text{PCC})$ -Kopplung von 6.5 Hz beobachtet wird. Die bei 28.20 und 23.50 ppm auftretenden phosphorgebundenen Methylenkohlenstoffatome zeigen die charakteristisch großen $^1J(\text{PC})$ -Kopplungen von 15.2 und 16.2 Hz.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **14** ist ein Singulettssignal im erwarteten Bereich bei -16.13 ppm zu beobachten.



Die Kernresonanzspektren von **18** zeigen eine Temperaturabhängigkeit, die eine Rotationshinderung der Bishydroxyphenylsubstituenten bei niedrigen Temperaturen anzeigt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum bei -90 °C enthält einen doppelten Signalsatz für die Bis(hydroxy)phenylsubstituenten und belegt somit die Existenz magnetisch nicht äquivalenter 2,5-Bishydroxyarylsubstituenten. Die Signallagen und Kopplungskonstanten zeigen starke Ähnlichkeit mit denen von **6**. Das ^{13}C -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur enthält nur einen Signalsatz, ein Indiz für die entsprechend schnelle Rotation der Bishydroxyphenylsubstituenten.

Auch im ^{31}P -NMR-Spektrum macht sich diese Situation in einer starken Verbreiterung des Signals (-28.18 ppm) bei Raumtemperatur bemerkbar. Bei -90 °C findet sich dagegen ein scharfes Signal.

$\{C_5H_5(P_{[2]})Fe\{P(H)(Ph)[C(O)N(H)R]\}\}BF_4$ ($P_{[2]} = dppe, DIOP; R = Et, Ph$) (**23a,b**) und $\{C_5H_5(P_{[2]})Fe\{P(H)(Ph)[(CH_2)_2X]\}\}BF_4$ ($P_{[2]} = dppe, DIOP, CHIRAPHOS; X = 2-py, CN, CO_2Me$) (**24a-d**)

Als charakteristisches Merkmal der sekundär-Phosphankomplexe **23a,b**, **24a-d** finden sich im 1H -NMR-Spektrum die Resonanzen der P-H-Protonen zwischen 6.17 und 4.75 ppm mit einer $^1J(PH)$ -Kopplung von 353.8 bis 323.0 Hz. Die Carbamoylphosphankomplexe **23a,b** zeigen zusätzlich noch $^3J(PFePH)$ -Kopplungen, deren Werte zwischen 9.0 und 1.4 Hz liegen. Für **24a-b** sind hierfür jeweils Paare von Multiplettsignalen zu beobachten infolge von zwei verschiedenen $^3J(HCPH)$ -Kopplungen. Die Überlagerung der Signale verhindert allerdings eine genaue Analyse. Die Resonanz der N-H-Protonen von **23a,b** erscheint für **23a** als Triplettssignal bei 6.71 ppm [$^3J(HCNH) = 4.6$ Hz], für **23b** als Singulettssignal bei 8.40 ppm. Für die Ethyleneinheit des sekundär-Phosphanliganden in **24a,b** ergeben sich Multiplettsignale zwischen 3.01 und 1.65 ppm.

Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen für die phosphorgebundene Carbonylgruppe von **23a,b** Dublettssignale bei ca. 170 ppm mit $^1J(PC)$ -Kopplungen von 55.9 (**23a**) bzw. 50.7 Hz (**23b**). Für **23b** treten zusätzlich noch zwei verschiedene $^3J(PFePC)$ -Kopplungen von 7.2 bzw. 1.7 Hz auf. Das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms der Estergruppe von **24c** erscheint bei ca. 172 ppm mit einer $^3J(PCCC)$ -Kopplung von 9.3 bzw. 6.3 Hz. Für **24b** und **24c** sind die Kohlenstoffatome der Cyanogruppe als Dublettssignale bei ca. 119 ppm mit einer $^3J(PCCC)$ -Kopplung von 10.7 bis 8.6 Hz zu beobachten. Die beiden Kohlenstoffatome der Ethylengruppe am sekundären Phosphoratom treten zwischen 32.92 und 16.29 als Dublettssignale auf, deren $^1J(PC)$ -Kopplung zwischen 25.5 und 17.6 Hz und deren $^2J(PCC)$ -Kopplung zwischen 8.9 und 1.7 Hz variiert.

Die ^{31}P -NMR-Spektren liefern für die zwei diastereotopen dppe-Phosphoratom von **23a** und **24a** jeweils Paare von dd-Signalen im Bereich von 98.17 bis 93.41 ppm mit $^2J(PFeP)$ -Kopplungen von 24.9 bzw. 23.1 Hz. Eine weitere $^2J(PFeP)$ -Kopplung von 52.2 bzw. 48.0 Hz ergibt sich aus der Wechselwirkung mit dem sekundären Phosphoratom, das bei 44.66 (**24a**) bzw. 38.83 ppm (**23a**) als Triplettssignal erscheint. Die DIOP-Komplexe **23b**, **24b,c** liefern für den Chelatphosphanliganden ebenso dd-Signale in einem Bereich zwischen 51.35 und 38.04 ppm mit $^2J(PFeP)$ -

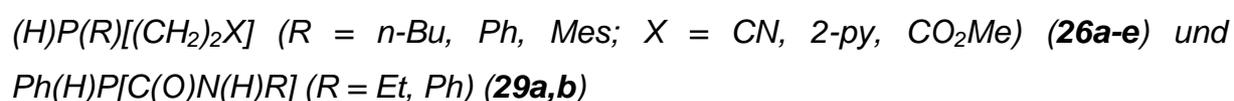
Kopplungskonstanten zwischen 46.2 und 45.6 Hz. Eine weitere $^2J(\text{PFeP})$ -Kopplung zum sekundären Phosphoratom beträgt 54.1 bis 46.2 Hz. Das sekundäre Phosphoratom der Phenylphosphankomplexe tritt bei 58.33 (**23b**) bzw. 45.91 ppm mit dieser Kopplungskonstante als dd-Signal auf. Die Phosphoratome des CHIRAPHOS-Chelatphosphankomplexes von **24d** erscheinen als dd- bzw. Triplettssignal zwischen 98.58 und 79.82 ppm mit sehr ähnlichen $^2J(\text{PFeP})$ -Kopplungskonstanten von 53.3 bis 45.0 Hz. Das sekundäre Phosphoratom erscheint bei ca. 45 ppm und zeigt unterschiedliche $^2J(\text{PFeP})$ -Kopplungen von 53.5 / 48.6 und 51.0 / 45.0 Hz.



Da sämtliche Signale der NMR-Spektren von **25** fast identisch mit dem in Kap. A beschriebenen Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{DIOP})\text{Fe}(\text{NCMe})]\text{BF}_4$ sind, werden an dieser Stelle nur die Signale des Acrylnitril-Liganden diskutiert. Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ist das typische Erscheinungsbild der Protonen eines einfach substituierten Doppelbindungssystems zu erkennen, deren Signale zwischen 5.74 und 5.11 ppm erscheinen. Die $^3J(\text{HCCH})$ -*cis*-Kopplung beträgt 11.4 Hz, die $^3J(\text{HCCH})$ -*trans*-Kopplung 17.8 Hz. Eine geminale $^2J(\text{HCH})$ -Kopplung konnte nicht detektiert werden.

Im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ tritt das Signal der CN-Kohlenstoff bei 132.34 ppm als verbreitertes Singulettssignal auf, die olefinischen Kohlenstoffatome erscheinen bei 138.38 ppm als Singulettssignal bzw. bei 106.99 ppm als Triplettssignal mit einer $^4J(\text{PFenCC})$ -Kopplungskonstante von 1.0 Hz.

Im $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ zeigen sich nur minimale Änderungen gegenüber $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CHIRAPHOS})\text{Fe}(\text{NCMe})]\text{BF}_4$.



In den $^1\text{H-NMR-Spektren}$ tritt die Resonanz des P-H-Wasserstoffs zwischen 4.87 und 3.92 ppm auf. Lediglich das P-H-Proton der *n*-Butylverbindung **26c** zeigt eine chemische Verschiebung bei höherem Feld (2.90 ppm). Die $^1J(\text{PH})$ -Kopplungskonstante verringert sich um ca. 170 Hz beim Übergang vom tetravalenten Phosphor der sekundär-Phosphankomplexe zum trivalenten Phosphor der freien Phosphane auf 225.5 bis 196.1 Hz. Für **29a** ist zusätzlich zur $^1J(\text{PH})$ - eine $^4J(\text{HNCPh})$ -Kopplung von 1.5 Hz zu beobachten. Die Phosphane **26a-e** zeigen zu-

sätzlich zwei unterschiedliche, $^3J(\text{HCPH})$ -Kopplungen, die zwischen 8.6 und 5.5 Hz betragen. Das N-H-Proton von **29a** tritt als ddd-Signal bei 7.89 ppm auf, wobei folgende Kopplungen beobachtet werden: $^3J(\text{PCNH}) = 12.8$ Hz, $^3J(\text{HCNH}) = 7.4$ Hz, $^4J(\text{HPCNH}) = 1.5$ Hz. Die restlichen Protonensignale sind denen der sekundär-Phosphorkomplexe **24a-d** sehr ähnlich.

In den $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ sind im Allgemeinen die Resonanzen der Kohlenstoffatome bei ähnlichen chemischen Verschiebungen zu beobachten wie in den Ausgangsmolekülen **24a-d**, lediglich die Größe der Phosphorkopplungen nimmt durch den Übergang vom tetravalenten auf den trivalenten Zustand zum Teil stark ab.

Für die Phosphoratome beobachtet man im $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ Singulett-Signale in dem für sekundär-Phosphane typischen Hochfeldbereich von -45.31 bis -88.78 ppm.

$\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{P}_{[2]})\text{Fe}[\text{P}(\text{H})\text{R}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})]\}\text{BF}_4$ ($\text{P}_{[2]} = \text{DIOP}, \text{CHIRAPHOS}; \text{R} = \text{Ph}, \text{Mes}$)
(**28a,b**)

In den $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der Phenoxyphosphorkomplexe **28a,b** treten die P-H-Resonanzen bei außergewöhnlich tiefem Feld zwischen 8.25 und 7.74 ppm auf und zeigen $^1J(\text{PH})$ -Kopplungen von 389.2 bis 348.6 Hz. Zusätzlich sind noch $^3J(\text{PFePH})$ -Kopplungen von 15.6 bis 3.7 Hz zu beobachten. Die restlichen Signale sind denen der Eduktkomplexe sehr ähnlich.

Für den Phenoxy-substituenten sind in den $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ gemäß der vorliegenden Symmetrie vier Signale zu beobachten: C-4 tritt als Singulett-Signal bei ca. 153 ppm in Resonanz, C-1 erscheint als Dublettsignal um 148 ppm, mit einer $^2J(\text{POC})$ -Kopplungskonstanten von 19.0 - 17.9 Hz. Für C-2 wird ein Dublettsignal zwischen 120.27 und 117.35 ppm detektiert [$^3J(\text{POCC}) = 6.2$ bis 3.8 Hz]. C-3 tritt als Singulett-Signal bei ca. 116 ppm auf.

In den $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ sind die Signale der Phosphoratome des chiralen Chelatliganden bei ähnlichen chemischen Verschiebungen wie in den Eduktkomplexen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{L})\text{Fe}[\text{PH}_2(\text{R})]\text{BF}_4$ ($\text{L} = \text{DIOP}, \text{CHIRAPHOS}$) zu beobachten, und zeigen das typische Aufspaltungsmuster eines ABX-Spinsystems. Für das sekundäre Phosphoratom werden dd-Signale bei für Sekundärphosphanliganden ungewöhnlich tiefem Feld zwischen 180.90 und 140.13 ppm beobachtet mit einer $^2J(\text{PFeP})$ -Kopplung von 77.3 bis 51.6 Hz.

PhP[C(O)NEt]₂ (32)

Im **¹H-NMR-Spektrum** treten die Protonen der Phenylgruppe bei 7.61 - 7.40 als Multiplettsignal auf, die Protonen der Methylengruppe als Triplettssignal bei 3.24 ppm, mit einer ³J(HCCH)-Kopplung von 7.0 Hz. Die Methylgruppe erscheint als Quartett bei 1.05 ppm.

Im **¹³C-NMR-Spektrum** tritt die Carbonylgruppe bei 176.12 ppm mit einer ¹J(PC)-Kopplung von 12.1 Hz auf. Die Signale und Kopplungskonstanten des Phenylsubstituenten zeigen keine weiteren Auffälligkeiten. Die Singulettssignale der Ethylgruppe erscheinen bei 35.33 (CH₂) und 14.96 ppm (CH₃).

Im **³¹P-NMR-Spektrum** findet sich ein Singulettssignal bei -14.57 ppm.

IV. Spektroskopische Daten

1. *Ph(H)P[C(H)(CO₂Me)C(H)₂CO₂Me]* (**2/2'**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Methoxy-Gruppen): 77:23.

2: δ = 7.50 - 7.33 (m, 5 H, H₅C₆), 4.24 [dd, ¹J(PH) = 214.5 Hz, ³J(HCPH) = 4.2 Hz, 1 H, HP], 3.59 (s, 3 H, H₃CO), 3.38 (s, 3 H, H₃CO), 3.19 [dddd, ³J(HCCH) = 10.8 Hz, ²J(PCH) = 8.2 Hz, ³J(HCCH) = 4.2 Hz, ³J(HPCH) = 4.2 Hz, 1 H, HC], 2.76 [ddd, ²J(HCH) = 17.3 Hz, ³J(HCCH) = 10.8 Hz, ³J(PCCH) = 6.7 Hz, 1 H, H₂C], 2.57 ppm [ddd, ²J(HCH) = 17.3 Hz, ³J(PCCH) = 6.8 Hz, ³J(HCCH) = 4.2 Hz, 1 H, H₂C]. - **2':** δ = 7.50 - 7.33 (m, 5 H, H₅C₆), 4.49 [dd, ¹J(PH) = 219.7 Hz, ³J(HCPH) = 4.1 Hz, 1 H, HP], 3.58 (s, 3 H, H₃CO), 3.52 (s, 3 H, H₃CO), 3.30 - 3.21 (m, 1 H, HC), 2.81 - 2.67 (m, 1 H, H₂C), 2.66 - 2.52 ppm (m, 1 H, H₂C).

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): **2:** δ = 173.73 (s, CO₂Me), 172.19 [d, ²J(PCC) = 12.8 Hz, CO₂Me], 135.15 [d, ²J(PCC) = 16.1 Hz, *o*-C], 132.28 [d, ¹J(PC) = 12.1 Hz, *i*-C], 129.78 (s, *p*-C), 129.02 [d, ³J(PCCC) = 5.5 Hz, *m*-C], 51.92 (s, OCH₃), 51.62 (s, OCH₃), 37.57 [d, ¹J(PC) = 22.1 Hz, CH], 34.83 ppm [d, ²J(PCC) = 15.5 Hz, CH₂]. - **2':** δ = 172.95 (s, CO₂Me), 172.34 [d, ²J(PCC) = 11.5 Hz, CO₂Me], 135.54 [d, ²J(PCC) = 16.1 Hz, *o*-C], 131.66 [d, ¹J(PC) = 13.1 Hz, *i*-C], 129.95 (s, *p*-C), 129.09 [d, ³J(PCCC) = 4.5 Hz, *m*-C], 51.88 (s, OCH₃), 51.86 (s, OCH₃), 36.92 [d, ¹J(PC) = 21.7 Hz, CH], 34.40 ppm [d, ²J(PCC) = 16.2 Hz, CH₂].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **2:** δ = -35.33 ppm (s). - **2':** δ = -37.40 ppm (s).

IR (CH₃CN): ν(PH) = 2265 (m), ν(C=O) = 1736 (vs) cm⁻¹.

2. *(2-py)(H)P[C(H)(CO₂Me)C(H)₂CO₂Me]* (**2b/2b'**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der P-H-Protonen): 52:48.

2b: δ = 8.60 [dd, ³J(HCCH) = 4.8 Hz, ⁴J(PCNCH) = 0.9 Hz, 1 H, H-6], 7.65 [tdd,

$^3J(\text{HCCH}) = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J(\text{PCCCH}) = 3.2 \text{ Hz}$, $^4J(\text{HCCCH}) = 1.9 \text{ Hz}$, 1 H, H-4], 7.51 [ddd, $^3J(\text{HCCH}) = 7.6 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PCCH}) = 2.6 \text{ Hz}$, $^4J(\text{HCCCH}) = 1.2 \text{ Hz}$, 1 H, H-3], 7.33 - 7.23 (m, 1 H, H-5), 4.56 [dd, $^1J(\text{PH}) = 217.6 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCPH}) = 4.8 \text{ Hz}$, 1 H, HP], 3.58 (s, 3 H, H₃CO), 3.51 (s, 3 H, H₃CO), 3.48 - 3.33 (m, 1 H, HC), 2.95 - 2.76 (m, 1 H, H₂C), 2.74 - 2.61 ppm (m, 1 H, H₂C). - **2b'**: $\delta = 8.60$ [dd, $^3J(\text{HCCH}) = 4.8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{PCNCH}) = 0.9 \text{ Hz}$, 1 H, H-6], 7.65 [tdd, $^3J(\text{HCCH}) = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J(\text{PCCCH}) = 3.2 \text{ Hz}$, $^4J(\text{HCCCH}) = 1.9 \text{ Hz}$, 1 H, H-4], 7.51 [ddd, $^3J(\text{HCCH}) = 7.6 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PCCH}) = 2.6 \text{ Hz}$, $^4J(\text{HCCCH}) = 1.2 \text{ Hz}$, 1 H, H-3], 7.33 - 7.23 (m, 1 H, H-5), 4.41 [dd, $^1J(\text{PH}) = 214.7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCPH}) = 7.9 \text{ Hz}$, 1 H, HP], 3.60 (s, 3 H, H₃CO), 3.39 (s, 3 H, H₃CO), 3.48 - 3.33 (m, 1 H, HC), 2.95 - 2.76 (m, 1 H, H₂C), 2.74 - 2.61 ppm (m, 1 H, H₂C).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): **2b**: $\delta = 173.59$ [d, $^3J(\text{PCCC}) = 1.4 \text{ Hz}$, CO₂Me], 172.82 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.7 \text{ Hz}$, CO₂Me], 159.72 [d, $^1J(\text{PC}) = 22.0 \text{ Hz}$, C-2], 151.10 [d, $^3J(\text{PCNC}) = 8.2 \text{ Hz}$, C-6], 136.74 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.4 \text{ Hz}$, C-4], 130.08 [d, $^2J(\text{PCC}) = 25.9 \text{ Hz}$, C-3], 123.81 (s, C-5), 52.40 (s, OCH₃), 52.25 (s, OCH₃), 36.52 [d, $^1J(\text{PC}) = 20.7 \text{ Hz}$, CH], 35.29 ppm [d, $^2J(\text{PCC}) = 18.6 \text{ Hz}$, CH₂]. - **2b'**: $\delta = 174.25$ [d, $^3J(\text{PCCC}) = 2.0 \text{ Hz}$, CO₂Me], 172.65 [d, $^2J(\text{PCC}) = 14.1 \text{ Hz}$, CO₂Me], 159.73 [d, $^1J(\text{PC}) = 25.9 \text{ Hz}$, C-2], 151.10 [d, $^3J(\text{PCNC}) = 12.8 \text{ Hz}$, C-6], 136.70 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.7 \text{ Hz}$, C-4], 130.29 [d, $^2J(\text{PCC}) = 24.5 \text{ Hz}$, C-3], 123.71 (s, C-5), 52.32 (s, OCH₃), 52.16 (s, OCH₃), 36.52 [d, $^1J(\text{PC}) = 20.7 \text{ Hz}$, CH], 35.34 ppm [d, $^2J(\text{PCC}) = 12.1 \text{ Hz}$, CH₂].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **2b**: $\delta = -38.14$ ppm (s). - **2b'**: -36.28 ppm (s).

IR (CH₃CN): $\nu(\text{PH}) = 2324$ (w); $\nu(\text{C=O}) = 1736$ (vs) cm⁻¹.

3. *Ph(H)P[2,5-(HO)₂C₆H₃] (6)*

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 7.37 - 7.25$ (m, 5 H, H₅C₆), 6.85 (s, br, 1 H, HO), 6.70 - 6.62 (m, 3 H, H₃C₆), 6.55 (s, br, 1 H, HO), 5.11 ppm [d, $^1J(\text{PH}) = 222.9 \text{ Hz}$, 1 H, HP].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): $\delta = 152.05$ [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.7 \text{ Hz}$, C-2], 151.09 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 4.5 \text{ Hz}$, C-5], 135.03 [d, $^2J(\text{PCC}) = 17.2 \text{ Hz}$, *o*-C], 131.54 [d, $^1J(\text{PC}) = 9.3 \text{ Hz}$, *i*-C], 129.46 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.2 \text{ Hz}$, *m*-C], 129.42 (s, *p*-C), 122.76 [d, $^1J(\text{PC}) =$

12.1 Hz, C-1], 121.80 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.7$ Hz, C-6], 117.82 (s, C-4), 116.61 ppm [d, $^3J(\text{PCCC}) = 1.7$ Hz, C-3].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = -57.55$ ppm (s).

4. *P(H)(p-F-C₆H₄)(2-OH-cyc) (7, 7')*

^1H -NMR (CD₂Cl₂, -40°C, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der P-H-Protonen): 56:44.

7: $\delta = 7.59 - 7.43$ (m, 2 H, H-2), 7.31 - 7.28 (m, 1 H, HO), 7.02 [t, $^3J(\text{HCCH}) \approx ^3J(\text{FCCH}) = 8.8$ Hz, 2 H, H-3], 4.09 [dd, $^1J(\text{PH}) = 217.6$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 5.1$ Hz, 1 H, HP], 3.22 [s, 1 H, $\underline{\text{H}}\text{C}(\text{OH})$], 2.61 [m, 1 H, HC(P)], 2.25 - 1.03 ppm [m, 8 H, (CH₂)₄].

7': $\delta = 7.59 - 7.43$ (m, 2 H, H-2), 7.31 - 7.28 (m, 1 H, HO), 7.01 [dd, $^3J(\text{HCCH}) \approx ^3J(\text{FCCH}) = 8.9$ Hz, 2 H, H-3], 4.37 [dd, $^1J(\text{PH}) = 223.9$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 3.6$ Hz, 1 H, HP], 3.33 [s, 1 H, $\underline{\text{H}}\text{C}(\text{OH})$], 2.75 [m, 1 H, HC(P)], 2.25 - 1.03 ppm [m, 8 H, (CH₂)₄].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₂Cl₂, -40°C, 75.45 MHz): **7:** $\delta = 163.10$ [d, $^1J(\text{FC}) = 246.4$ Hz, C-4], 137.56 [dd, $^2J(\text{PCC}) = 16.9$ Hz, $^3J(\text{FCCC}) = 7.9$ Hz, C-2], 128.85 [d, $^1J(\text{PC}) = 9.0$ Hz, C-1], 115.26 [dd, $^2J(\text{FCC}) = 20.2$ Hz, $^3J(\text{PCCC}) = 1.7$ Hz, C-3], 72.45 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.6$ Hz, C-2], 43.33 [d, $^1J(\text{PC}) = 11.0$ Hz, C-1], 36.08 (s, br, C-3), 31.11 (s, br, C-6), 26.32 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 5.5$ Hz, C-5], 24.74 ppm (s, C-4). - **7':** $\delta = 162.81$ [d, $^1J(\text{FC}) = 246.1$ Hz, C-4], 136.64 [dd, $^2J(\text{PCC}) = 15.9$ Hz, $^3J(\text{FCCC}) = 7.9$ Hz, C-2], 130.55 [d, $^1J(\text{PC}) = 9.2$ Hz, C-1], 115.19 [d, $^2J(\text{FCC}) = 20.7$ Hz, C-3], 72.88 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.6$ Hz, C-2], 41.87 [d, $^1J(\text{PC}) = 8.2$ Hz, C-1], 36.36 (s, br, C-3), 29.52 (s, br, C-6), 25.69 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.9$ Hz, C-5], 24.79 ppm (s, C-4).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₂Cl₂, -90°C, 121.5 MHz): **7:** $\delta = -48.97$ (s). - **7':** $\delta = -45.46$ ppm (s).

5. $\{C_5Me_5(MeCN)Fe-P(H)(2-py)-C(H)(CO_2Me)-C(H)(CO_2Me)-P(H)(2-py)\}BF_4$ (9)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 8.80 - 7.34$ (m, 8 H, H₄C₅N), 6.62 [ddd $^1J(\text{PH}) = 364.6$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 2.6$ Hz, $^3J(\text{PFePH}) = 1.5$ Hz, 2 H, HP], 4.27 - 4.21 (m, 2 H, HC), 3.58 (s, 6 H, H₃CO), 1.96 (s, 3 H, H₃CCN), 1.57 ppm [t, $^4J(\text{PFeCCH}) = 1.7$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 84.47$ ppm (s).

6. $(Ph)P\{C(H)[C(H)_2(CO_2Me)]C(O)N(Et)C(O)\}$ (**12/12'**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der CH₃-Resonanzen der Ethylgruppen): 89:21.

12 : δ = 7.64 - 7.31 (m, 5 H, H₅C₆), 3.67 [q, ³J(HCCH) = 7.3 Hz, 2 H, H₂CN], 3.64 - 3.53 (m, 1 H, HC), 3.44 (s, 3 H, H₃CO), 2.88 [ddd, ²J(HCH) = 17.5 Hz, ³J(PCCH) = 10.5 Hz, ³J(HCCH) = 5.1 Hz, 1 H, H₂C], 2.13 [ddd, ²J(HCH) = 17.5 Hz, ³J(PCCH) = 10.7 Hz, ³J(HCCH) = 6.5 Hz, 1 H, H₂C], 1.18 ppm [t, ³J(HCCH) = 7.3 Hz, 3 H, H₃C].
 - **12'** : δ = 7.64 - 7.31 (m, 5 H, H₅C₆), 3.62 [q, ³J(HCCH) = 7.1 Hz, 2 H, H₂CN], 3.61 (s, 3 H, H₃CO), 3.51 - 3.45 (m, 1 H, HC); 3.24 - 3.07 (m, 1 H, H₂C), 2.17 - 2.05 (m, 1 H, H₂C), 1.12 ppm [t, ³J(HCCH) = 7.1 Hz, 3 H, H₃C].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): **12**: δ = 185.26 [d, ¹J(PC) = 12.4 Hz, PC(O)N], 177.88 [d, ²J(PCC) = 5.2 Hz, CC(O)N], 172.20 [d, ³J(PCCC) = 1.0 Hz, CO₂Me], 135.94 [d, ²J(PCC) = 20.7 Hz, o-C], 133.95 [d, ¹J(PC) = 19.7 Hz, i-C], 131.92 [d, ⁴J(PCCCC) = 1.0 Hz, p-C], 129.95 [d, ³J(PCCC) = 7.9 Hz, m-C], 52.41 (s, OCH₃), 37.48 [d, ¹J(PC) = 21.1 Hz, CH], 36.29 [d, ³J(PCNC) = 1.4 Hz, CH₂CH₃], 31.94 [d, ²J(PCC) = 3.1 Hz, CH₂C(O)], 13.19 ppm [s, CH₃CH₂]. - **12'**: δ = 185.38 [d, ¹J(PC) = 12.1 Hz, PC(O)N], 176.59 [d, ²J(PCC) = 2.8 Hz, CC(O)N], 173.16 [d, ³J(PCCC) = 1.1 Hz, CO₂Me], 135.94 [d, ²J(PCC) = 20.7 Hz, o-C], 133.23 [d, ¹J(PC) = 15.5 Hz, i-C], 131.33 [d, ⁴J(PCCCC) = 1.1 Hz, p-C], 129.91 [d, ³J(PCCC) = 7.9 Hz, m-C], 52.52 (s, OCH₃), 41.73 [d, ¹J(PC) = 15.2 Hz, CH], 36.39 [d, ³J(PCNC) = 1.4 Hz, CH₂CH₃], 33.83 [d, ²J(PCC) = 22.0 Hz, CH₂C(O)], 13.09 ppm [d, ⁴J(PCNCC) = 1.1 Hz, CH₃CH₂].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **12**: δ = -29.02 ppm (s). - **12'**: δ = -22.37 ppm (s).

IR (CH₃CN): ν (C=O) = 1733 (vs), 1665 (vs), 1655 (s) cm⁻¹.

7. $P(\overline{Mes})[C(H)_2C(H)(CO_2Me)C(H)(CO_2Me)C(H)_2]$ (**14**)

1H -NMR (C_6D_6 , 300.4 MHz): $\delta = 6.61$ [d, $^4J(PCCCH) = 1.8$ Hz, 2 H, *m*-H], 3.56 - 3.29 (m, 2 H, HC), 3.31 (s, 3 H, H_3CO), 3.28 (s, 3 H, H_3CO), 2.54 - 2.19 (m, 4 H, H_2C), 2.25 (s, 6 H, *o*- CH_3), 2.04 ppm (s, 3 H, *p*- CH_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 75.45 MHz): $\delta = 174.12$ [d, $^3J(PCCC) = 1.7$ Hz, C=O], 173.82 [d, $^3J(PCCC) = 11.4$ Hz, C=O], 140.89 [d, $^2J(PCC) = 11.8$ Hz, *o*-C], 137.60 (s, *p*-C), 134.12 [d, $^1J(PC) = 31$ Hz, *i*-C], 130.17 (s, *m*-C), 51.62 (s, OCH_3), 51.58 (s, OCH_3), 47.82 (s, CH), 47.73 [d, $^2J(PCC) = 6.5$ Hz, CH], 30.66 [d, $^1J(PC) = 15.2$ Hz, CH_2], 28.20 [d, $^1J(PC) = 16.2$ Hz, CH_2], 23.50 [d, $^3J(PCCC) = 12.8$ Hz, *o*- CH_3], 20.69 ppm (s, *p*- CH_3).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = -16.13$ ppm (s).

8. $(Ph)P(\overline{C(H)[C(H)_2(CO_2Me)]C(O)N(Et)C(S)})$ (**16/16'**)

1H -NMR (C_6D_6 , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der CH_3 -Resonanzen der Ethylgruppen): 91:9.

16 : $\delta = 7.42 - 6.97$ (m, 5 H, H_5C_6), 4.07 [d, $^3J(HCCH) = 7.0$ Hz, 2 H, NCH_2], 3.13 (s, 3 H, H_3CO), 2.91 - 2.74 (m, 2 H, HC, H_2C), 2.64 - 2.52 (m, 1 H, H_2C), 1.10 ppm [t, $^3J(HCCH) = 7.1$ Hz, 3 H, H_3C]. - **16'** : $\delta = 7.42 - 6.97$ (m, 5 H, H_5C_6), 3.93 - 3.80 (m, 2 H, NCH_2), 3.07 (s, 3 H, H_3CO), 2.85 - 2.64 (m, 2 H, HC, H_2C), 2.64 - 2.52 (m, 1 H, H_2C), 1.10 ppm [t, $^3J(HCCH) = 7.1$ Hz, 3 H, H_3C].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 75.45 MHz): **16** : $\delta = 219.11$ [d, $^1J(PC) = 28.9$ Hz, C=S], 177.37 [s, $CC(O)N$], 171.43 (s, CO_2Me), 136.05 [d, $^1J(PC) = 16.6$ Hz, *i*-C], 133.47 [d, $^2J(PCC) = 21.0$ Hz, *o*-C], 130.53 (s, *p*-C), 129.20 [d, $^3J(PCCC) = 8.3$ Hz, *m*-C], 51.56 (s, OCH_3), 42.11 [d, $^1J(PC) = 17.6$ Hz, PCH], 39.88 [d, $^3J(PCNC) = 2.4$ Hz, NCH_2], 33.52 [d, $^2J(PCC) = 22.4$ Hz, $CH_2(CO_2Me)$], 11.82 ppm (s, CH_3). - **16'** : $\delta = 219.11$ [d, $^1J(PC) = 28.9$ Hz, C=S], 178.53 [d, $^2J(PCC) = 5.9$ Hz, $CC(O)N$], 170.97 (s, CO_2Me), 134.45 [d, $^2J(PCC) = 21.7$ Hz, *o*-C], 130.71 (s, *p*-C), 129.01 [d, $^3J(PCCC) = 7.9$ Hz, *m*-C],], 51.43 (s, OCH_3), 41.86 [d, $^1J(PC) = 20.7$ Hz, PCH], 39.67 [d, $^3J(PCNC) = 2.4$ Hz, NCH_2], 30.17 [s, $CH_2(CO_2Me)$], 13.99 ppm (s, CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): **16**: $\delta = 5.28$ ppm (s). - **16'**: $\delta = -5.60$ ppm (s).

9. $P(\text{Ph})[2,5-(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_2$ (**18**)

^1H -NMR [$(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$, 300.4 MHz, -90°C]: $\delta = 8.91$ (s, 1 H, HO), 8.54 (s, 1 H, HO), 7.39 - 7.21 (m, 5 H, H_5C_6), 6.71 - 6.66 (m, 5 H, H-Ar), 6.01 (s, 2 H, HO, H-Ar), 4.74 ppm (s, 1 H, HO).

^1H -NMR [$(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$, 300.4 MHz, RT]: $\delta = 8.30 - 6.90$ (s, br, 4 H, HO), 7.29 - 7.16 (m, 5 H, H_5C_6), 6.82 - 6.67 (m, 4 H, H-Ar), 6.32 - 6.29 ppm (m, 2 H, H-Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [$(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$, 75.45 MHz, -90°C]: $\delta = 152.48$ [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.9$ Hz, C-2], 152.25 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.6$ Hz, C-2], 150.53 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.5$ Hz, C-5], 150.38 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.2$ Hz, C-5], 137.06 [d, $^1J(\text{PC}) = 12.1$ Hz, *i*-C], 134.23 [d, $^2J(\text{PCC}) = 20.3$ Hz, *o*-C], 129.14 (s, *p*-C), 128.96 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.6$ Hz, *m*-C], 123.75 [d, $^1J(\text{PC}) = 13.8$ Hz, C-1], 123.57 [d, $^1J(\text{PC}) = 14.1$ Hz, C-1], 119.61 [d, $^2J(\text{PCC}) = 6.6$ Hz, C-6], 118.44 (s, C-3), 116.54 [d, $^2J(\text{PCC}) = 6.2$ Hz, C-6], 115.95 (s, C-4), 115.85 (s, C-4), 115.20 ppm [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.2$ Hz, C-3].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [$(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$, 75.45 MHz, RT]: $\delta = 153.33$ [d, $^2J(\text{PCC}) = 15.5$ Hz, C-2], 151.42 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 2.7$ Hz, C-5], 135.13 (s, *i*-C), 134.47 [d, $^2J(\text{PCC}) = 19.7$ Hz, *o*-C], 129.78 (s, br, *p*-C), 129.18 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.9$ Hz, *m*-C], 120.53 [d, $^2J(\text{PCC}) = 2.0$ Hz, C-6], 121.52 (s, br, C-1), 116.64 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 2.8$ Hz, C-3], 116.50 ppm (s, C-4).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [$(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$, 121.5 MHz, -90°C]: $\delta = -28.18$ ppm (s).

10. $\{C_5H_5(dppe)Fe\{P(Ph)(H)[C(O)N(H)Et]\}BF_4$ (**23a**)

^1H -NMR (CDCl_3 , 300.4 MHz): $\delta = 7.76 - 6.91$ (m, 25 H, C_6H_5), 6.71 [t, $^3J(\text{HCNH}) = 4.6$ Hz, 1 H, HN], 5.54 [ddd, $^1J(\text{PH}) = 343.0$ Hz, $^3J(\text{PFePH}) = 4.8$ Hz, $^3J(\text{PFePH}) = 3.5$ Hz, 1 H, HP], 4.80 [q, $^3J(\text{PFeCH}) = 0.9$ Hz, 5 H, H_5C_5], 3.14 - 2.27 [m, 6 H, $(\text{CH}_2)_2$, CH_2N], 0.66 ppm [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.3$ Hz, 3 H, H_3C].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 75.45 MHz): $\delta = 170.05$ [d, $^1J(\text{PC}) = 55.9$ Hz, C=O], 132.57 - 128.43 (m, C_6H_5), 79.38 (s, C_5H_5), 35.49 (s, CH_2N), 27.15 [vt, $|^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{PFePC})| = 30.6$ Hz, PCH_2], 26.99 [vt, $|^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{PFePC})| = 30.7$ Hz, PCH_2], 13.11 ppm (s,

CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): δ = 95.24 [dd, ²J(PFeP) = 48.0 Hz, ²J(PFeP) = 24.9 Hz, PPh₂], 93.41 [dd, ²J(PFeP) = 48.0 Hz, ²J(PFeP) = 24.9 Hz, PPh₂], 38.83 [t, ²J(PFeP) = 48.0 Hz, P(Ph)(H)].

11. {C₅H₅[(4*R*,5*R*)-(-)-DIOP]Fe{P(H)Ph[C(O)N(H)Ph]}BF₄ (**23b**, **23b'**)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der C₅H₅-Signale): 85:15.

23b: δ = 8.40 (s, 1 H, HN), 8.02 - 6.27 (m, 30 H, H₅C₆), 6.11 [ddd, ¹J(PH) = 331.8 Hz, ³J(PFePH) = 6.4 Hz, ³J(PFePH) = 1.4 Hz, 1 H, HP], 4.69 [q, ³J(PFeCH) = 1.5 Hz, 5 H, H₅C₅], 4.17 - 4.06 (m, 1 H, HC), 3.39 - 3.32 (m, 1 H, HC), 3.25 - 2.99 (m, 2 H, H₂C), 2.45 - 2.37 (m, 2 H, H₂C), 1.55 (s, 3 H, H₃C), 1.26 ppm (s, 3 H, H₃C). - **23b'**: δ = 8.70 (s, 1 H, HN), 8.02 - 6.27 (m, 30 H, H₅C₆), 6.17 [dd, ¹J(PH) = 346.7 Hz, ³J(PFePH) = 9.0 Hz, 1 H, HP], 4.54 [q, ³J(PFeCH) = 1.7 Hz, 5 H, H₅C₅], 4.17 - 4.06 (m, 1 H, HC), 3.39 - 3.32 (m, 1 H, HC), 3.25 - 2.99 (m, 2 H, H₂C), 2.45 - 2.37 (m, 2 H, H₂C), 1.40 (s, 3 H, H₃C), 1.22 ppm (s, 3 H, H₃C).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 75.45 MHz): **23b**: δ = 170.02 [ddd, ¹J(PC) = 50.7 Hz, ³J(PFePC) = 7.2 Hz, ³J(PFePC) = 1.7 Hz, C=O], 140.77 [dd, ¹J(PC) = 46.6 Hz, ³J(PFePC) = 4.5 Hz, *i*-C], 139.47 [dd, ¹J(PC) = 39.3 Hz, ³J(PFePC) = 2.8 Hz, *i*-C], 138.85 [d, ³J(PCNC) = 4.1 Hz, C-1], 134.89 - 128.29 (m, *Ar*-H), 128.84 (s, C-3), 125.21 (s, C-4), 120.67 (s, C-2), 110.04 [s, C(CH₃)₂], 80.31 (s, C₅H₅), 78.71 [dd, ²J(PCC) = 7.6 Hz, ³J(PCCC) = 1.4 Hz, CH], 74.59 [d, ²J(PCC) = 10.0 Hz, CH], 32.48 [d, ¹J(PC) = 20.7 Hz, CH₂], 30.75 [dd, ¹J(PC) = 26.6 Hz, ³J(PFePC) = 3.8 Hz, CH₂], 27.19 (s, CH₃), 26.61 ppm (s, CH₃). - **23b'**: δ = 170.41 - 169.51 (m, C=O), 141.05 - 128.75 (m, *Ar*-H), 124.92 (s, C-4), 120.49 (s, C-2), 109.49 [s, C(CH₃)₂], 81.04 (s, C₅H₅), 77.70 [dd, ²J(PCC) = 9.0 Hz, ³J(PCCC) = 5.1 Hz, CH], 75.01 [d, ²J(PCC) = 8.3 Hz, CH], 32.41 [d, ¹J(PC) = 21.1 Hz, CH₂], 31.03 [d, ¹J(PC) = 25.2 Hz, CH₂], 27.18 (s, CH₃), 26.66 ppm (s, CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): **23b**: δ = 50.78 [dd, ²J(PFeP) = 46.2 Hz, ²J(PFeP) = 42.5 Hz, PPh₂], 48.33 [dd, ²J(PFeP) = 46.2 Hz, ²J(PFeP) = 42.5 Hz, P(H)Ph], 38.12 ppm [t, ²J(PFeP) = 46.2 Hz, PPh₂]. - **23b'**: δ = 48.21 [t, ²J(PFeP) =

46.2 Hz, P(H)Ph], 42.40 [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 46.2$ Hz, $^2J(\text{PFeP}) = 43.7$ Hz, PPh₂], 38.04 ppm [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 46.2$ Hz, $^2J(\text{PFeP}) = 43.7$ Hz, PPh₂].

12. $\{C_5H_5(dppe)Fe\{P(H)(Ph)[(CH_2)_2-2-py]\}BF_4$ (**24a**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 7.76 - 6.73$ (m, 29 H, Ar-H), 4.75 [dddd, $^1J(\text{PH}) = 339.7$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 10.6$ Hz, $^3J(\text{PFePH}) = 7.4$ Hz, $^3J(\text{PFePH}) = 3.1$ Hz, 1 H, HP], 4.60 [q, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.7$ Hz, 5 H, H₅C₅], 3.01 - 1.95 ppm (m, 8 H, H₂C).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 75.45 MHz): $\delta = 160.38$ (s, br, C-2), 149.35 (s, C-6), 139.67 [ddd, $^1J(\text{PC}) = 39.6$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 3.8$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 1.1$ Hz, *i*-C], 139.26 [ddd, $^1J(\text{PC}) = 40.3$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 4.1$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 1.1$ Hz, *i*-C], 137.83 (s, C-4), 134.72 [ddd, $^1J(\text{PC}) = 41.3$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 4.1$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 2.7$ Hz, *i*-C], 133.17 [ddd, $^1J(\text{PC}) = 40.7$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 4.1$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 2.0$ Hz, *i*-C], 132.32 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.3$ Hz, *o*-C], 132.12 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.4$ Hz, *o*-C], 131.81 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.0$ Hz, *o*-C], 131.60 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.9$ Hz, *o*-C], 132.39 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.4$ Hz, *o*-C], 131.41 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C], 130.98 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C], 130.85 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.3$ Hz, *o*-C], 130.67 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C], 130.58 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C], 130.32 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C], 129.79 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.4$ Hz, *m*-C], 129.69 [dd, $^1J(\text{PC}) = 41.6$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 4.8$ Hz, *i*-C], 129.25 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.3$ Hz, *m*-C], 129.23 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.3$ Hz, *m*-C], 129.16 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.4$ Hz, *m*-C], 129.08 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.7$ Hz, *m*-C], 122.86 (s, br, C-3), 122.35 (s, br, C-3), 80.25 (s, C₅H₅), 37.23 [s, br, CH₂(2-py)], 28.08 [d, $^1J(\text{PC}) = 23.5$ Hz, CH₂P], 27.50 [dd, $^1J(\text{PC}) = 30.3$ Hz, $^2J(\text{PCC}) = 12.8$ Hz, *dppe*-CH₂], 27.43 ppm [ddd, $^1J(\text{PC}) = 30.3$ Hz, $^2J(\text{PCC}) = 12.8$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 1.4$ Hz, *dppe*-CH₂].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 98.17$ [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 52.2$ Hz, $^2J(\text{PFeP}) = 23.1$ Hz, PPh₂], 95.61 [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 52.2$ Hz, $^2J(\text{PFeP}) = 23.1$ Hz, PPh₂], 44.66 ppm [t, $^2J(\text{PFeP}) = 52.2$ Hz, P(H)Ph].

13. $\{C_5H_5[(4R,5R)-(-)-DIOP]Fe\{P(H)n-Bu[(CH_2)_2CN]\}BF_4$ (**24b**, **24b'**)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der P-H-Signale): 69:31.

24b: $\delta = 7.86 - 7.25$ (m, 20 H, H₅C₆), 5.02 [dm, $^1J(\text{PH}) = 338.6$ Hz, 1 H, HP], 4.23 [q, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.8$ Hz, 5 H, H₅C₅], 3.69 - 3.58 (m, 1 H, HC), 3.40 - 3.19 (m, 3 H, HC, H₂C_{DIOp}), 2.56 - 2.23 (m, 2 H, H₂C_{DIOp}), 2.07 - 1.22 (m, 10 H, H₂C), 1.33 (s, 3 H, H₃C_{DIOp}), 1.28 (s, 3 H, H₃C_{DIOp}), 0.76 ppm [t, $^3J(\text{HCCH}) = 6.8$ Hz, 3 H, H₃C_{*n*-Bu}]. -

24b': $\delta = 7.86 - 7.25$ (m, 20 H, H₅C₆), 5.19 [dm, $^1J(\text{PH}) = 353.8$ Hz, 1 H, HP], 4.22 [q, $^3J(\text{PFeCH}) = 1.8$ Hz, 5 H, H₅C₅], 3.69 - 3.58 (m, 1 H, HC), 3.40 - 3.19 (m, 3 H, HC, H₂C_{DIOp}), 2.56 - 2.23 (m, 2 H, H₂C_{DIOp}), 2.07 - 1.22 (m, 10 H, H₂C), 1.30 (s, 3 H, H₃C_{DIOp}), 1.27 (s, 3 H, H₃C_{DIOp}), 0.70 ppm [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.3$ Hz, 3 H, H₃C_{*n*-Bu}].

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 75.45 MHz): **24b:** $\delta = 141.09$ [dd, $^1J(\text{PC}) = 44.1$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 4.8$ Hz, *i*-C], 139.44 [dd, $^1J(\text{PC}) = 41.3$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 1.7$ Hz, *i*-C], 135.15 - 128.97 (m, C₆H₅), 118.34 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.6$ Hz, CN], 109.87 [s, C(CH₃)₂], 81.31 (s, C₅H₅), 78.52 [dd, $^2J(\text{PCC}) = 8.9$ Hz, $^3J(\text{PCCC}) = 1.7$ Hz, CH], 75.38 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.3$ Hz, CH], 34.65 [d, $^1J(\text{PC}) = 19.2$ Hz, PCH₂DIOp], 32.44 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.2$ Hz, CH₂CH₂P_{*n*-Bu}], 31.67 [dd, $^1J(\text{PC}) = 23.8$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 4.1$ Hz, PCH₂DIOp], 27.04 [d, $^1J(\text{PC}) = 23.5$ Hz, PCH₂*n*-Bu], 26.91 [s, (CH₃)C], 26.89 [s, (CH₃)C], 24.59 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.7$ Hz, CH₂CH₃], 24.10 [d, $^1J(\text{PC}) = 17.6$ Hz, PCH₂CH₂CN], 16.90 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.9$ Hz, CH₂CN], 13.44 ppm (s, CH₃). - **24b':** $\delta = 141.54$ [dd, $^1J(\text{PC}) = 44.1$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 4.5$ Hz, *i*-C], 139.60 [dd, $^1J(\text{PC}) = 41.3$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 1.7$ Hz, *i*-C], 135.15 - 128.97 (m, C₆H₅), 119.10 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.0$ Hz, CN], 109.74 [s, C(CH₃)₂], 81.74 (s, C₅H₅), 78.88 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.7$ Hz, CH], 75.24 [d, $^2J(\text{PCC}) = 11.3$ Hz, CH], 35.84 [d, $^1J(\text{PC}) = 19.0$ Hz, PCH₂DIOp], 33.14 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.7$ Hz, CH₂CH₂P_{*n*-Bu}], 31.56 [dd, $^1J(\text{PC}) = 25.9$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 3.8$ Hz, PCH₂DIOp], 28.74 [dd, $^1J(\text{PC}) = 21.4$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 1.0$ Hz, PCH₂*n*-Bu], 27.00 [s, (CH₃)C], 26.89 [s, (CH₃)C], 24.93 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.6$ Hz, CH₂CH₃], 23.60 [dd, $^1J(\text{PC}) = 23.5$ Hz, $^3J(\text{PFePC}) = 2.8$ Hz, PCH₂CH₂CN], 17.25 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.3$ Hz, CH₂CN], 13.39 ppm (s, CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): **24b:** $\delta = 51.35$ [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 54.1$ Hz, $^2J(\text{PFeP}) = 45.6$ Hz, PPh₂], 41.84 [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 49.2$ Hz, $^2J(\text{PFeP}) = 45.6$ Hz, PPh₂], 25.67 ppm [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 54.1$ Hz, $^2J(\text{PFeP}) = 49.2$ Hz, P(H)*n*-Bu]. - **24b':** $\delta = 51.50$ [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 54.1$ Hz, $^2J(\text{PFeP}) = 45.6$ Hz, PPh₂], 41.92 [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 49.2$ Hz, $^2J(\text{PFeP}) = 45.6$ Hz, PPh₂], 25.45 ppm [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 54.1$ Hz, $^2J(\text{PFeP}) = 49.2$ Hz, P(H)*n*-Bu].

14. $\{C_5H_5[(4R,5R)-(-)-DIOP]Fe\{P(H)Ph[(CH_2)_2CO_2Me]\}BF_4$ (**24c**, **24c'**)

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der P-H-Signale): 75:25.

24c: δ = 8.00 - 6.42 (m, 25 H, H_5C_6), 5.63 [dm, $^1J(PH) = 323.0$ Hz, 1 H, HP](**24c'**), 5.09 [dm, $^1J(PH) = 329.3$ Hz, 1 H, HP](**24c**), 4.36 [q, $^3J(PFeCH) = 1.6$ Hz, 5 H, H_5C_5](**24'**), 4.31 [q, $^3J(PFeCH) = 1.7$ Hz, 5 H, H_5C_5](**24c**), 3.74 - 3.52 (m, 1 H, HC), 3.62 (s, 3 H_3CO)(**24c'**), 3.57 (s, 3 H, H_3CO)(**24c**), 3.28 - 2.95 (m, 1 H, HC), 2.51 - 1.92 (m, 8 H, H_2C), 1.39 (s, 3 H, CH_3)(**24c'**), 1.35 (s, 3 H, CH_3)(**24c**), 1.30 (s, 3 H, CH_3)(**5c**), 1.26 ppm (s, 3 H, CH_3)(**24c'**).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 75.45 MHz): **24c**: δ = 171.93 [d, $^3J(PCCC) = 9.3$ Hz, CO_2Me], 140.94 [dd, $^1J(PC) = 45.1$ Hz, $^3J(PFePC) = 5.5$ Hz, $i-C$], 138.63 [dd, $^1J(PC) = 40.0$ Hz, $^3J(PFePC) = 2.7$ Hz, $i-C$], 134.27 - 128.79 (m, C_6H_5), 109.70 [s, $\underline{C}(CH_3)_2$], 80.87 (s, C_5H_5), 78.61 [dd, $^2J(PCC) = 7.9$ Hz, $^3J(PCCC) = 1.7$ Hz, CH], 74.88 [d, $^2J(PCC) = 9.7$ Hz, CH], 52.21 (s, OCH_3), 32.92 [d, $^2J(PCC) = 8.6$ Hz, $\underline{C}H_2CO_2Me$], 32.88 [dt, $^1J(PC) = 19.2$ Hz, $^3J(PFePC) = 1.4$ Hz, PCH_2], 30.68 [dd, $^1J(PC) = 26.9$ Hz, $^3J(PFePC) = 3.1$ Hz, PCH_2], 26.98 [s, $(\underline{C}H_3)C$], 26.92 [s, $(\underline{C}H_3)C$], 26.85 ppm [dd, $^1J(PC) = 24.5$ Hz, $^3J(PFePC) = 2.7$ Hz, PCH_2]. - **24c'**: δ = 172.65 [d, $^3J(PCCC) = 6.3$ Hz, CO_2Me], 141.21 [dd, $^1J(PC) = 44.3$ Hz, $^3J(PFePC) = 4.5$ Hz, $i-C$], 139.41 [dd, $^1J(PC) = 39.3$ Hz, $^3J(PFePC) = 3.4$ Hz, $i-C$], 134.27 - 128.79 (m, C_6H_5), 109.82 [s, $\underline{C}(CH_3)_2$], 80.56 (s, C_5H_5), 78.95 [dd, $^2J(PCC) = 8.6$ Hz, $^3J(PCCC) = 3.1$ Hz, CH], 74.96 [d, $^2J(PCC) = 8.2$ Hz, CH], 52.26 (s, OCH_3), 32.05 [d, $^2J(PCC) = 9.0$ Hz, $\underline{C}H_2CO_2Me$], 30.25 [d, $^1J(PC) = 20.3$ Hz, PCH_2], 29.71 [d, $^1J(PC) = 19.3$ Hz, PCH_2], 26.99 [s, $(\underline{C}H_3)C$], 26.98 [s, $(\underline{C}H_3)C$], 25.94 ppm [dd, $^1J(PC) = 24.4$ Hz, $^3J(PFePC) = 4.1$ Hz, PCH_2].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): **24c**: δ = 48.71 [dd, $^2J(PFeP) = 48.6$ Hz, $^2J(PFeP) = 46.2$ Hz, PPh_2], 45.19 [t, $^2J(PFeP) = 48.6$ Hz, $P(H)Ph$], 38.91 ppm [dd, $^2J(PFeP) = 48.6$ Hz, $^2J(PFeP) = 46.2$ Hz, PPh_2]. - **24c'**: δ = 49.07 [dd, $^2J(PFeP) = 50.4$ Hz, $^2J(PFeP) = 45.5$ Hz, PPh_2], 42.59 [t, $^2J(PFeP) = 50.4$ Hz, $P(H)Ph$], 41.27 ppm [dd, $^2J(PFeP) = 50.4$ Hz, $^2J(PFeP) = 45.5$ Hz, PPh_2].

15. $\{C_5H_5[(2S,3S)-(-)-CHIRAPHOS]Fe\{P(H)Ph[(CH_2)_2CN]\}\}BF_4$ (**24d**, **24d'**)

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der P-H-Signale): 85:15.

24d: $\delta = 7.97 - 6.78$ (m, 25 H, H_5C_6), 5.00 [ddd, $^1J(PH) = 333.9$ Hz, $^3J(HCPH) = 10.3$ Hz, $^3J(PFePH) = 5.6$ Hz, 1 H, HP], 4.42 [q, $^3J(PFeCH) = 1.5$ Hz, 5 H, H_5C_5], 2.60 - 1.65 (m, 6 H, HC, H_2C), 0.88 [dd, $^3J(PCCH) = 11.7$ Hz, $^3J(HCCH) = 6.2$ Hz, 3 H, H_3C], 0.65 ppm [dd, $^3J(PCCH) = 12.0$ Hz, $^3J(HCCH) = 6.5$ Hz, 3 H, H_3C]. - **24d'**: $\delta = 7.97 - 6.78$ (m, 25 H, H_5C_6), 4.89 [ddm, $^1J(PH) = 340.4$ Hz, $^3J(HCPH) = 12.1$ Hz, 1 H, HP], 4.37 [q, $^3J(PFeCH) = 1.7$ Hz, 5 H, H_5C_5], 2.60 - 1.65 (m, 6 H, HC, H_2C), 1.00 [dd, $^3J(PCCH) = 12.0$ Hz, $^3J(HCCH) = 6.5$ Hz, 3 H, H_3C], 0.91 - 0.85 ppm (m, 3 H, CH_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 75.45 MHz): **24d**: $\delta = 134.82$ [d, $^2J(PCC) = 9.7$ Hz, σ -C], 134.35 [d, $^2J(PCC) = 8.6$ Hz, σ -C], 133.47 [dd, $^1J(PC) = 39.1$ Hz, $^3J(PFePC) = 1.9$ Hz, i -C], 132.65 - 128.67 (m, C_6H_5), 127.99 [dd, $^1J(PC) = 41.7$ Hz, $^3J(PFePC) = 4.1$ Hz, i -C], 118.84 [d, $^3J(PCCC) = 10.7$ Hz, CN], 80.75 (s, C_5H_5), 37.64 [ddd, $^1J(PC) = 29.5$ Hz, $^2J(PCC) = 16.3$ Hz, $^3J(PFePC) = 0.7$ Hz, CH], 37.16 [ddd, $^1J(PC) = 29.8$ Hz, $^2J(PCC) = 14.7$ Hz, $^3J(PFePC) = 0.7$ Hz, CH], 25.55 [ddd, $^1J(PC) = 25.5$ Hz, $^3J(PFePC) = 3.4$ Hz, $^3J(PFePC) = 1.7$ Hz, PCH_2], 16.58 [d, $^2J(PCC) = 8.6$ Hz, CH_2CN], 15.06 [dd, $^2J(PCC) = 15.2$ Hz, $^3J(PCCC) = 5.5$ Hz, CH_3], 14.86 ppm [dd, $^2J(PCC) = 17.2$ Hz, $^3J(PCCC) = 4.1$ Hz, CH_3]. - **24d'**: $\delta = 133.94$ [d, $^2J(PCC) = 9.4$ Hz, σ -C], 132.65 - 128.67 (m, C_6H_5), 118.84 [d, $^3J(PCCC) = 10.7$ Hz, CN], 80.49 (s, C_5H_5), 38.01 - 36.81 (m, 2 HC), 25.55 [dd, $^1J(PC) = 21.4$ Hz, $^3J(PFePC) = 5.5$ Hz, PCH_2], 16.29 [d, $^2J(PCC) = 8.6$ Hz, CH_2CN], 15.14 - 14.72 ppm (m, CH_3).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): **24d**: $\delta = 98.58$ [t, $^2J(PFeP) = 48.6$ Hz, PPh_2], 79.81 [dd, $^2J(PFeP) = 53.5$ Hz, $^2J(PFeP) = 48.6$ Hz, PPh_2], 44.84 ppm [dd, $^2J(PFeP) = 53.5$ Hz, $^2J(PFeP) = 48.6$ Hz, $P(H)Ph$]. - **24d'**: $\delta = 97.06$ [t, $^2J(PFeP) = 45.0$ Hz, PPh_2], 82.12 [dd, $^2J(PFeP) = 51.0$ Hz, $^2J(PFeP) = 45.0$ Hz, PPh_2], 45.29 ppm [dd, $^2J(PFeP) = 51.0$ Hz, $^2J(PFeP) = 45.0$ Hz, $P(H)Ph$].

16. $\{C_5H_5[(2S,3S)-(-)-CHIRAPHOS]Fe[NCC(H)=C(H)_2]\}BF_4$ (**25**)

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.4 MHz): $\delta = 7.70 - 6.80$ (m, 20 H, H_5C_6), 5.74 [d, $^3J(HCCH) =$

11.4 Hz, CH_{trans}], 5.36 [d, ³J(HCCH) = 17.8 Hz, CH_{cis}], 5.11 [dd, ³J(HCCH) = 17.8 Hz, ³J(HCCH) = 11.4 Hz, CHCN], 4.28 [t, ³J(PFeCH) = 1.1 Hz, 5 H, H₅C₅], 2.31 - 2.06 (m, 2 H, HC), 1.20 [dd, ³J(PCCH) = 11.2 Hz, ³J(HCCH) = 6.8 Hz, 3 H, H₃CCH], 1.06 ppm [dd, ³J(PCCH) = 11.5 Hz, ³J(HCCH) = 6.6 Hz, 3 H, H₃CCH].

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 75.45 MHz): δ = 138.38 (s, =CH₂), 134.98 [dd, ¹J(PC) = 43.5 Hz, ³J(PFePC) = 1.1 Hz, *i*-C], 134.51 [d, ²J(PCC) = 10.3 Hz, *o*-C], 133.92 [d, ²J(PCC) = 9.0 Hz, *o*-C], 132.34 (s, br, CN), 132.28 [d, ²J(PCC) = 8.9 Hz, *o*-C], 131.80 [d, ²J(PCC) = 8.3 Hz, *o*-C], 131.76 [d, ⁴J(PCCCC) = 3.2 Hz, *p*-C], 131.56 [dd, ¹J(PC) = 37.9 Hz, ³J(PFePC) = 3.5 Hz, *i*-C], 131.43 [dd, ¹J(PC) = 44.7 Hz, ³J(PFePC) = 1.4 Hz, *i*-C], 130.97 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.4 Hz, *p*-C], 130.82 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.4 Hz, *p*-C], 130.76 [d, ¹J(PC) = 31.0 Hz, *i*-C], 130.65 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.4 Hz, *p*-C], 129.60 [d, ³J(PCCC) = 9.3 Hz, *m*-C], 129.53 [d, ³J(PCCC) = 9.4 Hz, *m*-C], 129.11 [d, ³J(PCCC) = 10.0 Hz, *m*-C], 128.98 [d, ³J(PCCC) = 9.3 Hz, *m*-C], 106.99 [t, ⁴J(PFeNCC) = 1.0 Hz, =CHCN], 80.68 [t, ²J(PFeC) = 1.1 Hz, C₅H₅], 43.28 [dd, ¹J(PC) = 27.2 Hz, ²J(PCC) = 17.6 Hz, PCHMe], 36.25 [dd, ¹J(PC) = 27.2 Hz, ²J(PCC) = 14.9 Hz, PCHMe], 15.61 [dd, ²J(PCC) = 15.5 Hz, ³J(PCCC) = 5.5 Hz, CH₃CHP], 14.33 ppm [dd, ²J(PCC) = 16.5 Hz, ³J(PCCC) = 5.5 Hz, CH₃CHP].

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = 102.06 [d, ²J(PFeP) = 51.0 Hz], 94.06 ppm [d, ²J(PFeP) = 51.0 Hz].

17. (H)P(Mes)[(CH₂)₂CN] (26a)

¹H-NMR (C₆D₆, 300.4 MHz): δ = 6.67 (s, 2 H, *m*-H), 4.17 [ddd, ¹J(PH) = 217.8 Hz, ³J(HCPH) = 8.6 Hz, ³J(HCPH) = 5.8 Hz, 1 H, HP], 2.21 (s, 6 H, *o*-CH₃), 2.06 (s, 3 H, *p*-CH₃), 1.63 - 1.21 ppm (m, 4 H, H₂C).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 75.45 MHz): δ = 141.81 [d, ²J(PCC) = 12.1 Hz, *o*-C], 138.43 (s, *p*-C), 129.48 [d, ³J(PCCC) = 3.1 Hz, *m*-C], 127.84 [d, ¹J(PC) = 14.8 Hz, *i*-C], 119.25 [d, ³J(PCCC) = 5.9 Hz, CN], 22.92 [d, ³J(PCCC) = 10.7 Hz, *o*-CH₃], 20.94 (s, *p*-CH₃), 17.49 [d, ¹J(PC) = 18.9 Hz, PCH₂], 15.89 ppm [d, ²J(PCC) = 7.9 Hz, CH₂CN].

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = -88.78 ppm (s).

18. *Ph(H)P[(CH₂)₂2-py]* (**26b**)

¹H-NMR (C₆D₆, 300.4 MHz): δ = 8.46 [dd, ³J(HCCH) = 3.7 Hz, ⁴J(HCCCH) = 1.8 Hz, 1 H, H-6], 7.39 - 7.33 (m, 2 H, *Ph*-H), 7.07 - 7.03 (m, 3 H, *Ph*-H), 6.97 [td, ³J(HCCH) = 7.6 Hz, ⁴J(HCCCH) = 1.8 Hz, 1 H, H-4], 6.60 - 6.56 (m, 2 H, H-3,5), 4.12 [ddd, ¹J(PH) = 206.6 Hz, ³J(HCPH) = 7.9 Hz, ³J(HCPH) = 6.2 Hz, 1 H, HP], 2.93 - 2.73 (m, 2 H, H₂C), 2.31 - 2.10 ppm (m, 2 H, H₂C).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 75.45 MHz): δ = 161.79 [d, ³J(PCCC) = 7.2 Hz, C-2], 149.68 (s, C-5), 137.00 [d, ¹J(PC) = 12.0 Hz, *i*-C], 135.71 (s, C-4), 133.88 [d, ²J(PCC) = 15.2 Hz, *o*-C], 128.63 [d, ³J(PCCC) = 5.5 Hz, *m*-C], 128.15 (s, *p*-C), 122.53 (s, C-3), 121.00 (s, C-5), 36.92 [d, ²J(PCC) = 7.9 Hz, CH₂(2-py)], 23.27 ppm [d, ¹J(PC) = 13.1 Hz, CH₂P].

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = -52.45 ppm (s).

19. *n-Bu(H)P[(CH₂)₂CN]* (**26c**)

¹H-NMR (C₆D₆, 300.4 MHz): δ = 2.90 [dq, ¹J(PH) = 196.1 Hz, ³J(HCPH) = 6.4 Hz, 1 H, HP], 1.68 - 1.57 (m, 2 H, H₂C), 1.38 - 0.95 (m, 8 H, H₂C), 0.77 [t, ³J(HCCH) = 6.8 Hz, 3 H, H₃C].

¹³C{¹H}-NMR* (C₆D₆, 75.45 MHz): δ = 119.17 [d, ³J(PCCC) = 4.1 Hz, CN], 30.33 [d, ¹J(PC) = 8.3 Hz, CH₂], 24.14 [d, ¹J(PC) = 8.3 Hz, CH₂], 19.38 [d, ¹J(PC) = 8.6 Hz, CH₂], 16.45 [d, ¹J(PC) = 14.5 Hz, CH₂], 15.93 [d, ¹J(PC) = 11.8 Hz, CH₂], 13.83 ppm (s, CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = -69.41 ppm (s).

*eine Zuordnung der aliphatischen Kohlenstoffatome ist nicht möglich

20. *Ph(H)P[(CH₂)₂CO₂Me]* (**26d**)

¹H-NMR (C₆D₆, 300.4 MHz): δ = 7.28 - 7.00 (m, 5 H, H₅C₆), 4.01 [ddd, ¹J(PH) = 207.7 Hz, ³J(HCPH) = 8.1 Hz, ³J(HCPH) = 5.9 Hz, 1 H, HP], 3.26 (s, 3 H, H₃CO), 2.24 - 2.09 (m, 2 H, H₂C), 1.94 - 1.85 ppm (m, 2 H, H₂C).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 75.45 MHz): δ = 172.59 [d, ³J(PCCC) = 5.9 Hz, CO₂Me], 135.07 [d, ¹J(PC) = 10.3 Hz, *i*-C], 133.97 [d, ²J(PCC) = 15.2 Hz, *o*-C], 128.70 [d, ³J(PCCC) =

4.5 Hz, *m*-C], 128.41 (s, *p*-C), 51.06 (s, OCH₃), 32.77 [d, ²*J*(PCC) = 6.6 Hz, CH₂(CO₂Me)], 18.70 ppm [d, ¹*J*(PC) = 13.1 Hz, CH₂P].

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = -50.96 ppm (s).

21. *Ph*(*H*)*P*[(CH₂)₂CN] (**26e**)

¹H-NMR (C₆D₆, 300.4 MHz): δ = 7.16 - 6.99 (m, 5 H, H₅C₆), 3.92 [ddd, ¹*J*(PH) = 210.0 Hz, ³*J*(HCPH) = 8.6 Hz, ³*J*(HCPH) = 5.5 Hz, 1 H, HP], 1.62 - 1.39 (m, 2 H, H₂C), 1.38 - 1.20 ppm (m, 2 H, H₂C).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 75.45 MHz): δ = 133.89 [d, ²*J*(PCC) = 15.5 Hz, *o*-C], 133.32 [d, ¹*J*(PC) = 11.4 Hz, *i*-C], 128.88 [d, ³*J*(PCCC) = 5.8 Hz, *m*-C], 128.78 (s, *p*-C), 118.81 [d, ³*J*(PCCC) = 6.3 Hz, CN], 19.21 [d, ¹*J*(PC) = 18.3 Hz, PCH₂], 15.77 ppm [d, ²*J*(PCC) = 6.9 Hz, CH₂CN].

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = -53.86 ppm (s).

22. {C₅H₅[(4*R*,5*R*)-(-)-DIOP]Fe[P(*H*)*Ph*(OC₆H₄OH)]}BF₄ (**28a**, **28a'**)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der C₅H₅-Signale): 70:30.

28a: δ = 8.25 [ddd, ¹*J*(PH) = 376.5 Hz, ³*J*(PFePH) = 6.8 Hz, ³*J*(PFePH) = 2.4 Hz, 1 H, HP], 8.07 - 5.84 (m, 30 H, *Ph*-H, *Ar*-H, HO), 4.13 [d, ³*J*(PFeCH) = 2.0 Hz, 5 H, H₅C₅], 4.00 - 3.86 (m, 1 H, HC), 3.37 - 3.02 (m, 3 H, H₂C, HC), 2.60 - 2.19 (m, 2 H, H₂C), 1.21 (s, 3 H, H₃C), 0.97 ppm (s, 3 H, H₃C). - **28a'**: δ = 8.05 [dt, ¹*J*(PH) = 348.6 Hz, ³*J*(PFePH) = 3.7 Hz, 1 H, HP], 8.07 - 5.84 (m, 30 H, *Ph*-H, *Ar*-H, HO), 4.32 [d, ³*J*(PFeCH) = 1.7 Hz, 5 H, H₅C₅], 4.00 - 3.86 (m, 1 H, HC), 3.37 - 3.02 (m, 3 H, H₂C, HC), 2.60 - 2.19 (m, 2 H, H₂C), 1.23 (s, 3 H, H₃C), 1.17 ppm (s, 3 H, H₃C).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 75.45 MHz): **28a**: δ = 154.08 (s, C-4), 148.12 [d, ²*J*(POC) = 18.6 Hz, C-1], 142.22 [dd, ¹*J*(PC) = 45.6 Hz, ³*J*(PFePC) = 4.7 Hz, *i*-C], 138.92 [d, ¹*J*(PC) = 42.4 Hz, *i*-C], 134.03 [d, ²*J*(PCC) = 11.0 Hz, *o*-C], 133.02 - 128.37 (m, C₆H₅), 120.27 [d, ³*J*(POCC) = 3.8 Hz, C-2], 116.32 (s, C-3), 109.79 [s, C(CH₃)₂], 82.24 (s, C₅H₅), 79.25 [dd, ²*J*(PCC) = 8.6 Hz, ³*J*(PCCC) = 2.4 Hz, CH], 74.47 [d, ²*J*(PCC) = 10.0 Hz, CH], 35.87 [d, ¹*J*(PC) = 20.7 Hz, CH₂], 31.83 [d, br, ¹*J*(PC) = 24.8

Hz, CH₂], 27.04 (s, CH₃), 26.62 ppm (s, CH₃). - **28a'**: δ = 153.65 (s, C-4), 147.53 [d, $^2J(\text{POC})$ = 17.9 Hz, C-1], 140.47 [dd, $^1J(\text{PC})$ = 46.9 Hz, $^3J(\text{PFePC})$ = 3.5 Hz, *i*-C], 139.22 [dd, $^1J(\text{PC})$ = 41.3 Hz, $^3J(\text{PFePC})$ = 2.0 Hz, *i*-C], 134.23 [d, $^2J(\text{PCC})$ = 11.0 Hz, *o*-C], 133.02 - 128.37 (m, C₆H₅), 119.77 [d, $^3J(\text{POCC})$ = 4.8 Hz, C-2], 116.19 (s, C-3), 109.60 [s, C(CH₃)₂], 82.30 (s, C₅H₅), 78.42 [dd, $^2J(\text{PCC})$ = 7.9 Hz, $^3J(\text{PCCC})$ = 2.4 Hz, CH], 74.66 [d, $^2J(\text{PCC})$ = 10.0 Hz, CH], 32.66 [d, $^1J(\text{PC})$ = 22.4 Hz, CH₂], 30.27 [d, $^1J(\text{PC})$ = 28.6 Hz, CH₂], 26.96 (s, CH₃), 26.83 ppm (s, CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): **28a**: δ = 180.90 [dd, $^2J(\text{PFeP})$ = 77.3 Hz, $^2J(\text{PFeP})$ = 66.8 Hz, P(H)Ph], 49.18 [dd, $^2J(\text{PFeP})$ = 77.3 Hz, $^2J(\text{PFeP})$ = 45.0 Hz, PPh₂], 43.97 ppm [dd, $^2J(\text{PFeP})$ = 66.8 Hz, $^2J(\text{PFeP})$ = 45.0 Hz, PPh₂]. - **28a'**: δ = 166.34 [dd, $^2J(\text{PFeP})$ = 67.4 Hz, $^2J(\text{PFeP})$ = 51.6 Hz, P(H)Ph], 48.86 [dd, $^2J(\text{PFeP})$ = 51.6 Hz, $^2J(\text{PFeP})$ = 45.0 Hz, PPh₂], 42.53 ppm [dd, $^2J(\text{PFeP})$ = 67.4 Hz, $^2J(\text{PFeP})$ = 45.0 Hz, PPh₂].

23. {C₅H₅[(2*S*,3*S*)-(-)-CHIRAPHOS]Fe[P(H)Mes(OC₆H₄OH)]}BF₄ (**28b**, **28b'**)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der PH-Signale): 84:16.

28b: δ = 8.16 [dd, $^1J(\text{PH})$ = 372.3 Hz, $^3J(\text{PFePH})$ = 13.8 Hz, 1 H, HP], 7.91 - 6.18 (m, 27 H, H₅C₆, *Ar*-H, HO), 4.20 (s, br, 5 H, H₅C₅), 2.53 - 2.23 (m, 2 H, HC), 2.31 (s, 3 H, *o*-CH₃), 2.17 (s, 3 H, *o*-CH₃), 1.49 (s, 3 H, *p*-CH₃), 1.17 [dd, $^3J(\text{PCCH})$ = 11.5 Hz, $^3J(\text{HCCH})$ = 8.8 Hz, 3 H, H₃CCH], 1.05 ppm [dd, $^3J(\text{PCCH})$ = 12.4 Hz, $^3J(\text{HCCH})$ = 6.7 Hz, 3 H, H₃CCH]. - **28b'**: δ = 7.74 [dd, $^1J(\text{PH})$ = 389.2 Hz, $^3J(\text{PFePH})$ = 15.6 Hz, 1 H, HP], 7.91 - 6.18 (m, 27 H, H₅C₆, *Ar*-H, HO), 4.20 (s, br, 5 H, H₅C₅), 2.53 - 2.23 (m, 2 H, HC), 2.15 (s, 3 H, *o*-CH₃), 1.84 (s, 3 H, *o*-CH₃), 1.42 (s, 3 H, *p*-CH₃), 1.27 - 0.90 ppm (m, 6 H, H₃CCH).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 75.45 MHz): **28b**: δ = 153.09 (s, C-4), 147.63 [d, $^2J(\text{POC})$ = 18.9 Hz, C-1], 141.73 [d, $^4J(\text{PCCCC})$ = 1.4 Hz, *p*-C_{Mes}], 140.69 [d, $^2J(\text{PCC})$ = 10.3 Hz, *o*-C]_{Mes}, 137.46 [d, $^2J(\text{PCC})$ = 6.6 Hz, *o*-C_{Mes}], 137.83 [dd, $^1J(\text{PC})$ = 40.0 Hz, $^3J(\text{PFePC})$ = 1.7 Hz, *i*-C_{Ph}], 134.99 [d, $^2J(\text{PCC})$ = 9.7 Hz, *o*-C_{Ph}], 134.96 [d, $^2J(\text{PCC})$ = 10.3 Hz, *o*-C_{Ph}], 132.66 [dd, $^1J(\text{PC})$ = 33.4 Hz, $^3J(\text{PFePC})$ = 2.4 Hz, *i*-C_{Ph}], 132.09 [d, $^2J(\text{PCC})$ = 7.2 Hz, *o*-C_{Ph}], 131.65 [d, $^2J(\text{PCC})$ = 7.6 Hz, *o*-C_{Ph}], 131.21 [d,

$^4J(\text{PCCCC}) = 2.4 \text{ Hz}$, $p\text{-C}_{Ph}$, 130.83 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4 \text{ Hz}$, $p\text{-C}_{Ph}$, 130.76 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.0 \text{ Hz}$, $m\text{-C}_{Mes}$, 130.25 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.7 \text{ Hz}$, $p\text{-C}_{Ph}$, 130.06 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.0 \text{ Hz}$, $p\text{-C}_{Ph}$, 129.86 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.9 \text{ Hz}$, $m\text{-C}_{Mes}$, 129.37 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.9 \text{ Hz}$, $m\text{-C}_{Ph}$, 128.52 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.7 \text{ Hz}$, $m\text{-C}_{Ph}$, 127.97 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.3 \text{ Hz}$, $m\text{-C}_{Ph}$, 127.41 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.7 \text{ Hz}$, $m\text{-C}_{Ph}$, 118.06 [d, $^3J(\text{POCC}) = 5.5 \text{ Hz}$, C-2], 115.66 (s, C-3), 80.84 (s, C₅H₅), 40.42 [dd, $^1J(\text{PC}) = 28.6 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCC}) = 15.8 \text{ Hz}$, CH], 38.26 [ddd, $^1J(\text{PC}) = 27.6 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCC}) = 14.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PFePC}) = 1.0 \text{ Hz}$, CH], 21.82 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.9 \text{ Hz}$, $o\text{-CH}_3$], 20.59 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 5.8 \text{ Hz}$, $o\text{-CH}_3$], 20.43 (s, $p\text{-CH}_3$), 16.08 [dd, $^2J(\text{PCC}) = 15.2 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PCCC}) = 3.2 \text{ Hz}$, H₃CCH], 15.76 ppm [dd, $^2J(\text{PCC}) = 13.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PCCC}) = 5.5 \text{ Hz}$, H₃CCH]. - **28b'**: $\delta = 152.80$ (s, C-4), 148.31 [d, $^2J(\text{POC}) = 19.0 \text{ Hz}$, C-1], 141.39 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 1.7 \text{ Hz}$, $p\text{-C}$], 140.59 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.0 \text{ Hz}$, $o\text{-C}$], 136.47 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.2 \text{ Hz}$, $o\text{-C}$], 133.02 - 128.37 (m, Ar-C), 117.35 [d, $^3J(\text{POCC}) = 6.2 \text{ Hz}$, C-2], 115.66 (s, C-3), 80.99 (s, C₅H₅), 40.72 - 37.94 (m, CH), 21.37 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.9 \text{ Hz}$, $o\text{-CH}_3$], 19.29 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.5 \text{ Hz}$, $o\text{-CH}_3$], 20.44 (s, $p\text{-CH}_3$), 15.16 [dd, $^2J(\text{PCC}) = 14.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PCCC}) = 6.2 \text{ Hz}$, H₃CCH], 14.13 ppm [dd, $^2J(\text{PCC}) = 17.2 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PCCC}) = 5.1 \text{ Hz}$, H₃CCH].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): **28b**: $\delta = 137.80$ [t, $^2J(\text{PFeP}) = 60.8 \text{ Hz}$, P(H)Mes], 96.82 [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 60.8 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PFeP}) = 38.3 \text{ Hz}$, PPh₂], 89.12 ppm [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 60.8 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PFeP}) = 38.3 \text{ Hz}$, PPh₂]. - **28b'**: $\delta = 140.13$ [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 65.6 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PFeP}) = 59.5 \text{ Hz}$, P(H)Mes], 95.62 [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 65.6 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PFeP}) = 49.2 \text{ Hz}$, PPh₂], 86.43 ppm [dd, $^2J(\text{PFeP}) = 59.5 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PFeP}) = 49.2 \text{ Hz}$, PPh₂].

24. *Ph(H)P[C(O)N(H)Et]* (**29a**)

$^1\text{H}\text{-NMR}$ (C₆D₆, 300.4 MHz): $\delta = 7.89$ [ddd, $^3J(\text{PCNH}) = 12.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCNH}) = 7.4 \text{ Hz}$, $^4J(\text{HPCNH}) = 1.5 \text{ Hz}$, 1 H, HN], 7.42 - 6.98 (m, 5 H, H₅C₆), 4.77 [dd, $^1J(\text{PH}) = 224.2 \text{ Hz}$, $^4J(\text{HNCPH}) = 1.5 \text{ Hz}$, 1 H, HP], 2.89 [qd, $^3J(\text{HNCH}) = 7.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 7.3 \text{ Hz}$, 2 H, H₂C], 0.60 ppm [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.3 \text{ Hz}$, 3 H, H₃C].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C₆D₆, 75.45 MHz): $\delta = 175.58$ [d, $^1J(\text{PC}) = 12.4 \text{ Hz}$, C=O], 135.60 [d, $^2J(\text{PCC}) = 16.1 \text{ Hz}$, $o\text{-C}$], 130.62 [d, $^1J(\text{PC}) = 8.2 \text{ Hz}$, $i\text{-C}$], 129.45 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 0.7 \text{ Hz}$, $p\text{-C}$], 128.92 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.5 \text{ Hz}$, $m\text{-C}$], 35.11 (s, CH₂), 14.80 ppm (s,

CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = -48.51 ppm (s).

25. *Ph(H)P[C(O)N(H)Ph]* (**29b**)

¹H-NMR (C₆D₆, 300.4 MHz): δ = 7.50 - 6.77 (m, 11 H, HN, H₅C₆), 4.87 ppm [d, ¹J(PH) = 225.5 Hz, HP].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 75.45 MHz): δ = 174.42 [d, ¹J(PC) = 16.2 Hz, C=O], 138.43 [d, ³J(PCNC) = 2.4 Hz, C-1], 135.86 [d, ²J(PCC) = 16.6 Hz, o-C], 129.96 [d, ¹J(PC) = 10.0 Hz, i-C], 129.85 [d, ⁴J(PCCCC) = 0.7 Hz, p-C], 129.14 [d, ³J(PCCC) = 6.6 Hz, m-C], 129.10 (s, C-3), 124.52 (s, C-4), 119.66 ppm (s, C-2).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = -45.31 ppm (s).

26. *PhP[C(O)NHEt]₂* (**32**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.61 - 7.40 (m, 5 H, H₅C₆), 3.24 [q, ³J(HCCH) = 7.0 Hz, 2 H, H₂C], 3.22 [q, ³J(HCCH) = 7.0 Hz, 2 H, H₂C], 1.05 [t, ³J(HCCH) = 7.0 Hz, 6 H, H₃C].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.45 MHz): δ = 176.12 [d, ¹J(PC) = 12.1 Hz, C=O], 137.65 [d, ²J(PCC) = 20.0 Hz, o-C], 131.84 [d, ⁴J(PCCCC) = 1.7 Hz, p-C], 131.16 [d, ¹J(PC) = 5.9 Hz, i-C], 130.01 [d, ³J(PCCC) = 9.0 Hz, m-C], 35.33 (s, CH₂), 14.96 ppm (s, CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -14.51 ppm (s).

V. Röntgenstrukturanalysen

1. 1-Phenyl-1-phospha-2-methoxycarbonylmethyl-4-aza-4-ethyl-cyclopentan-3,5-dion

(24)

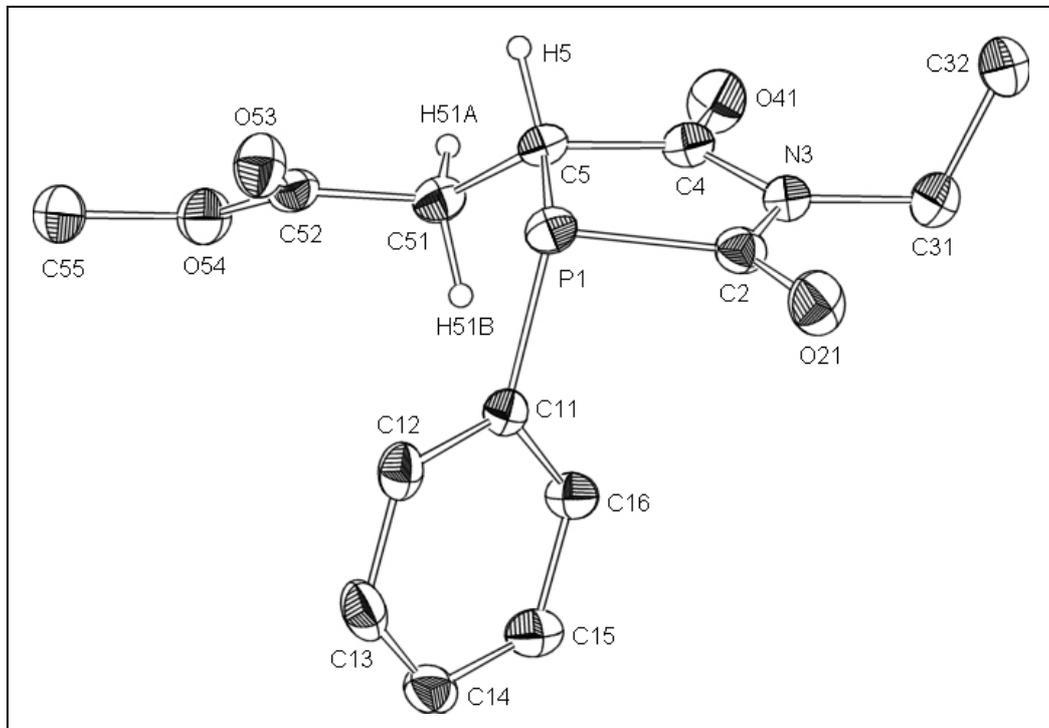


Abb. 1: Molekülstruktur von $\text{P(Ph)\{C(H)[C(H)_2(CO_2Me)]C(O)N(Et)C(O)\}}$ (24)

Die Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen (ausgenommen die an C5 und C51).

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: P1-C11 1.8354(16), P1-C2 1.8580(18), P1-C5 1.8645(16), C2-O21 1.214(2), C2-N3 1.382(2), N3-C4 1.381(2), C4-O41 1.206(2), C4-C5 1.521(2), N3-C31 1.481(2); C11-P1-C2 96.82(7), C11-P1-C5 104.81(7), C2-P1-C5 89.72(7), N3-C2-P1 111.76(12), C4-N3-C2 116.93(13), C4-N3-C31 121.32(15), C2-N3-C31 121.75(15), N3-C4-C5 113.74(14), C4-C5-C51 110.81(13), C4-C5-P1 107.74(11), C51-C5-P1 118.47(11); C2-N3-C4-C5 3.3(2), N3-C4-C5-P1 -3.38(16), C2-P1-C5-C4 2.08(11), C5-P1-C2-N3 -0.50(12), P1-C2-N3-C4 -1.50(18), C11-P1-C5-C51 31.80(13), C4-N3-C31-C32 84.4(2), N3-C4-C5-C51 -134.44(14), C11-P1-C2-N3 104.38(12), O21-C2-N3-C4 178.29(16), C2-N3-C4-O41 -177.43(16).

Die Kristallstrukturanalyse des Azaphospholans **24** zeigt eine trigonal pyramidale Anordnung der Substituenten um das Phosphoratom mit Bindungswinkeln von $96.82(7)^\circ$ (C11-P1-C2), $104.81(7)^\circ$ (C11-P1-C5) und $89.72(7)^\circ$ (C2-P1-C5). Die sich hieraus ergebende Winkelsumme am Phosphor von 291.35° zeigt die im Einklang mit der VSEPR-Theorie stehende Abweichung von der idealen tetraedrischen Koordination. Darüber hinaus ist der C2-P1-C5-Winkel durch den Einbau dieser Atome in den Cyclus stark verkleinert. Die Phosphor-Kohlenstoff-Bindungsabstände [P1-C11 1.8354(16) Å, P1-C2 1.8580(18) Å, P1-C5 1.8645(16) Å] unterscheiden sich kaum von denen des Fe-kordinierten Azaphospholans in $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{\overline{P(Ph)\{C(H)[C(H)_2(CO_2Me)]C(O)N(Et)C(O)\}}\}BF_4$ (**11**). Im Vergleich zu **11**, das Ring-Torsionswinkel von bis zu $-18.12(12)^\circ$ zeigt, ist **24** nahezu planar [max. Torsionswinkel: $3.38(16)^\circ$]. Der Phenylsubstituent nimmt eine *cis*-Stellung zur $C(H)_2CO_2Me$ -Gruppe ein, entsprechend einem Torsionswinkel von $31.80(13)^\circ$ (C11-P1-C5-C51). Die Imidgruppierung zeigt leichte Abweichung von der Planarität, was durch die Winkel O21-C2-N3-C4 [$178.29(16)^\circ$] und C2-N3-C4-O41 [$-177.43(16)^\circ$] zum Ausdruck kommt. Die Moleküle von **24** erfahren infolge von Wasserstoffbrückenbindungen dreidimensionale Verknüpfung [O53-H13 2.598 Å, O41-H5 2.582 Å, O21-H32A 2.696 Å] (Abb. 2)

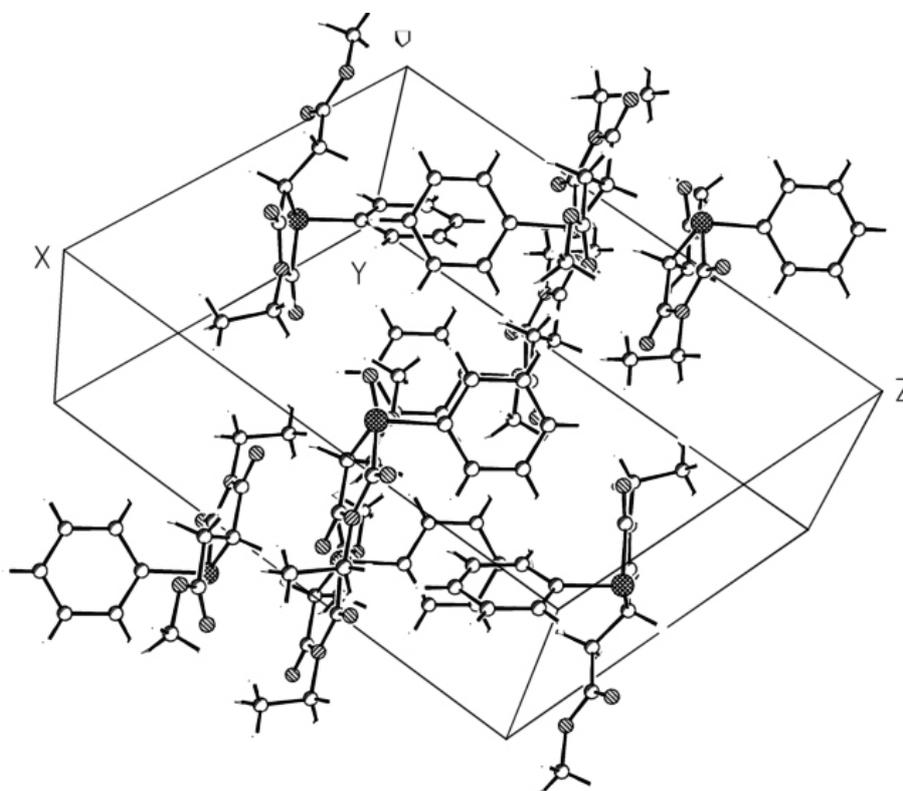
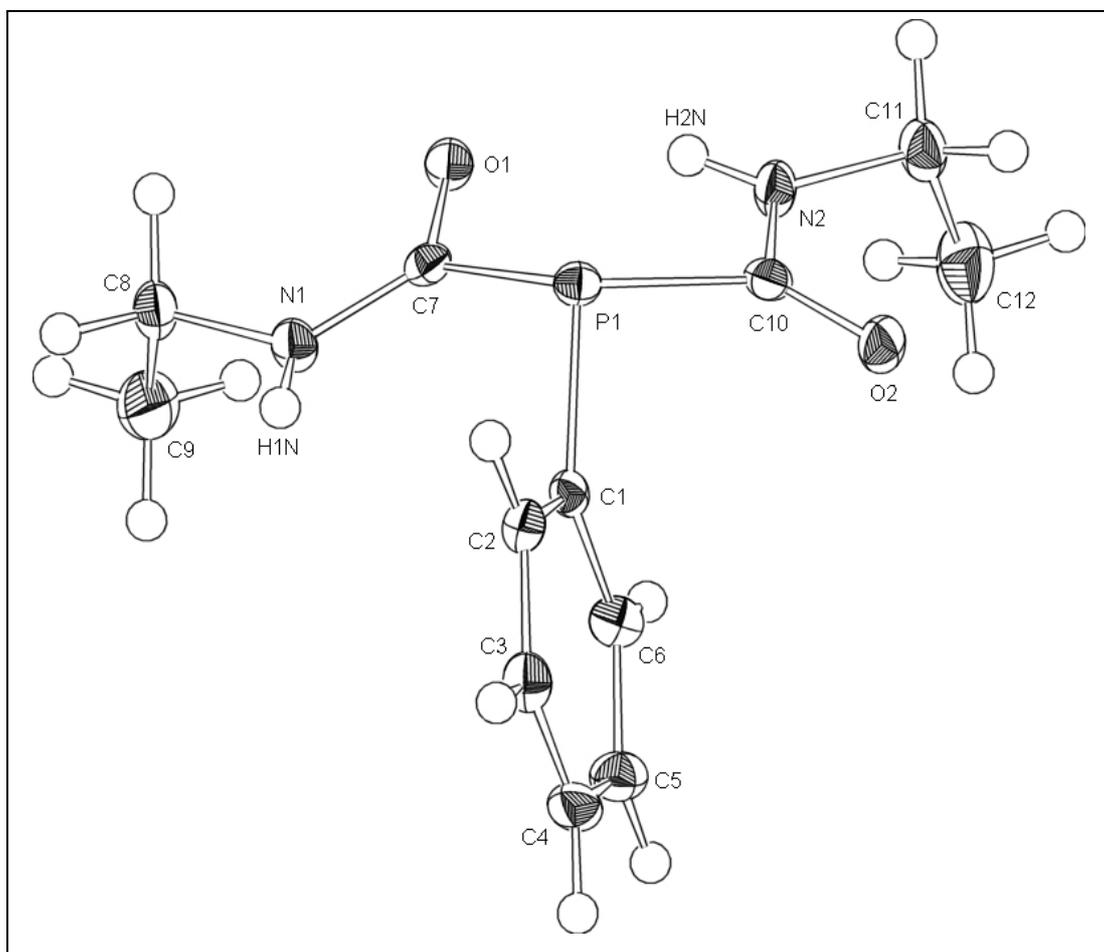


Abb. 2: Abbildung der Einheitszelle von **24**

2. Bis-(N-Ethyl-carbamoyl)phenylphosphan (**32**)Abb. 3: Molekülstruktur von von $\text{PhP}[\text{C}(\text{O})\text{NHEt}]_2$ (**32**)

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: P1-C1 1.8215(14), P1-C7 1.8666(13), P1-C10 1.8701(14), C10-O2 1.2311(16), C10-N2 1.3332(17), N2-H2N 0.855(13), C7-O1 1.2420(15), C7-N1 1.3304(18), N1-H1N 0.848(12); C1-P1-C7 105.26(6), C1-P1-C10 101.08(6), C7-P1-C10 103.70(6), O2-C10-N2 124.58(13), O2-C10-P1 117.63(10), N2-C10-P1 117.25(10), C10-N2-C11 122.37(12), C10-N2-H2N 116.7(10), C11-N2-H2N 120.9(10), O1-C7-N1 123.08(12), O1-C7-P1 119.05(10), N1-C7-P1 117.37(9), C7-N1-C8 122.02(11), C7-N1-H1N 121.4(10), C8-N1-H1N 115.7(10); P1-C10-N2-C11 167.74(10), P1-C7-N1-C8 165.01(9).

Im Einklang mit der pyramidalen Struktur finden sich Bindungswinkel am Phosphoratom von C1-P1-C7 [105.26(6)°], C1-P1-C10 [101.08(6)°] und C7-P1-C10 [103.70(6)°], was eine Winkelsumme von 310.04° ergibt, die deutlich kleiner ist als dies bei ideal tetraedrischer Anordnung der Fall wäre. Geringe Abweichungen der Säureamid-Einheiten von der Planarität dokumentieren die Torsionswinkel P1-C10-N2-C11 [167.74(10)°] und P1-C7-N1-C8 [165.01(9)°]. Die Phosphor-Kohlenstoff-Bindungsabstände P1-C1 [1.8215(14) Å], P1-C7 [1.8666(13) Å] und P1-C10 [1.8701(14) Å] unterscheiden sich kaum von den P-C-Bindungslängen im cyclischen Phosphan **24**. Die N-H-Bindungsabstände wurden mit 0.855(13) Å (N2-H2N) und 0.848(12) Å (N1-H1N) bestimmt. Zusätzlich findet sich eine intramolekulare O1-H2N Wechselwirkung (2.042 Å). Die Moleküle von **32** sind über die Wasserstoffbrückenbindungen O1-H5 (2.516 Å), O2-H1N (2.253 Å) und O2-H8B (2.629 Å) dreidimensional miteinander verknüpft:

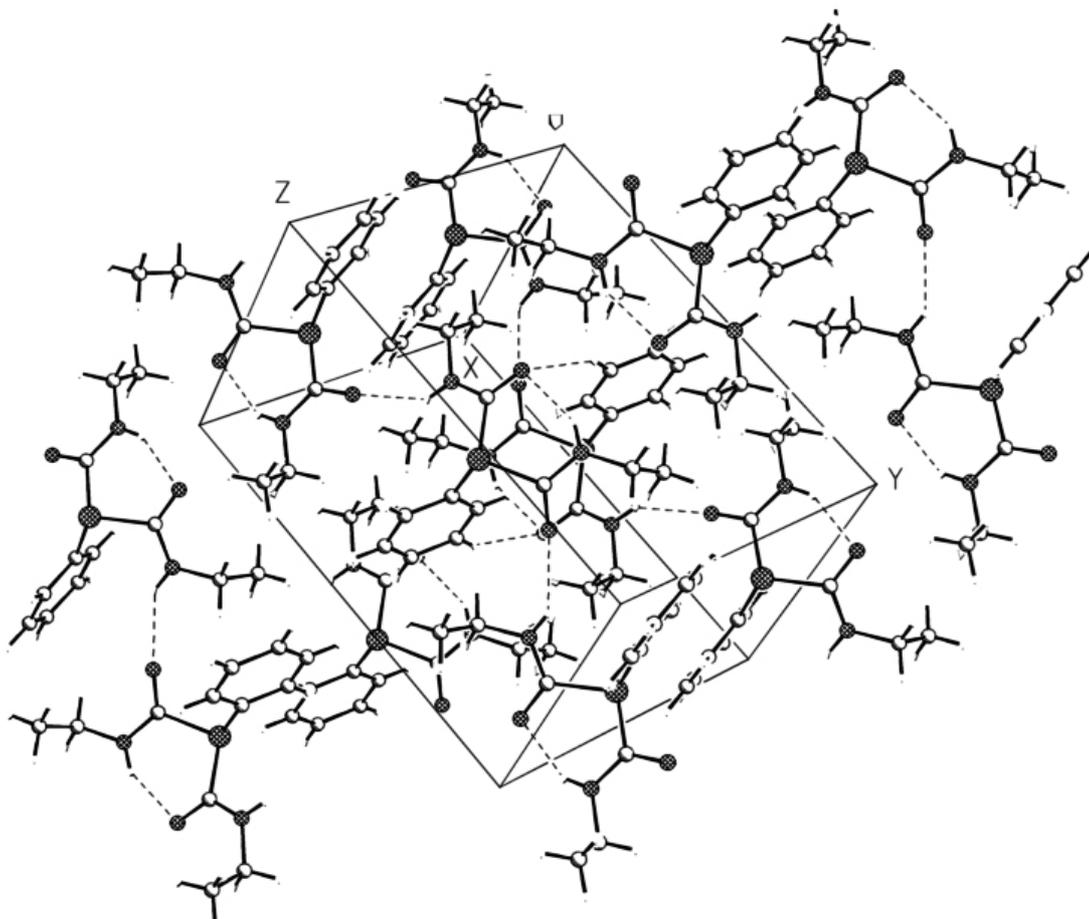


Abb. 4: Abbildung der Einheitszelle von **32**

V. Experimentalteil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt. - ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR: Bruker AMX 400 und JEOL Lambda 300 [chem. Versch. bez. auf das jeweilige Solvens als Standard bzw. TMS extern oder $\text{H}_3\text{PO}_4(85\%)$]. - IR: Bruker IFS 25 oder Perkin Elmer 283. - Schmelzpunkte: Differential-Thermoanalyse (Du Pont 9000). - Die eingesetzten Lösungsmittel wurden zur Trocknung über LiAlH_4 (Diethylether, Pentan), Na/K-Legierung (Toluol, Benzol) oder P_2O_5 (Acetonitril, Dichlormethan) destilliert und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt. Die verwendeten *sekundär*-Phosphankomplexe wurden in Kap. A, B bzw. C dieser Arbeit beschrieben, alle übrigen Ausgangsmaterialien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt, mit Ausnahme von Triethylamin, das durch Refluxieren über Calciumhydrid und Kaliumhydroxid getrocknet und anschließend unter Stickstoffatmosphäre destilliert wurde.

1. (Phenyl)(succinyldimethylester)phosphan (**2a**)

a) Eine Lösung von 408 mg (0.50 mmol) $\{\text{C}_5\text{H}_5[(-)\text{DIOP}][\text{Ph}(\text{H})_2\text{P}]\text{Fe}\}\text{BF}_4$ (**20c**) und 72 mg (0.50 mmol) Maleinsäuredimethylester (**30**) in 20 ml Acetonitril wird mit 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin versetzt und das Gemisch 84 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird i. Vak. bis auf 3 ml eingengt und **3c** durch Zugabe von 30 ml Diethylether ausgefällt. **3c** wird abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen, i. Vak. getrocknet und kann in einer Ausbeute von 304 mg (81 %) isoliert werden. Die Waschlösungen werden mit der Mutterlauge vereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit 10 ml Toluol versetzt, Unlösliches abfiltriert und dreimal mit je 5 ml Toluol gewaschen. Die Waschlösungen werden vereint und Flüchtigtes i. Vak. entfernt, wobei **2a** verbleibt. - Ausb.: 112 mg (88%).

b) Eine Lösung aus 304 mg (0.41 mmol) $\{\text{C}_5\text{H}_5[(-)\text{DIOP}](\text{MeCN})\text{Fe}\}\text{BF}_4$ (**3c**), 165 mg (1.50 mmol) Phenylphosphan, 216 mg (1.50 mmol) Maleinsäuredimethylester (**30**) in 20 ml Acetonitril wird mit 10 mg (0.10 mmol) Triethylamin versetzt und das Gemisch

27 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung von **2a** erfolgt analog **1a**. **3c** konnte in einer Ausbeute von 282 mg (93 %) wiedergewonnen werden. Ausb.: 369 mg (97 %). - Gelbes Öl.

c) Eine Suspension von 400 mg (0.68 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ (**1**) und 271 mg (0.68 mmol) dppe in 20 ml Acetonitril wird bei Raumtemperatur unter Rühren 30 min mit UV-Licht (UV-Quarzlampe TQ 719, 500 W, Hanau) bestrahlt. Die Mischung wird i. Vak. bis auf 5 ml eingeeengt, Unlösliches wird abfiltriert und die klare Lösung i. Vak. zur Trockene eingedampft. Der verbleibende Rückstand wird in 4 ml Dichlormethan aufgenommen und **3a** durch Zugabe von 30 ml Diethylether ausgefällt, abgetrennt und nach dreimaligem Waschen mit je 5 ml Diethylether i. Vak. getrocknet. Die Mutterlauge und die Waschlösungen werden vereinigt, und wie unter **11**. beschrieben aufgearbeitet. - Ausb.: 141 mg (82 %).

$C_{12}H_{15}O_4P$ (254.22)

Ber.: C 56.70, H 5.95

Gef.: C 56.33, H 5.88

2. 2-Pyridyl(succinyldimethylester)phosphan (**2b**)

Analog **1a** aus 471 mg (0.58 mmol) $\{C_5H_5[(-)DIOP][P(H)_2\text{-py}]Fe\}BF_4$ (**20f**) und 84 mg (0.58 mmol) Maleinsäuredimethylester (**30**) in 20 ml Acetonitril. - Ausb.: 140 mg (95 %). - Gelbes Öl.

$C_{11}H_{14}NO_4P$ (255.21)

Ber.: C 51.77, H 5.53, N 5.49

Gef.: C 51.53, H 5.44, N 5.23

3. [(2,5-bishydroxyphenyl)(phenyl)phosphan] (**6**)

Analog **1c** aus 1.15 g (2.09 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]\}\}BF_4$ (**4**) und 790 mg (1.98 mmol) dppe in 40 ml Acetonitril nach 6 h Bestrahlen mit UV-Licht. - Ausb.: 375 mg (82 %). - Graues Pulver.

$C_{12}H_{11}O_2P$ (218.19)

Ber.: C 66.06, H 5.08

Gef.: C 65.58, H 5.34

4. (*p*-fluorphenyl)(2-hydroxycyclohexyl)phosphan (**7**)

Analog **1c** aus 695 mg (1.24 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(p-F-C_6H_4)(2-OH-cyc)\}\}BF_4$ (**5**) und 445 (1.12 mmol) dppe in 40 ml Acetonitril nach 5 h Bestrahlen mit UV-Licht. - Ausb.: 244 mg (87 %). - Gelbes Öl.

$C_{12}H_{16}FOP$ (226.23)

Ber.: C 63.71, H 7.13

Gef.: C 63.33, H 7.66

5. Bestrahlung von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(2-py)[C(H)(CO_2Me)]\}\}_2(BF_4)_2$ (**8**) in

Anwesenheit von dppe

Analog **1c** aus 2.39 g (2.31 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(2-py)[C(H)(CO_2Me)]\}\}_2(BF_4)_2$ (**8**) und 1.66 g (4.16 mmol) dppe in 120 ml Acetonitril nach 5 h Bestrahlen mit UV-Licht in einer Bestrahlungsapparatur. Die in der etherischen Phase konnte hauptsächlich dppe nachgewiesen werden, die isolierten kationischen Komplexsalze bestehen aus einer 1.36 : 1 - Mischung der Chelatphosphankomplexe **3a** und **9**.

6. Bestrahlung von $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(CH_3)_2OH]\}\}BF_4$ (**10**) in Anwesenheit

von dppe

Analog **1c** aus 1.92 g (4.44 mmol) $\{C_5H_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(CH_3)_2OH]\}\}BF_4$ (**10**) und 1.77 g (4.40 mmol) dppe in 120 ml Aceton unter Zugabe von 2 ml Acetonitril. Der Extrakt der etherischen Phase zeigt anhand mehrerer ^{31}P -NMR-Spektren eine Zersetzung des freien Phosphans ($\delta = -9.32$ ppm) in eine Diphosphanspezies ($\delta = -68.34, -71.45$ ppm) zu Phenylphosphan.

7. 1-Phenyl-1-phospha-2-methoxycarbonylmethyl-4-aza-4-ethyl-cyclopentan-3,5-dion (**12**)

Analog **1c** aus 2.98 g (4.76 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)\{C(H)[C(H)_2(CO_2Me)]C(O)N(Et)C(O)\}\}\}BF_4$ (**11**) und 1.76 g (4.42 mmol) dppe in 40 ml Acetonitril nach 5 h

Bestrahlen mit UV-Licht. - Ausb.: 1.30 g (99 %). - Weißer Feststoff. - Schmp.: 68°C (Zers.).

C₁₄H₁₆NO₄P (293.26)

Ber.: C 57.34, H 5.50, N 4.78

Gef.: C 56.41, H 5.61, N 5.10

8. 1-Mesityl-3,4-dicarbonsäuredimethylesterphospholan (14)

Analog 1c aus 553 mg (0.84 mmol) [C₅Me₅(OC)₂Fe{P(Mes)[C(H)₂C(H)(CO₂Me)C(H)(CO₂Me)C(H)₂]BF₄ (13) und 268 mg dppe in 25 ml Acetonitril nach 5 h Bestrahlung mit UV-Licht. - Ausb.: 196 mg (72 %). - gelbes Öl.

C₁₇H₂₃O₄P (322.34)

Ber.: C 63.35, H 7.19

Gef.: C 63.79, H 7.09

9. 1-Phenyl-1-phospha-2-methoxycarbonylmethyl-4-aza-4-ethyl-5-thiocarbonylcyclopentan-3-on (16)

Die aus Kap. C V.28. gewonnene Mutterlauge und die Waschlösungen werden vereinigt und analog 11. aufgearbeitet. - Ausb.: 80 mg (24 %). - braunes Öl.

C₁₄H₁₆NO₃PS (309.32)

Ber.: C 54.36, H 5.21, N 4.53, S 10.37

Gef.: C 53.31, H 4.99, N 4.88, S 11.23

10. Bis-(2,5-bishydroxyphenyl)(phenyl)phosphan (18)

Analog 1c aus 1.41 g (2.24 mmol) {C₅H₅(OC)₂Fe{P(Ph)[2,5-(HO)₂C₆H₃]₂}}BF₄ (17) und 803 mg (2.02 mmol) dppe in 25 ml Acetonitril nach 5 h Bestrahlung mit UV-Licht. - Ausb.: 409 mg (56 %). - Weißer Feststoff. - Schmp.: yyy°C (Zers.).

C₁₈H₁₅O₄P (326.29)

Ber.: C 66.26, H 4.63

Gef.: C 57.41, H 5.56

11. Bestrahlung von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3](OC_6H_4OH)\}\}BF_4$ (**19**) in Anwesenheit von *dppe*

Analog **1c** aus 1.18 g (1.61 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3](OC_6H_4OH)\}\}BF_4$ (**19**) und 576 mg (1.45 mmol) *dppe* in 40 ml Acetonitril. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des braun gefärbten Extrakts der etherischen Phase zeigt eine Zersetzung des freien Phosphans in zahlreiche nicht identifizierte Produkte an.

12. $\{[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan](\eta^5-cyclopentadienyl)[(N-ethylcarbamoyl)phenylphosphan]eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**23a**):

Eine Lösung von 2.85 g (3.98 mmol) $\{C_5H_5(dppe)Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**20a**) und 260 mg (3.98 mmol) Ethylisocyanat (**21a**) in 80 ml Dichlormethan wird mit 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin versetzt und das Gemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird i. Vak. bis auf 8 ml eingeeengt und **23a** durch Zugabe von 80 ml Diethylether gefällt. **23a** wird abfiltriert, dreimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 2.59 mg (83 %). - Gelber mikrokristalliner Feststoff. - Schmp.: 94 °C (Zers).

$C_{40}H_{41}BF_4FeNOP_3$ (787.35)

Ber.: C 61.02, H 5.25, N 1.78

Gef.: C 60.62, H 5.14, N 2.16

13. $\{[(4R,5R)-(-)-bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan](\eta^5-cyclopentadienyl)[(N-phenylcarbamoyl)phenylphosphan]eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**23b**)

Eine Lösung von 994 g (1.22 mmol) $\{C_5H_5(DIOP)Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1c**) und 370 mg (3.11 mmol) Phenylisocyanat (**21b**) in 20 ml Dichlormethan wird mit 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin versetzt und das Gemisch 14 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird i. Vak. bis auf 4 ml eingeeengt und **23b** durch Zugabe von 30 ml Diethylether gefällt. **23b** wird abfiltriert, dreimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 884 mg (78%). - Gelbbrauner Feststoff. - Schmp.: 87 °C (Zers).

$C_{49}H_{49}BF_4FeNO_3P_3$ (935.51)

Ber.: C 61.91, H 5.28, N 1.50

Gef.: C 62.05, H 5.47, N 2.02

14. *{[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan](η^5 -cyclopentadienyl){[2-(2-pyridylethyl)]phenylphosphan}eisen(II)}tetrafluoroborat (**24a**):*

Analog 12. aus 3.00 g (4.19 mmol) $\{C_5H_5(dppe)Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**1a**) und 440 mg (4.19 mmol) 2-Vinylpyridin (**22a**) in 100 ml Dichlormethan ohne Zugabe von Triethylamin nach 8d Rühren bei Raumtemperatur. Ausb.: 3.27 g (95 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 54 °C (Zers.).

 $C_{44}H_{43}BF_4FeNP_3$ (821.41)

Ber.: C 64.34, H 5.28, N 1.71

Gef.: C 64.05, H 5.46, N 1.76

15. *Umsetzung von $\{C_5Me_5(dppe)Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ mit 2-Vinylpyridin (**22a**)*

Analog 1. aus 7.28 g (9.25 mmol) $\{C_5Me_5(dppe)Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ und 939 mg (9.25 mmol) 2-Vinylpyridin (**22a**) in 200 ml Methanol ohne Zugabe von Triethylamin. Nach 3 d Erhitzen unter Rückfluß ist die Bildung eines uneinheitlichen Produktgemisches im ^{31}P -NMR-Spektrum zu beobachten und die Lösung wird verworfen.

16. *{[(4R,5R)-(-)-bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan](η^5 -cyclopentadienyl)[(2-cyanethyl)n-butylphosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**24b**)*

Analog 13. aus 1.26 g (1.59 mmol) $\{C_5H_5(DIOP)Fe[P(H)_2n-Bu]\}BF_4$ (**20b**) und 84 mg (1.58 mmol) Acrylnitril (**22b**) in 30 ml Dichlormethan nach 7 d Rühren bei Raumtemperatur. Ausb.: 1.17 g (87 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 84 °C (Zers.).

 $C_{43}H_{51}BF_4FeNO_2P_3$ (849.46)

Ber.: C 60.80, H 6.05, N 1.65

Gef.: C 60.23, H 5.88, N 1.70

17. $\{[(4R,5R)-(-)-bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan](\eta^5-cyclopentadienyl)[(2-carbonsäuremethylester-ethyl)phenylphosphan)]eisen(II)\}$
tetrafluoroborat (24c)

Analog 13. aus 1.36 g (1.67 mmol) $\{C_5H_5(DIOP)Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**20c**) und 143 mg (1.67 mmol) Acrylsäuremethylester (**22c**) in 30 ml Dichlormethan nach 7 d Rühren bei Raumtemperatur. Ausb.: 1.17 g (87 %). - Helloranges mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 95 °C (Zers.).

$C_{46}H_{50}BF_4FeO_4P_3$ (902.47)

Ber.: C 61.22, H 5.58

Gef.: C 60.91, H 6.06

18. $\{[(2S,3S)-(-)-bis(diphenylphosphino)butan](\eta^5-cyclopentadienyl)[(2-cyanethyl)(phenylphosphan)]eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**24d**)

Analog 13. aus 1.22 g (1.64 mmol) $\{C_5H_5(CHIRAPHOS)Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**20d**) und 87 mg (1.64 mmol) Acrylnitril (**22b**) in 30 ml Dichlormethan nach 5 d Rühren bei Raumtemperatur. Ausb.: 1.27 g (97 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 135 °C (Zers.).

$C_{42}H_{43}BF_4FeNP_3$ (797.38)

Ber.: C 63.26, H 5.44, N 1.76

Gef.: C 62.73, H 5.36, N 1.69

19. Umsetzung von $\{C_5H_5(DIOP)Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**20c**) mit Acrylnitril (**22b**) in Acetonitril

Eine Lösung von 1.37 g (1.68 mmol) $\{C_5H_5(DIOP)Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**20c**) und 89 mg (1.68 mmol) Acrylnitril (**22b**) in 30 ml Acetonitril wird mit 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin versetzt und das Gemisch 57 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ^{31}P -NMR-Kontrollspektrum der Reaktionslösung zeigt neben dem sekundär-Phosphankomplex $\{C_5H_5[(4R,5R)-(-)-DIOP]Fe\{P(H)Ph[(CH_2)_2CN]\}BF_4$ den Acetonitrilkomplex **3c** zusammen mit dem freien Phosphanliganden **26e**.

20. Umsetzung von $\{C_5H_5(DIOP)Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**20c**) mit Acrylnitril (**22b**) in

Dichlormethan

Eine Lösung von 1.40 g (1.71 mmol) $\{C_5H_5(DIOP)Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**20c**) und 91 mg (1.71 mmol) Acrylnitril (**22b**) in 30 ml Dichlormethan wird mit 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin versetzt und das Gemisch 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ^{31}P -NMR-Kontrollspektrum der Reaktionslösung zeigt neben dem sekundär-Phosphankomplex $\{C_5H_5[(4R,5R)-(-)-DIOP]Fe\{P(H)Ph[(CH_2)_2CN]\}BF_4$ ein weiteres Produkt mit typischem AB-Spinsystem, bei dem es sich um die in II.2 skizzierte Verbindung handeln könnte.

21. $\{(Acrylnitril)[(2S,3S)-(-)-bis(diphenylphosphino)butan](\eta^5-cyclopentadienyl) eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**25**)

Analog 13. aus 895 mg (1.14 mmol) $\{C_5H_5(CHIRAPHOS)Fe[P(H)_2Mes]\}BF_4$ (**20e**) und 222 mg (4.18 mmol) Acrylnitril (**22b**) in 30 ml Dichlormethan nach 5 d Rühren bei Raumtemperatur. Ausb.: 781 mg (99 %). - Violettes mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 118 °C (Zers.).

$C_{36}H_{36}BF_4FeNP_2$ (687.29)

Ber.: C 62.91, H 5.28, N 2.04

Gef.: C 62.22, H 5.36, N 2.14

22. *(2-Cyanethyl)mesitylphosphan* (**26a**)

Die aus 21. gewonnene Mutterlauge und die Waschlösungen werden vereinigt und flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird 4 mal mit jeweils 20 ml Diethylether extrahiert, von Unlöslichem abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand i. Vak getrocknet. Ausb.: 195 mg (83 %). - Oranges Öl.

$C_{12}H_{16}NP$ (205.24)

Ber.: C 70.23, H 7.86, N 6.82

Gef.: C 69.94, H 7.71, N 5.86

23. (Phenyl)[2-(2-pyridyl)ethyl]phosphan (26b)

Eine Lösung von 515 mg (0.63 mmol) $\{C_5H_5(dppe)Fe\{P(H)Ph[(CH_2)_22-py]\}BF_4$ (**24a**) in 30 ml Acetonitril wird für 3 h bei Raumtemperatur unter Rühren mit UV-Licht (UV-Quarzlampe TQ 719, 500 W, Hanau) bestrahlt. Die Mischung wird i. Vak. bis auf 5 ml eingeeengt und **3a** durch Zugabe von 50 ml Diethylether ausgefällt und abfiltriert und dreimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen. Die Mutterlauge und die Waschlösungen werden vereinigt, und wie unter 22. beschrieben aufgearbeitet. - Ausb.: 105 mg (78%) - Oranges Öl.

$C_{13}H_{14}NP$ (215.24)

Ber.: C 72.55, H 6.56, N 6.51

Gef.: C 71.95, H 6.23, N 6.54

24. n-Butyl-(2-cyanethyl)phosphan (26c)

Eine Lösung von 1.17 g (1.38 mmol) $\{C_5H_5(DIOP)Fe\{P(H)n-Bu[(CH_2)_2CN]\}BF_4$ (**24b**) in 30 ml Acetonitril wird für 3 h bei Raumtemperatur unter Rühren mit UV-Licht (UV-Quarzlampe TQ 719, 500 W, Hanau) bestrahlt. Die Mischung wird i. Vak. bis auf 5 ml eingeeengt und **3c** durch Zugabe von 50 ml Diethylether ausgefällt und abfiltriert und dreimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen. Die Mutterlauge und die Waschlösungen werden vereinigt, und wie unter 22. beschrieben aufgearbeitet. - Ausb.: 146 mg (74%) - Oranges Öl.

$C_7H_{14}NP$ (143.17)

Ber.: C 58.73, H 9.86, N 9.78

Gef.: C 58.42, H 9.33, N 9.16

25. (2-Carbonsäuremethylester-ethyl)phenylphosphan (26d)

Analog 24. aus 1.24 (1.37 mmol) $\{C_5H_5(DIOP)Fe\{P(H)Ph[(CH_2)_2CO_2Me]\}BF_4$ (**24c**). - Ausb.: 198 mg (73 %) - Oranges Öl.

$C_{10}H_{13}O_2P$ (196.19)

Ber.: C 61.22, H 6.68

Gef.: C 63.27, H 6.52,

26. (2-Cyanethyl)phenylphosphan (**26e**)

a) Die Reaktionslösung aus 19. wird wie unter 24. beschrieben mit UV-Licht bestrahlt und aufgearbeitet. Identifizierung erfolgt durch NMR-spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe. - Ausb.: 232 mg (85 %) - Oranges Öl.

b) Die Reaktionslösung aus 20. wird wie unter 24. beschrieben mit UV-Licht bestrahlt und aufgearbeitet. Identifizierung erfolgt durch NMR-spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe. - Ausb.: 179 mg (64 %) - Oranges Öl.

c) Analog 24. aus 1.27 (1.59 mmol) $\{C_5H_5(CHIRAPHOS)Fe\{P(H)Ph[(CH_2)_2CN]\}BF_4$ (**24d**). - Ausb.: 226 mg (87 %) - Oranges Öl.

$C_9H_{10}NP$ (163.16)

Ber.: C 66.25, H 6.18, N 8.58

Gef.: C 65.57, H 6.95, N 7.92

27. $\{[(4R,5R)-(-)-bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan](\eta^5-cyclopentadienyl)[(4-hydroxyphenoxy)phenylphosphan]eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**28a**)

Analog 13. aus 1.32 g (1.61 mmol) $\{C_5H_5(DIOP)Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**20c**) und 175 mg (1.61 mmol) *p*-Benzochinon (**27**) in 30 ml Dichlormethan nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur. Ausb.: 1.38 g (93 %). - Beiges mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 78 °C (Zers.).

$C_{48}H_{48}BF_4FeO_4P_3$ (924.48)

Ber.: C 62.36, H 5.23

Gef.: C 62.17, H 5.22

28. $\{[(2S,3S)-(-)-bis(diphenylphosphino)butan](\eta^5-cyclopentadienyl)[(4-hydroxyphenoxy)mesitylphosphan]eisen(II)\}tetrafluoroborat$ (**28b**)

Analog 13. aus 839 mg (1.07 mmol) $\{C_5H_5(CHIRAPHOS)Fe[P(H)_2Mes]\}BF_4$ (**20e**) und 115 mg (1.07 mmol) *p*-Benzochinon (**27**) in 30 ml Dichlormethan nach 5 h

Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb.: 928 mg (97 %). - Orange-braunes Pulver. - Schmp.: 113 °C (Zers.).

$C_{48}H_{50}BF_4FeO_2P_3$ (894.50)

Ber.: C 64.45, H 5.63

Gef.: C 63.21, H 5.84

29. Umsetzung von $\{C_5H_5(CHIRAPHOS)Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**20d**) mit *p*-Benzochinon (**27**)

Analog 13. aus 962 mg (1.29 mmol) $\{C_5H_5(CHIRAPHOS)Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4$ (**20d**) und 140 mg (1.30 mmol) *p*-Benzochinon (**27**) in 30 ml Dichlormethan nach 4 d Rühren bei Raumtemperatur. Anhand der chemischen Verschiebungen der auftretenden Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung kann die Bildung eines Produktgemisches aus einfach und zweifach substituierten 2,5-Bishydroxyphenylverbindungen nachgewiesen werden.

30. (*N*-Ethylcarbamoyl)phenylphosphan (**29a**)

Analog 24. aus 2.90 (1.88 mmol) $\{C_5H_5(dppe)Fe\{P(H)Ph[C(O)N(H)Et]\}BF_4$ (**23a**). - Ausb.: 382 mg (64 %) - Oranges Öl.

$C_9H_{12}NOP$ (181.17)

Ber.: C 59.67, H 6.68, N 7.73

Gef.: C 60.31, H 6.51, N 7.93

31. (*N*-Phenylcarbamoyl)phenylphosphan (**29b**)

Analog 24. aus 2.90 (1.88 mmol) $\{C_5H_5(DIOP)Fe\{P(H)Ph[C(O)N(H)Et]\}BF_4$ (**23b**). - Ausb.: 171 mg (79 %) - Oranges Öl.

$C_{13}H_{12}NOP$ (229.22)

Ber.: C 68.12, H 5.28, N 6.11

Gef.: C 68.68, H 5.73, N 6.09

32. Bestrahlung einer Lösung von $\{C_5H_5[(DIOP)Fe[P(H)Ph(OC_6H_4OH)]]\} BF_4$ (**28a**) in Acetonitril

Analog 12. aus 1.38 g (1.50 mmol) $\{C_5H_5[(4R,5R)-(-)-DIOP]Fe[P(H)Ph(OC_6H_4OH)]\} BF_4$ (**28a**) in 40 ml Acetonitril. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Analyse der etherischen Phase zeigt die Bildung eines Produktgemisches, wobei 12 Signale im Verschiebungsbereich von ca. +160 bis -55 ppm auftreten.

33. Bis-(*N*-Ethyl-carbamoyl)phenylphosphan (**32**)

Eine Lösung von 212 mg (1.93 mmol) $PhPH_2$ (**31**) und 137 mg (1.93 mmol) Ethylisocyanat (**21a**) in 20 ml Acetonitril wird mit 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin versetzt und das Gemisch 30 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit ist ^{31}P -NMR-spektroskopisch die Bildung eines Gemisches aus nicht abreagiertem Phenylphosphan (**32**), dem Einfachadditionsprodukt **29a** und dem Zweifachadditionsprodukt **32** zu erkennen. Zugabe von weiteren 137 mg (1.93 mmol) Ethylisocyanat (**21a**) und weitere 14 d Rühren bei Raumtemperatur, lassen die ausschließliche Bildung von **32** beobachten. Flüchtige Bestandteile werden i. Vak entfernt und analysenreines **32** als farbloses Öl isoliert, welches nach 3 Wochen Lagerung unter Schutzgasatmosphäre farblose Kristalle bildet. - Ausb.: 434 mg (89%).

$C_{12}H_{17}N_2O_2P$ (252.25)

Ber.: C 57.14, H 6.79, N 11.11

Gef.: C 57.30, H 6.81, N 11.45

34. Umsetzung von Phenylphosphan (**31**) mit *p*-Benzochinon (**27**)

Eine Lösung von 182 mg (1.65 mmol) $PhPH_2$ (**31**) und 179 mg (1.65 mmol) *p*-Benzochinon (**27**) in 20 ml Acetonitril wird mit 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin versetzt und das Gemisch 30 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit ist ^{31}P -NMR-spektroskopisch die Bildung einer geringen Menge eines Produktgemisches zu beobachten.

35. Umsetzung von Phenylphosphan (31) mit Maleinsäuredimethylester (30)

Eine Lösung von 68 mg (0.62 mmol) PhPH₂ (**31**) und 89 mg (0.62 mmol) Maleinsäuredimethylester (**30**) in 20 ml Acetonitril wird mit 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin versetzt und das Gemisch 30 d bei Raumtemperatur gerührt.

Selbst nach einem Jahr stehen der Lösung bei Raumtemperatur konnte keine vollständige Umsetzung von **31** beobachtet werden, des weiteren wurden ³¹P-NMR-spektroskopisch einige Nebenprodukte unbekannter Konstitution gefunden.

36. Strukturbestimmung von 1-Phenyl-1-phospha-2-methoxycarbonylmethyl-4-aza-4-ethyl-cyclopentan-3,5-dion (12)

Geeignete farblose Kristalle wurden durch langsames Verdampfen einer gesättigten Lösung von (Ph)P{C(H)[C(H)₂(CO₂Me)]C(O)N(Et)C(O)} (**12**) in Diethylether erhalten. Summenformel: C₁₄H₁₆NO₄P, Molekulargewicht: 293.25, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/n (Nr. 14), a = 11.8404(1) Å, b = 7.6680(1) Å, c = 16.3951(2) Å, α = γ = 90.00°, β = 103.665(1)°, V = 1446.41(3) Å³, Z = 4, Absorptionskoeffizient μ(Mo-K_α): 0.202 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 1.347 gcm⁻³, Kristallgröße: 0.75 x 0.70 x 0.65 mm, Meßbereich: 2.95° < Θ < 25.00°, Gesamtelektronenzahl F(000): 616, Meßtemperatur: 293(2) K, gemessene Reflexe: 28060, unabhängige Reflexe: 2530, zur Lösung verwendete Reflexe: 2530, Parameter: 182, Reflex-Parameter-Verhältnis: 13.90, Anzahl der restraints: 0, GooF = 1.078, Restelektronendichte: 0.204 / -0.214 eÅ⁻³, R₁ = 0.0355, wR₂ = 0.0988.

Die Strukturlösung erfolgte durch die Patterson-Schweratom-Methode und die Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[8] und SHELXL-97^[9]. Die Nichtwasserstoffatome wurden durch Fourier-Transformation ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert (full-matrix least-squares). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung der Strukturaktoren berücksichtigt.

35. Strukturbestimmung von Bis-(N-Ethylcarbamoyl)phenylphosphan (32)

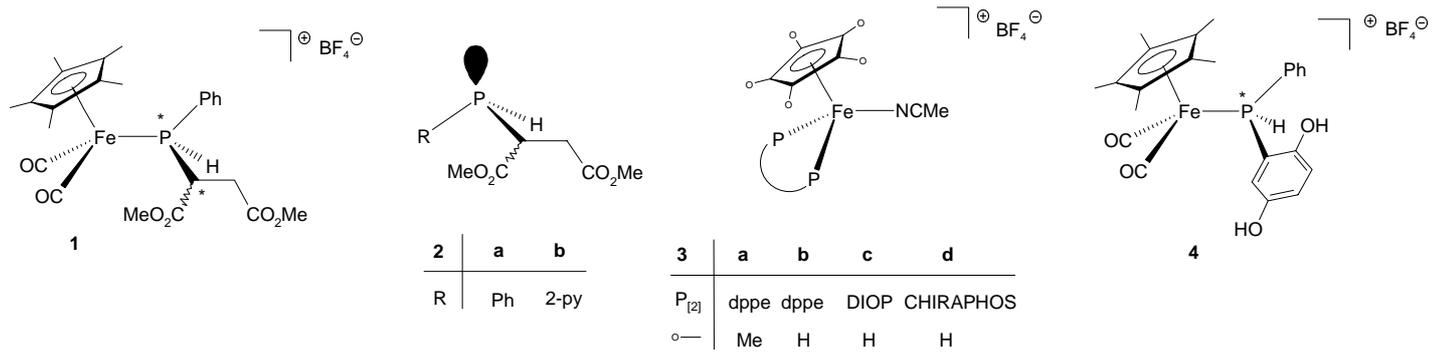
Geeignete farblose Kristalle wurden durch dreiwöchige Lagerung von $\text{PhP}[\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{Et})_2]$ (**32**) unter Schutzgasatmosphäre erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$, Molekulargewicht: 252.25, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $\text{P}2(1)/c$ (Nr. 14), $a = 8.7304(2) \text{ \AA}$, $b = 13.6480(4) \text{ \AA}$, $c = 11.1927(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 97.498(2)^\circ$, $V = 1322.23(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$: 0.201 mm^{-1} , Dichte_{ber.}: 1.267 gcm^{-3} , Kristallgröße: $0.60 \times 0.40 \times 0.30 \text{ mm}$, Meßbereich: $2.79^\circ < \Theta < 25.00^\circ$, Gesamtelektronenzahl $F(000)$: 536, Meßtemperatur: $123(2) \text{ K}$, gemessene Reflexe: 10694, unabhängige Reflexe: 2323, zur Lösung verwendete Reflexe: 2323, Parameter: 160, Reflex-Parameter-Verhältnis: 14.52, Anzahl der restraints: 2, $\text{Goof} = 1.061$, Restelektronendichte: $0.216 / -0.241 \text{ e\AA}^{-3}$, $R_1 = 0.0277$, $wR_2 = 0.0687$.

Die Strukturlösung erfolgte durch die Patterson-Schweratom-Methode und die Strukturverfeinerung nach $\text{SHELXS-97}^{[8]}$ und $\text{SHELXL-97}^{[9]}$. Die Nichtwasserstoffatome wurden durch Fourier-Transformation ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert (full-matrix least-squares). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung der Strukturfaktoren berücksichtigt.

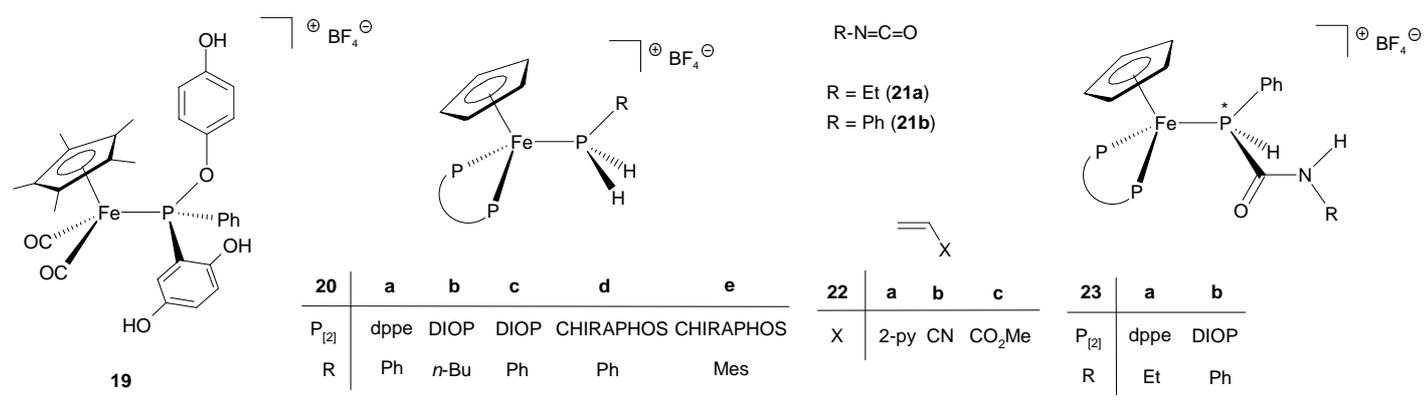
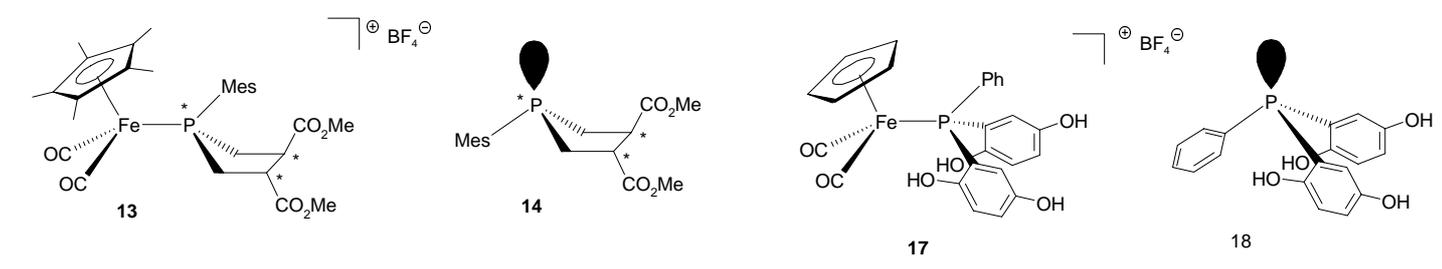
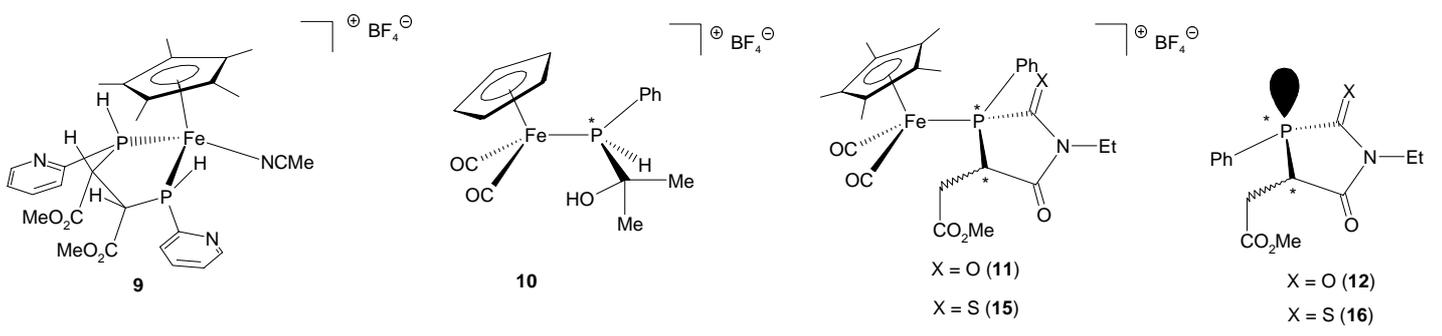
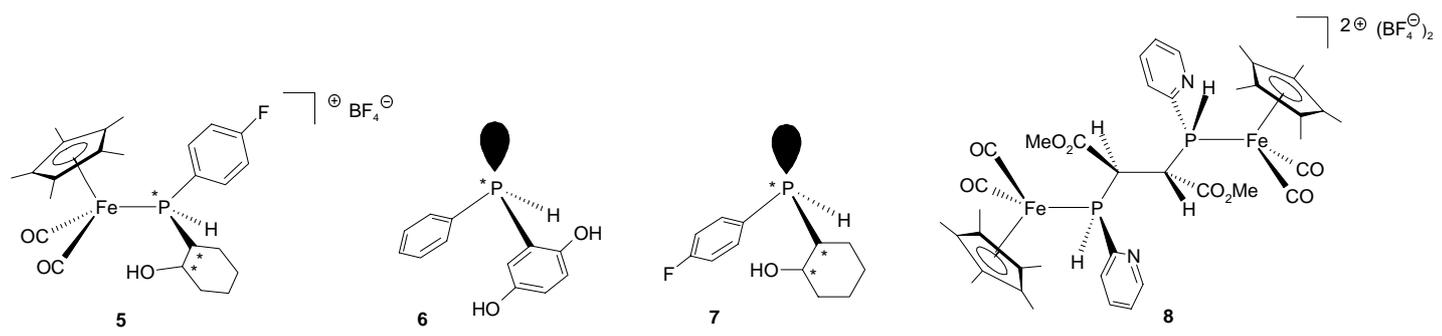
Literatur

- [1] G. T. Crisp, G. Salem, S. B. Wild, *Organometallics*, **1989**, 8, 2360.
- [2] D. K. Wicht, I. Kovacic, D.S. Glueck, L. M. Liable-Sands, C.D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1999**, 18, 5141.
- [3] I. Kovacic, D. K. Wicht, N. S. Grewal, D.S. Glueck, C. D. Incarvito, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2000**, 19, 950.
- [4] U. Nagel, B. Rieger, A. Bublewitz, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 370, 223.
- [5] a) P. H. Leung, A. Liu, K. F. Mok, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, 10, 1309. –
b) P. H. Leung, S. Y. Siah, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 893. – c) P. H. Leung, S. K. Loh, J. J. Vittal, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1997**, 1987.
- [6] P. G. Edwards, M. L. Whatton, R. Haigh, *Organometallics*, **2000**, 19, 2652.
- [7] F.-J. Rehmann, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1998**.
- [8] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [9] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen **1997**.



2	a	b
R	Ph	2-py

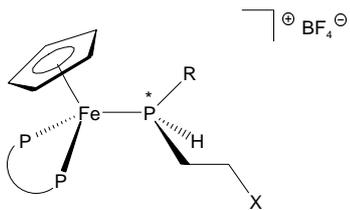
3	a	b	c	d
P _[2]	dppe	dppe	DIOP	CHIRAPHOS
○	Me	H	H	H



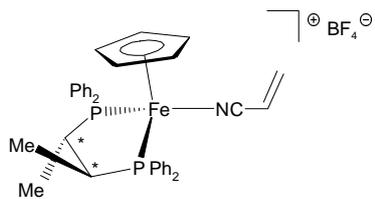
20	a	b	c	d	e
P _[2]	dppe	DIOP	DIOP	CHIRAPHOS	CHIRAPHOS
R	Ph	<i>n</i> -Bu	Ph	Ph	Mes

22	a	b	c
X	2-py	CN	CO ₂ Me

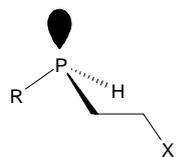
23	a	b
P _[2]	dppe	DIOP
R	Et	Ph



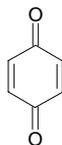
24	a	b	c	d
$P_{[2]}$	dppe	DIOP	DIOP	CHIRAPHOS
R	Ph	<i>n</i> -Bu	Ph	Ph
X	2-py	CN	CO ₂ Me	CN



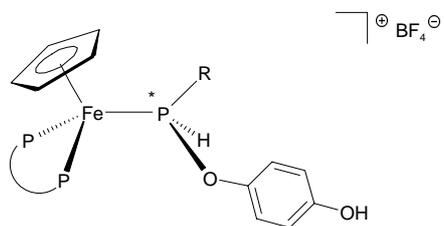
25



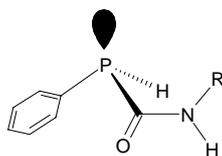
26	a	b	c	d	e
R	Mes	Ph	<i>n</i> -Bu	Ph	Ph
X	CN	2-py	CN	CO ₂ Me	CN



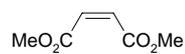
27



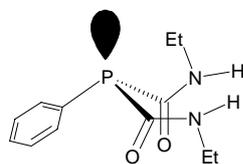
28	a	b
$P_{[2]}$	DIOP	CHIRAPHOS
R	Ph	Mes



29	a	b
R	Et	Ph



30



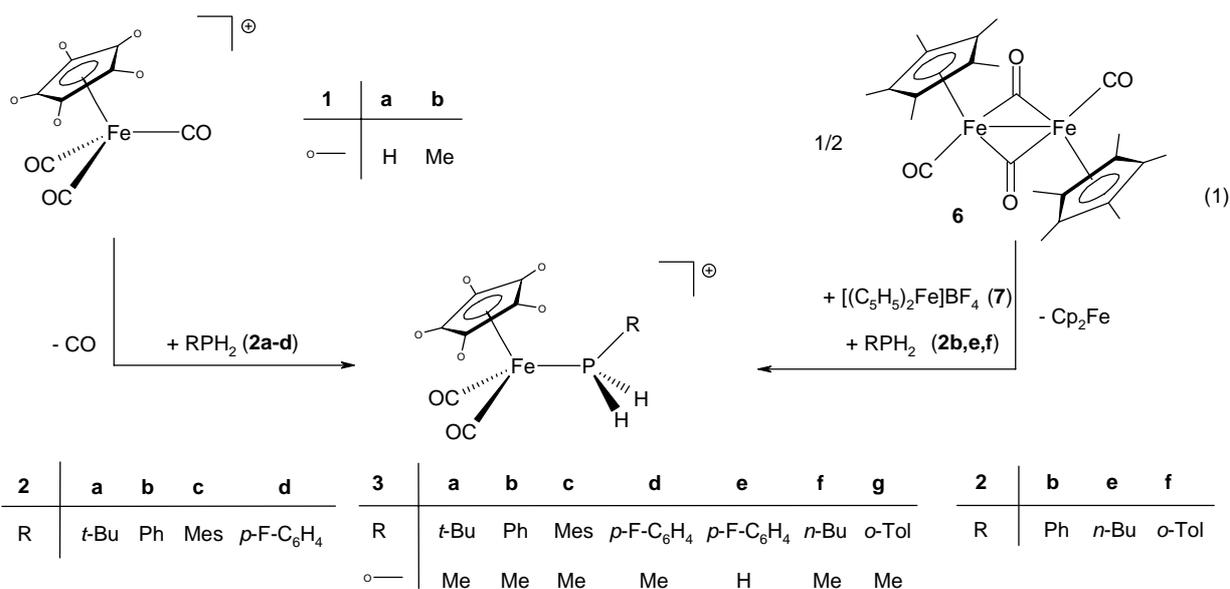
32



31

Kapitel A Kationische primär-Phosphan-Halbsandwichkomplexe des Eisens

Ausgehend von den Cyclopentadienyl-Eisensalzen* **1a,b** und den primären Phosphanen **2a-d** sind die primär-Phosphan-Komplexe **3a-e** durch thermischen CO/Phosphan austausch erhältlich. Alternativ sind **3b,f,g** auch über die oxidative Spaltung des dimeren Eisenkomplexes **6** durch Ferroceniumtetrafluoroborat **7** in Gegenwart der primären Phosphate **2b,e,f** zugänglich [Gl. (1)].

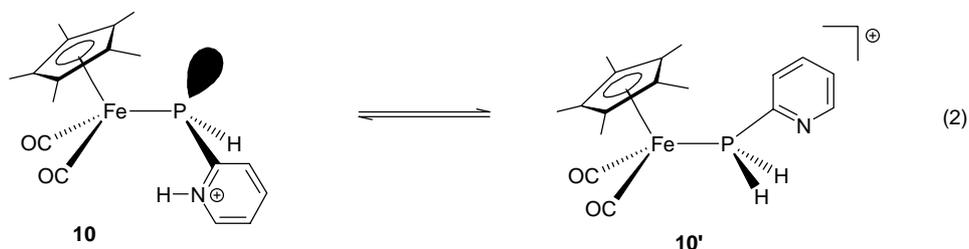


Der Mesitylphosphan-Eisenkomplex $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Mes]\}BF_4$ (**3c**) kann durch Deprotonierung mit Triethylamin in das korrespondierende Ferriophosphan **8** überführt werden. Die Umsetzung von $[C_5H_5(OC)_3Fe]BF_4$ (**1a**) mit (2-py)PH₂ (**2g**) führt nach thermisch induziertem CO/Phosphan-Austausch ausschließlich zum Pyridyl-Phosphanido-verbrückten Zweikernkomplex **9**.

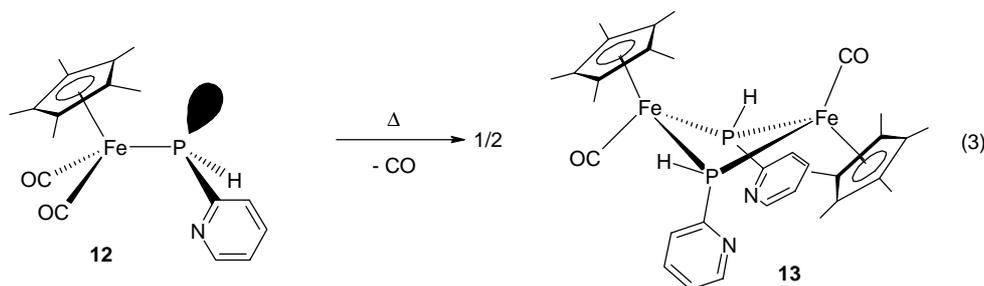


* Als Gegenion der kationischen Eisenkomplexe fungiert ausnahmslos BF_4^\ominus

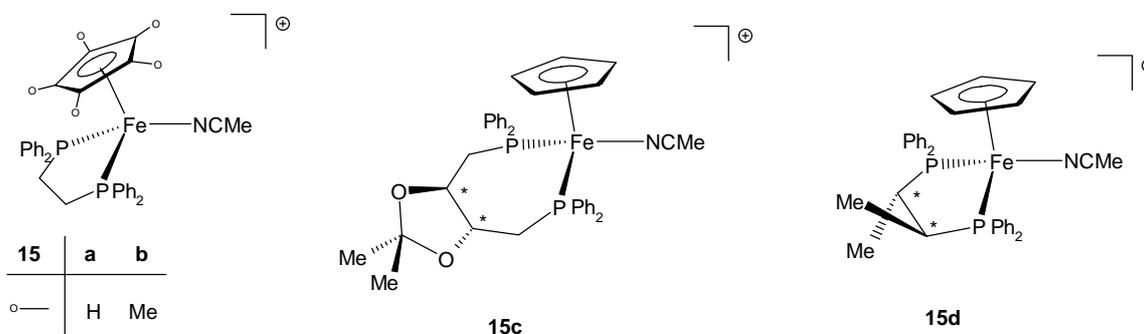
Analoge Reaktion des Pentamethylcyclopentadienyl-Vertreters $[C_5Me_5(OC)_3Fe]BF_4$ (**1b**) ergibt **10**, welches in festem Zustand ausschließlich in der Ferriophosphan-Struktur **10** vorliegt. In Lösung findet sich **10** im dynamischen Tautomerengleichgewicht mit dem 2-Pyridyl-Phosphan-Eisenkomplex **10'** [Gl. (2)].



Thermische Behandlung des aus der Deprotonierung von **10** mit NEt_3 resultierenden Ferrio-pyridylphosphans **12** liefert den zweifach Pyridyl-phosphanido-verbrückten Zweikernkomplex **13** [Gl. (3)].

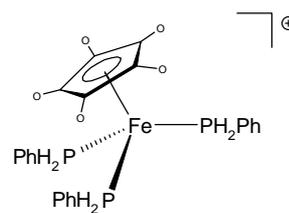
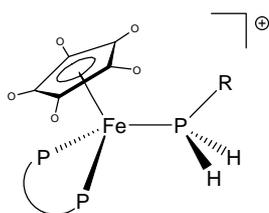


UV-Bestrahlung der Cyclopentadienyl-Eisensalze $[C_5R_5(OC)_3Fe]BF_4$ [$R = H$ (**1a**), $R = Me$ (**1b**)] in Acetonitril in Gegenwart der Chelatphosphate **14a**), DIOP (**14b**), CHIRAPHOS (**14c**) führt zu den Chelatphosphan-Acetonitril-Komplexen **15a-d**.



Durch Substitution des Acetonitrilliganden von **15a-d** gegen die *primären* Phosphane **2b,c,e,g** sind die korrespondierenden *primär*-Phosphankomplexe **16a-g** erhältlich, wobei die chiralen Vertreter **16c-g** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum diastereotope P-H-Protonen aufweisen.

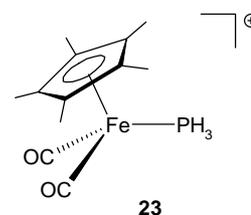
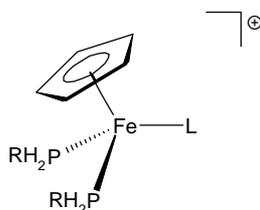
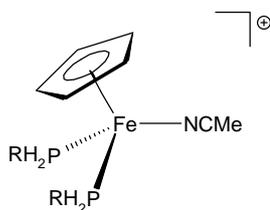
UV-Bestrahlung von $[\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_3\text{Fe}]\text{BF}_4$ [R = H (**1a**), R = Me (**1b**)] in Gegenwart von drei Äquivalenten PhPH_2 (**2b**) in Dichlormethan liefert die Tris-(*primär*-Phosphan)-Eisen-Komplexe **18a,b**.



16	a	b	c	d	e	f	g
	dppe	dppe	DIOP	DIOP	DIOP	CHIRAPHOS	CHIRAPHOS
R	Ph	Ph	<i>n</i> -Bu	Ph	2-py	Ph	Mes
	H	Me	H	H	H	H	H

18	a	b
	H	Me

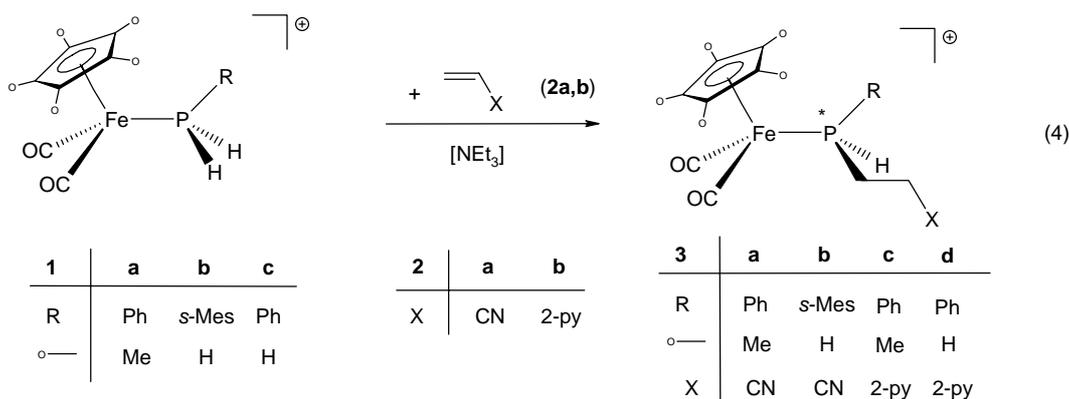
Durch Photoreaktion von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{Fe}]\text{BF}_4$ (**1a**) in Gegenwart von zwei Äquivalenten der *primären* Phosphane RPH_2 (R = *t*-Bu, Ph, *p*-F-C₆H₄, Mes) (**2a-d**) in Acetonitril sind die Bis-(*primär*-Phosphan)-Acetonitrilkomplexe **20a-d** zugänglich, die sich durch Austausch des Acetonitrilliganden gegen Ethyl- bzw. *tert.*-Butylisocyanid oder Triphenylphosphan weiter zu **21a-g** abwandeln lassen. Direkte Reaktion von $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]$ (**6**) und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{BF}_4$ (**7**) mit PH_3 in Dichlormethan liefert mit **23** den seltenen Typ eines PH_3 -Metallkomplexes. **23** entsteht als 70:30-Gemisch mit dem Methylphosphankomplex $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[\text{P}(\text{H})_2\text{Me}]\}\text{BF}_4$ (**24**).



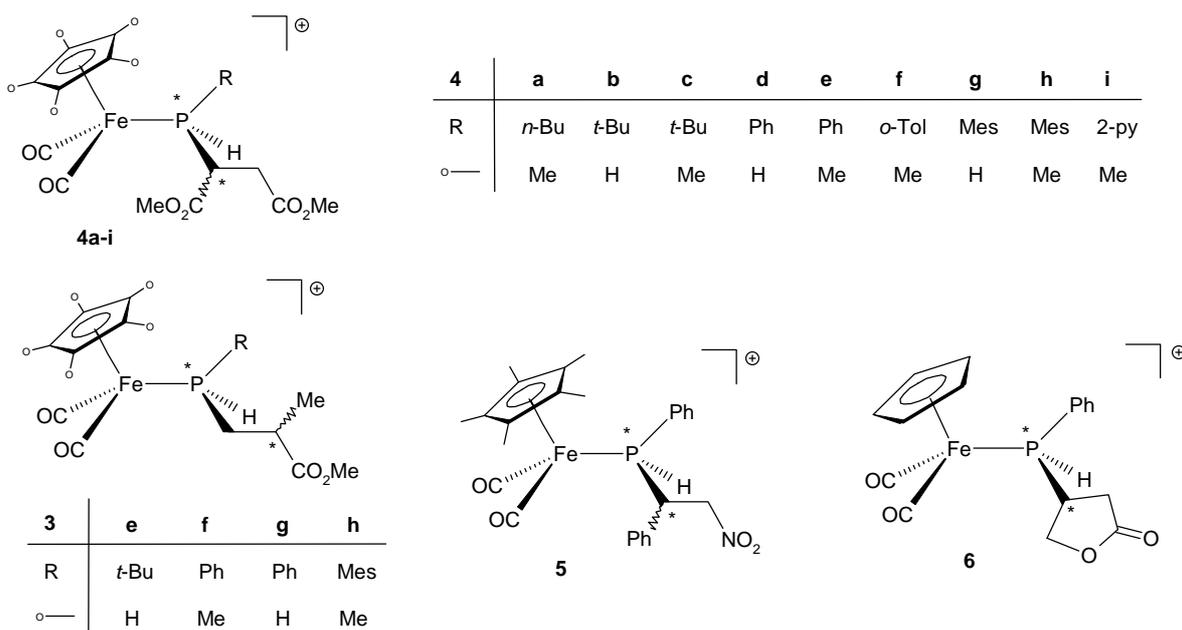
20	a	b	c	d	21	a	b	c	d	e	f	g
R	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	Mes	R	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	Ph	Mes	Mes
					L	EtNC	<i>t</i> -BuNC	EtNC	<i>t</i> -BuNC	PPh ₃	EtNC	<i>t</i> -BuNC

Kapitel B Funktionalisierte Sekundär-Phosphankomplexe durch metallassiierte Hydrophosphinierung organischer Mehrfachbindungssysteme

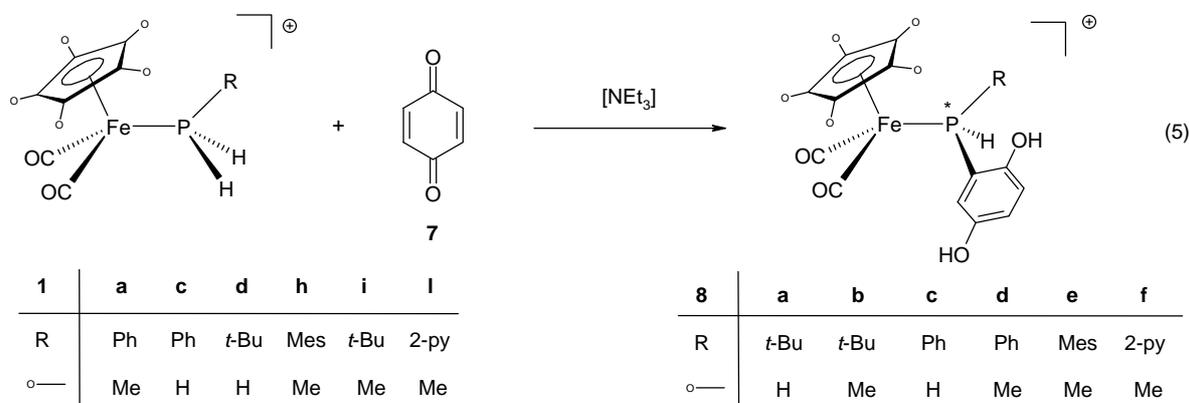
Die basenkatalysierte Insertion von Acrylnitril **2a** bzw. 2-Vinylpyridin **2b** in die P-H-Bindung der primär-Phosphan-Komplexe **1a-c** verläuft chemoselektiv und ergibt die 2-Cyanethyl- bzw. 2-(2-Pyridyl)ethylphosphan-Komplexe **3a-d**, wobei im Falle von **2b** das Pyridylstickstoffatom die Basenfunktion übernimmt [Gl. (4)].



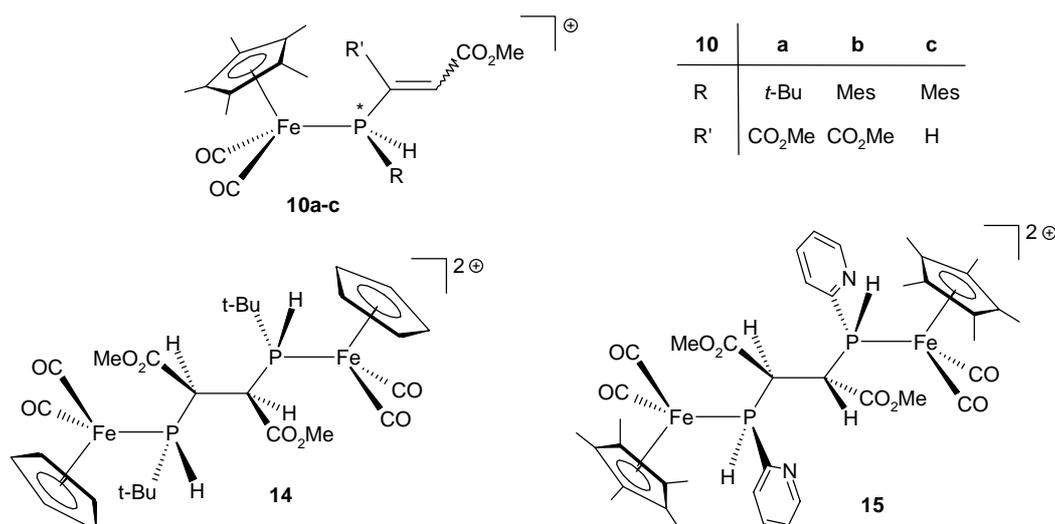
Bei Umsetzung der prostereogenen Alkene Methylmethacrylat **2c**, Maleinsäuredimethylester **2d**, *trans*- ω -Nitrostyrol **2e** und 2(5*H*)-Furanon **2f** gemäß Gl. (4) resultieren die sekundär-Phosphankomplexe **3e-h**, **4a-i**, **5**, **6** mit einem Diastereomerenverhältnis von bis zu 98:2.



Basenkatalysierte Hydrophosphinierung von *p*-Benzochinon **7** durch die *primär*-Phosphan-Komplexe **1a,c,d,h,i,l** ergibt unter Aromatisierung des chinoiden Systems die 2,5-Bis-Hydroxyarylphosphankomplexe **8a-f** [Gl. (5)].

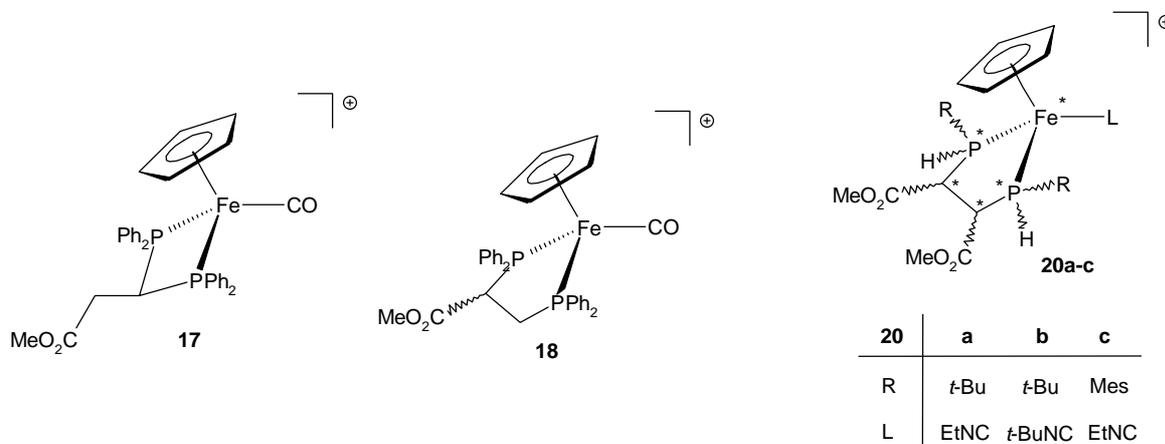


Die Chemoselektivität der Insertion von Propiolsäuremethylester **9a** bzw. Acetylendicarbonsäuredimethylester **9b** in die P-H-Bindung der *primär*-Phosphan-Komplexe **1d,h,i,l** wird von der Substitution des Phosphoratoms bzw. des Cyclopentadienylliganden bestimmt. Bei der Verwendung der C₅Me₅-substituierten Verteter **1h,i** sind die Vinylphosphan-Komplexe **10a-c** erhältlich, während der 2-Pyridyl-substituierte Vertreter **1l** sowie der C₅H₅-substituierte *tert.*-Butylphosphankomplex **1d** die Zweikernkomplexe **14** und **15** ergeben.



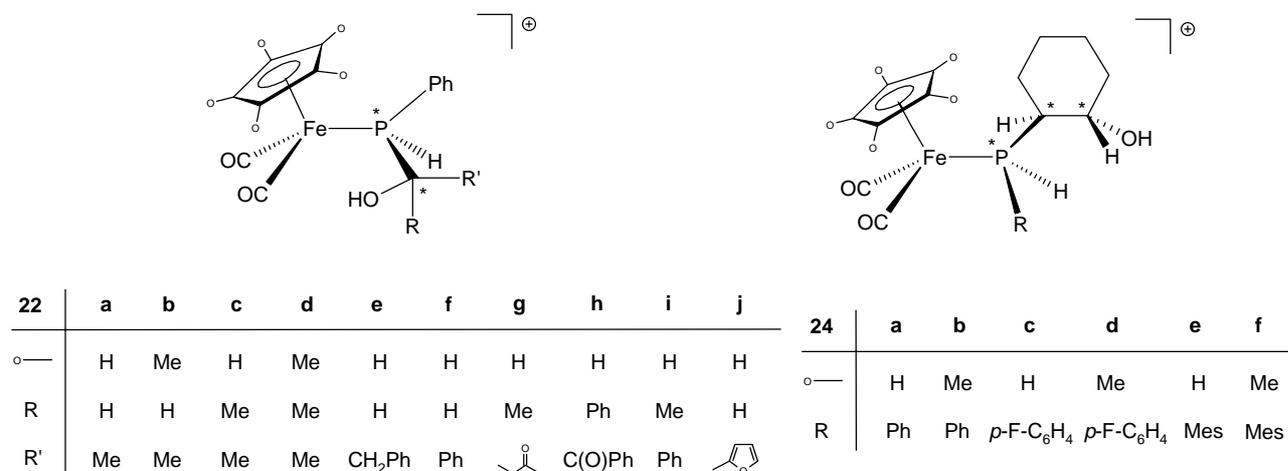
14 und **15** besitzen vier stereogene Zentren, wobei **14**, wie auch strukturanalytisch abgesichert, hochdiastereoselektiv in Form des **RSSR** / **SRRS**-Diastereomers, **15** in Form des **SSRR** / **RRSS**-Diastereomers entsteht.

Die Umsetzung des Bis-(*sekundär*)-Phosphankomplexes $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})\text{Fe}(\text{PPh}_2\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**16**) mit Propiolsäuremethylester **9a** liefert ein Gemisch der Chelatphosphankomplexe **17** und **18**.



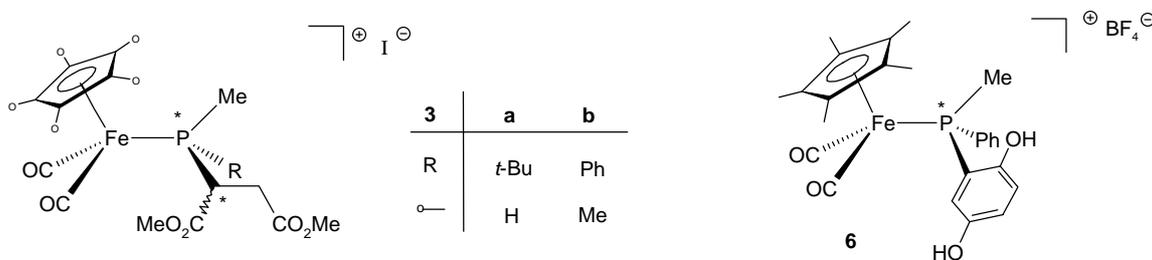
Analog ergeben die Bis-(*primär*)-Phosphan-Komplexe **19a-c** mit Acetylendicarbon-säuredimethylester **9b** die P-H-funktionellen Chelatphosphankomplexe **20a-c** als Gemisch von drei bzw. vier Diastereomeren.

Die Phenylphosphan-Eisenkomplexe **1a,c** reagieren ohne Basenkatalyse mit den Aldehyden und Ketonen **21a-j** unter Ausbildung der α -Hydroxyalkylphosphan-Komplexe **22a-j**. Unkatalysiert verlaufen auch die zu den 2-Hydroxycyclohexylphosphan-Komplexen **24a-f** führenden Ringöffnungsreaktionen an Cyclohexenoxid **23**. Beim Einsatz von Styroloxid **25** beobachtet man eine säurekatalysierte Umlagerung zu Phenylacetaldehyd **21b**, der mit **1c** zum α -Hydroxyalkylphosphan-Komplex **22e** abreagiert.

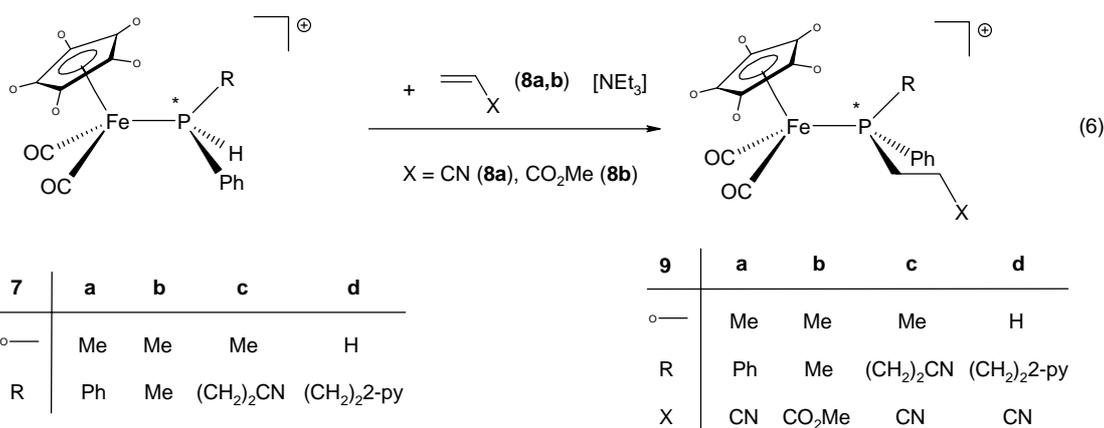


Kapitel C Transformation von sekundär-Phosphan-Eisenkomplexen durch Hydrophosphinierung bzw. Methylierung - Aufbau hochfunktionalisierter tertiär-Phosphan-Komplexe

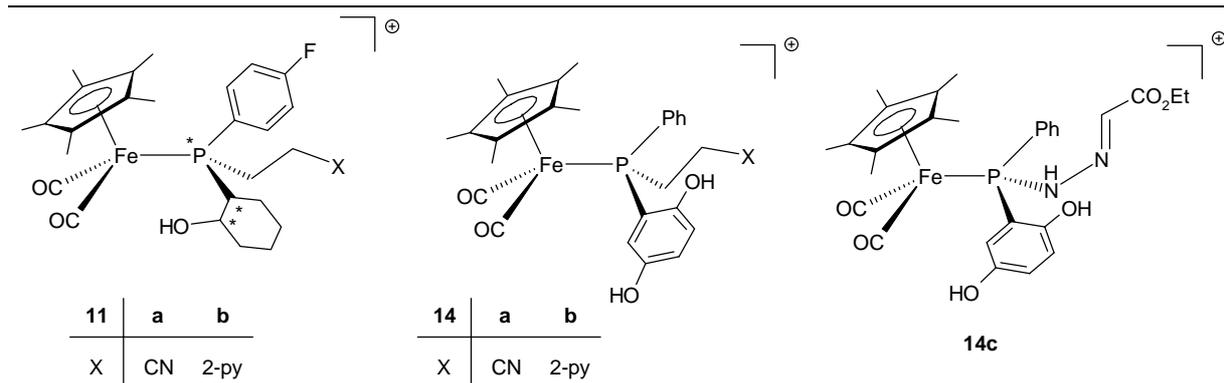
Die Umwandlung der P-H-Funktion der sekundär-Phosphan-Eisenkomplexe **1a,b, 4a** in eine P-gebundene Methylgruppe gelingt nach Deprotonierung mit NaOMe zu den ersten auch in Substanz isolierten funktionalisierten Ferriophosphanen $C_5R_5(OC)_2Fe-P(R')[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]$ ($R = H, Me; R' = t-Bu, Ph$) (**2a,b**) bzw. $C_5Me_5(OC)_2FeP(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]$ (**5**) und nachfolgender Quaternisierung mit Methyljodid bzw. $[Me_3O]BF_4$ zu **3a,b** bzw. **6**.



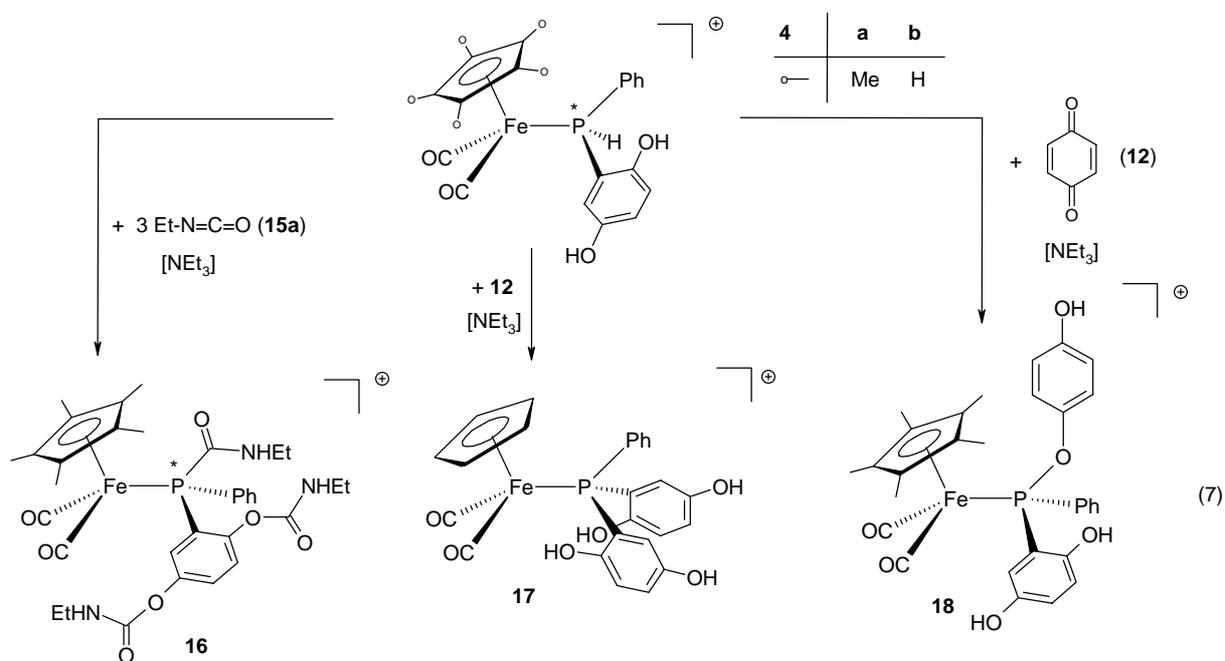
Die P-H-Funktion der sekundär-Phosphan-Komplexe **7a-d** ist durch basenkatalysierte Insertion der Acrylsäurederivate **8a,b** weiter transformierbar. Es kommt zur Bildung der 2-Cyan- bzw. 2-Pyridyl-Ethylphosphan-Komplexe **9a-d** [Gl. (6)].



In entsprechender Weise ist der 2-Hydroxycyclohexylphosphan-Komplex **10** sowie der 2,5-Bis-Hydroxyphenylphosphan-Komplex **4a** in die hochfunktionalisierten tertiär-Phosphan-Komplexe **11a,b** bzw. **14a-c** überführbar.



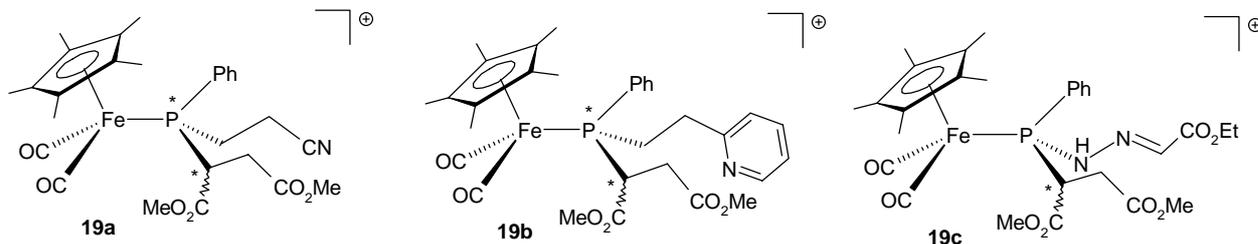
Bei der Umsetzung des 2,5-Bis-Hydroxyphenylphosphan-Komplexes **4a** mit einem Überschuss an Ethylisocyanat (**15a**) wird gleichzeitige Insertion des Heteroallens in die P-H- und O-H-Funktion unter Bildung von **16** beobachtet [Gl. (7)].



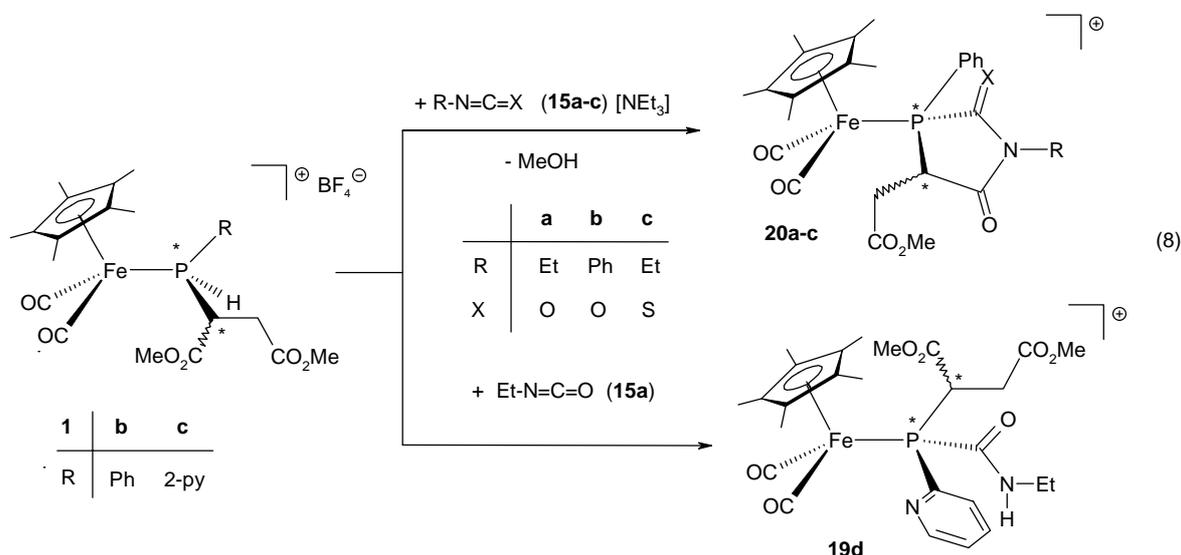
Eine Abhängigkeit der Produktbildung von der Substitution des Cyclopentadienylliganden findet sich bei Einwirkung von *p*-Benzochinon **12** auf die 2,5-Bis-Hydroxyphenylphosphan-Komplexe **4a,b**. Im Falle von **4b** entsteht der Bis-(2,5-bis-hydroxyphenyl)phosphan-Komplex **17**, im Falle von **4a** wird der 4-Hydroxyphenoxyphosphan-Komplex **18** aufgebaut.

Nach dem Schema von Gl. (7) lassen sich auch die höher funktionalisierten Succinylesterphosphan-Komplexe **19a-c** durch Umsetzung des sekundär-Phosphan-Komplexes

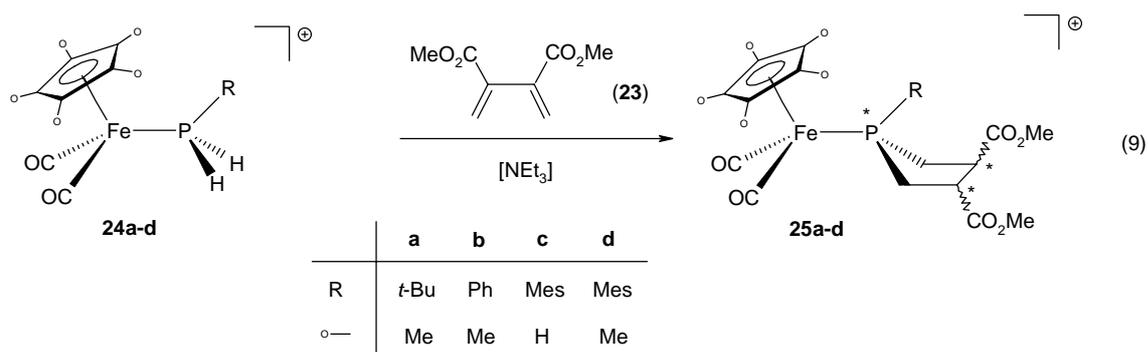
$\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$ (**1b**) mit Acrylnitril **8a**, 2-Vinylpyridin **8c** bzw. Diazoessigsäureethylester **13** gewinnen.



Aus der Reaktion von **1b** mit den Heteroallenen **15a-c** resultieren die Azaphospholan-Eisenkomplexe **20a-c** mit hoher Diastereoselektivität, **1c** ergibt mit **15a** dagegen den offenkettigen Carbamoylphosphan-Komplex **19d** [Gl. (8)].

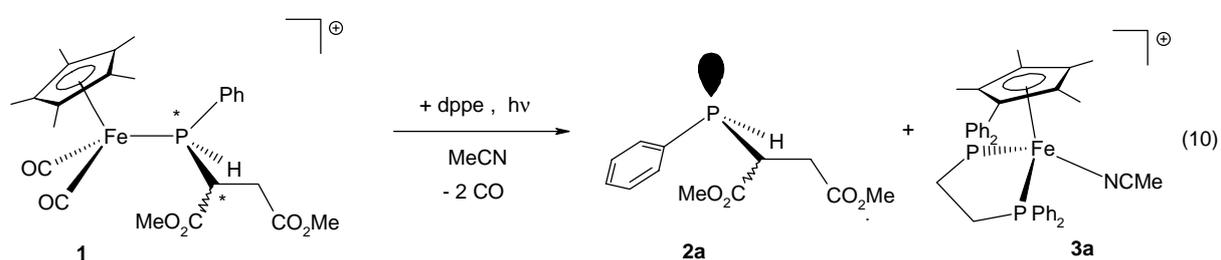


Die doppelte Hydrophosphinierung von Butadien-2,3-dicarbonsäuredimethylester **23** durch die *primär*-Phosphankomplexe **24a-d** führt zum Aufbau der Phospholan-komplexe **25a-d**, die in Form von drei Diastereomeren entstehen [Gl. (9)].



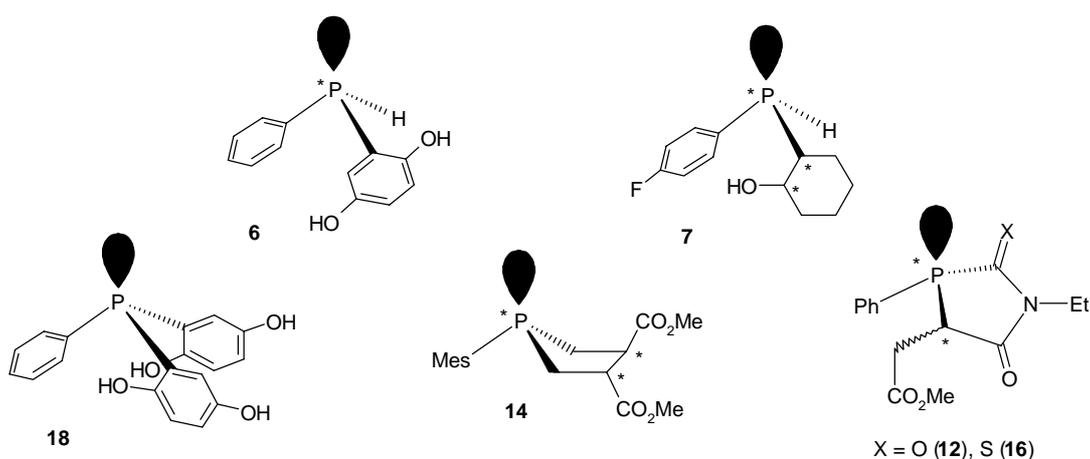
Kapitel D Synthese P-chiraler funktionalisierter Phosphane aus *primär*- und *sekundär*-Phosphan-Eisenkomplexen

Ein wesentlicher Schritt im Rahmen der metallassistierten phosphororganischen Synthese stellt neben dem stereokontrollierten Aufbau am Metall die Ablösung der Phosphanliganden vom Metallfragment dar. Sie gelingt in überraschend einfacher Weise durch UV-Bestrahlung des *sekundär*-Phosphankomplexes **1** in Acetonitril in Gegenwart von dppe [Gl. (10)].



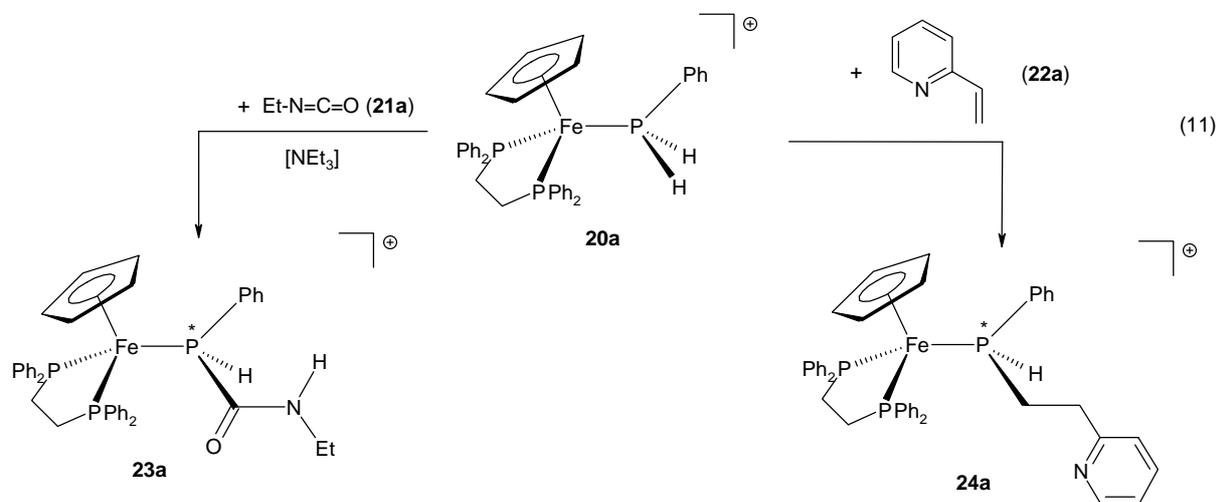
Diese Methode zeichnet sich durch eine leichte Isolierbarkeit des freien Phosphans **2a** aus. Außerdem wird das Metallfragment in Form des dppe-Acetonitril-Komplexes **3a** nahezu vollständig zurückgewonnen.

Mit Hilfe des in Gl. (11) geschilderten Verfahrens gelingt die Freisetzung der *sekundär*- bzw. *tertiär*-Phosphane **6,7,12,14,16,18** aus den entsprechenden Phosphan-Dicarbonyleisen-Komplexen.

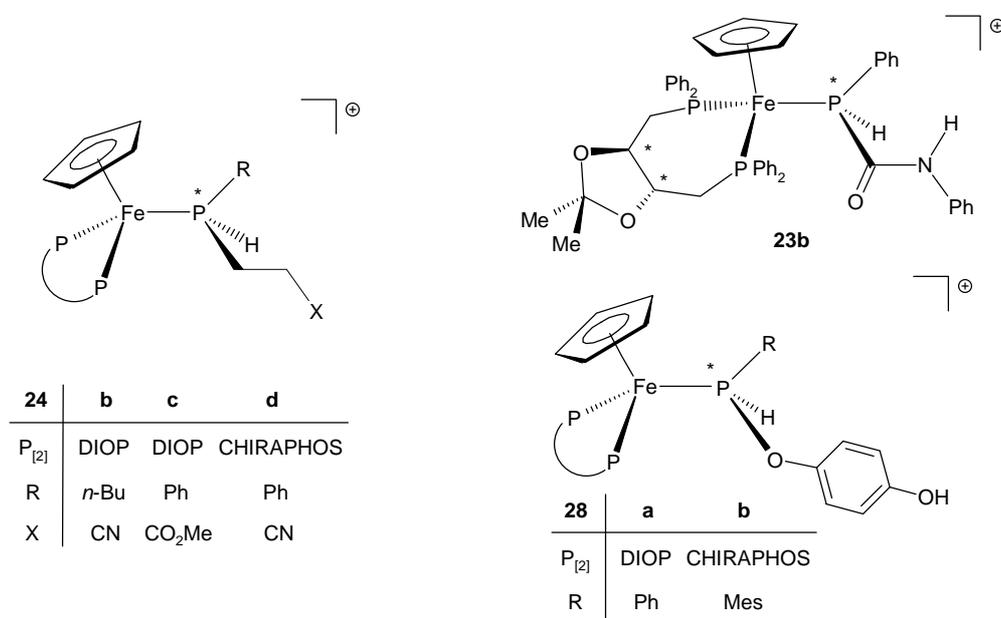


Chelatphosphan-substituierte *primär*-Phosphan-Komplexe eröffnen die Möglichkeit der Übertragung von Stereoinformation bei den Hydrophosphinierungsreaktionen. Ihre Wirksamkeit wurde anhand der Umsetzung des dppe-substituierten Phenylphos-

Phosphankomplexes **20a** mit Ethylisocyanat **21a** bzw. 2-Vinylpyridin **22a** nachgewiesen, wobei die entsprechenden *sekundär*-Phosphankomplexe **23a**, **24a** erhalten werden [Gl. (11)].

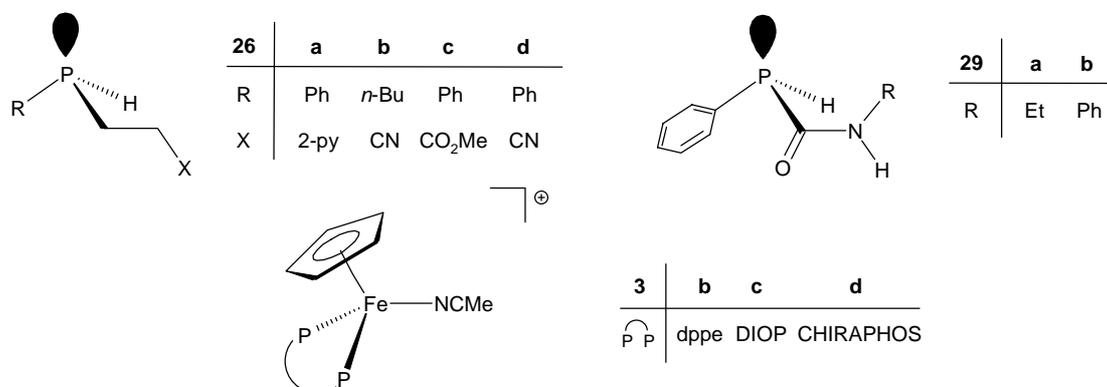


Die basenkatalysierte Insertion von Acrylnitril **22b**, Acrylsäuremethylester **22c**, Phenylisocyanat **21a** und *p*-Benzochinon **27** in die P-H-Bindung der enantiomerenreinen DIOP- und CHIRAPHOS-*primär*-Phosphankomplexe **20b-e** liefert die *sekundär*-Phosphankomplexe **23b**, **24b-d**, **28a,b** in einem Diastereomerenverhältnis von bis zu 85:15.

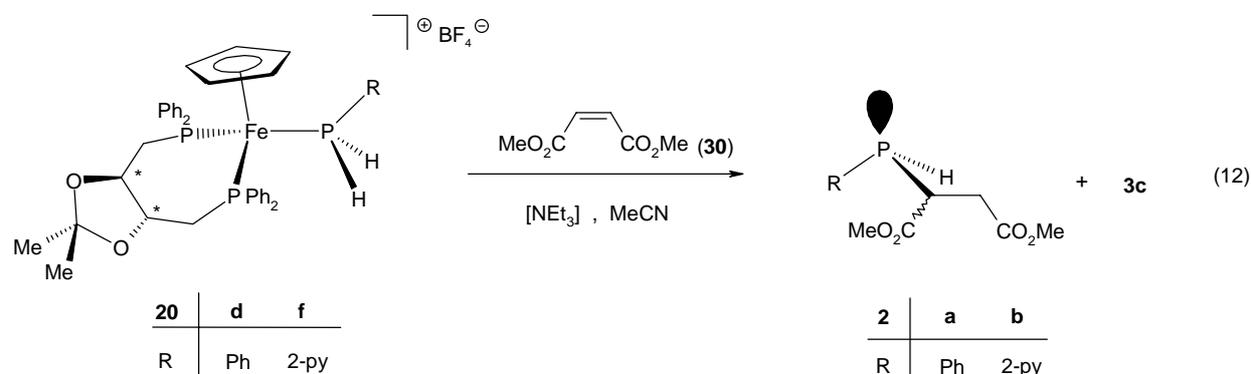


Abspaltung der *sekundär*-Phosphanliganden aus **23a,b** und **24a-d** gelingt durch deren UV-Bestrahlung in Acetonitril unter gleichzeitiger nahezu quantitativer Bildung der freien Phosphane **26a-d** und **29a,b**, sowie der Chelatphosphan-

Acetonitrilkomplexe **3b-d**, die mit *primär*-Phosphan direkt in die DIOP- und CHIRAPHOS-*primär*-Phosphankomplexe **20b-e** überführt werden können.



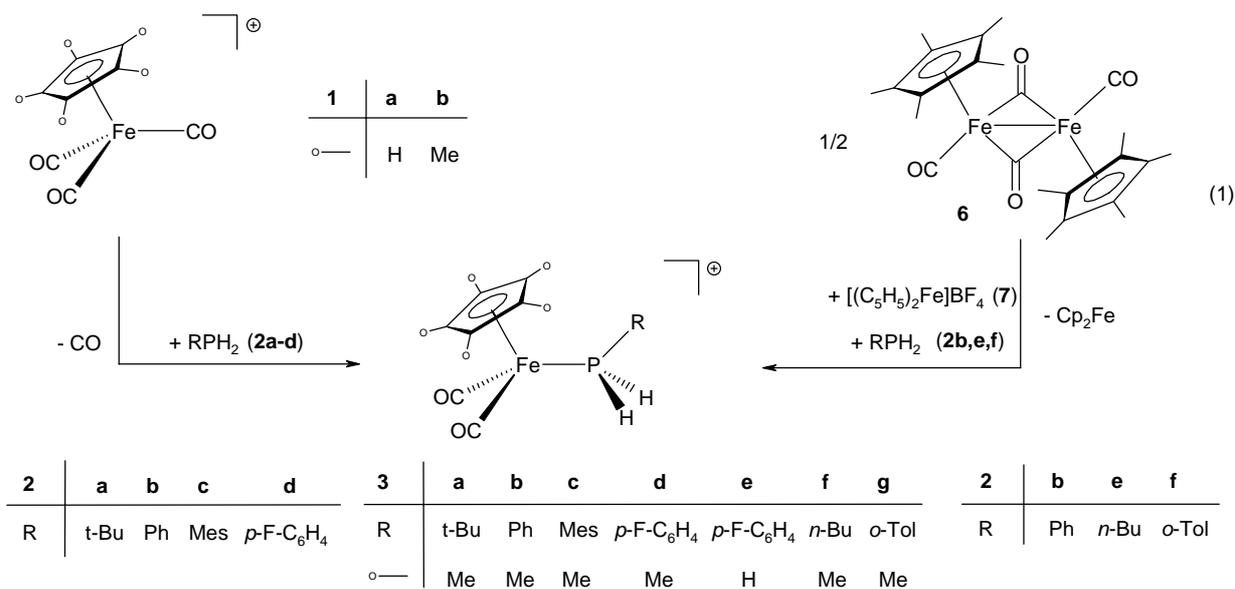
Die Reaktion der DIOP-*primär*-Phosphankomplexe **20d,f** mit Maleinsäuredimethylester **30** in Acetonitril führt in einem Schritt zu den freien Phosphanen **2a,b**, die zusammen mit dem DIOP-Acetonitrilkomplex **3c** entstehen [Gl. (12)], d.h. es erfolgt eine spontane Abspaltung der am Eisen aufgebauten Phosphanliganden durch das Solvens.



Eine katalytische Variante dieser Hydrophosphinierungsreaktion gelingt, wie anhand der Umsetzung von Phenylphosphan **31** mit Maleinsäuredimethylester **30** in Anwesenheit katalytischer Mengen [C₅H₅(DIOP)Fe(NCMe)]BF₄ (**3c**) sowie NEt₃ nachgewiesen wurde, wobei **2a** in hoher Ausbeute in einem Diastereomerenverhältnis von 69:31 isoliert wird.

Chapter A Cationic Halfsandwich Complexes of iron bearing primary phosphine ligands

The *primary* phosphine iron complexes **3a-e** are accessible from the cyclopentadienyl iron salts **1a,b** and the *primary* phosphines **2a-d** by thermal CO/phosphine exchange. As an alternative route the oxidative cleavage of the dimeric iron complex **6** by ferrocenium tetrafluoroborate **7** in the presence of the *primary* phosphines **2b,e,f** can be used to yield the C_5Me_5 -analogues **3b,f,g** in good yields [eq. (1)].



The mesitylphosphine iron complex $\{C_5Me_5(OC)_2Fe[P(H)_2Mes]\}BF_4$ (**3c**) can be transformed into the corresponding ferrio-phosphine **8** via deprotonation with triethylamine. Reaction of $[C_5H_5(OC)_3Fe]BF_4$ (**1a**) with (2-py)PH₂ (**2g**) by thermal CO/phosphine exchange affords exclusively the pyridyl-phosphanido-bridged binuclear complex **9**.



Similar reaction of the pentamethylcyclopentadienyl-derivative $[C_5Me_5(OC)_3Fe]BF_4$ (**1b**) leads to **10**, which exhibits a ferrio-phosphine structure in the solid state. In solu-

UV-irradiation of $[\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_3\text{Fe}]\text{BF}_4$ [$\text{R} = \text{H}$ (**1a**), $\text{R} = \text{Me}$ (**1b**)] in dichloromethane in the presence of three equivalents of phenylphosphine (**2b**) results in the formation of the tris(phenylphosphine) iron complexes **18a,b**.

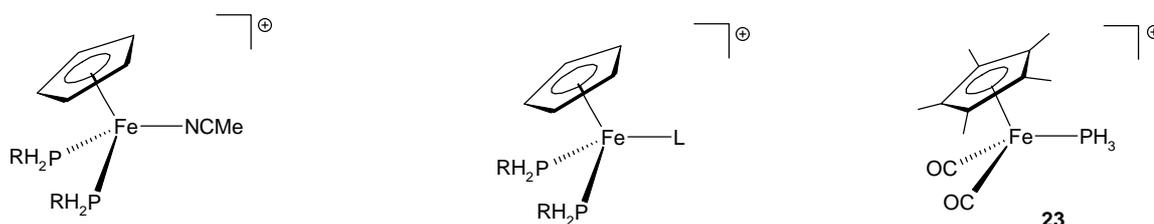


16	a	b	c	d	e	f	g
	dppe	dppe	DIOP	DIOP	DIOP	CHIRAPHOS	CHIRAPHOS
R	Ph	Ph	<i>n</i> -Bu	Ph	2-py	Ph	Mes
	H	Me	H	H	H	H	H

18	a	b
	H	Me

Photoreaction of $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{Fe}]\text{BF}_4$ (**1a**) in the presence of two equivalents of the *primary* phosphines RPH_2 ($\text{R} = t\text{-Bu}$, Ph, *p*-F-C₆H₄, Mes) (**2a-d**) in acetonitrile generates the bis(*primary*)-phosphine acetonitrile iron complexes **20a-d**, which can be further transformed into **21a-g** by exchange of the acetonitrile ligand against ethyl- or *tert.*-butylisocyanide and triphenylphosphine, respectively.

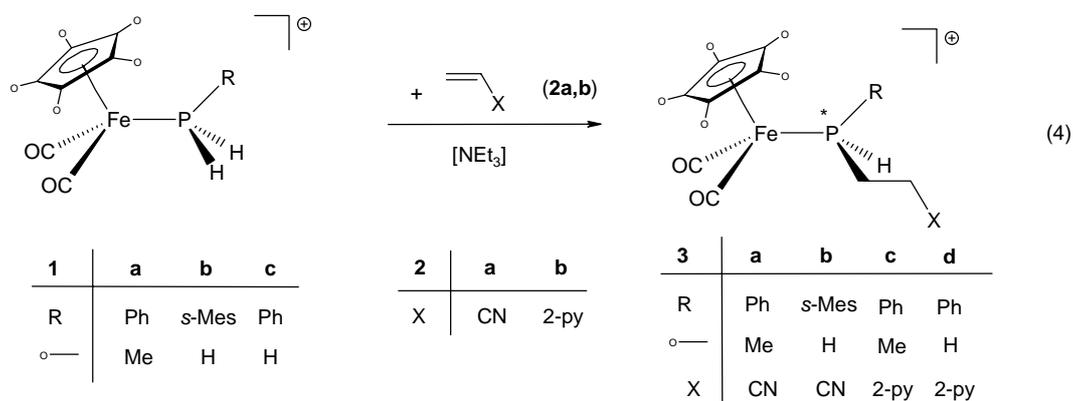
The rare example of a PH_3 metal complex is obtained in the case of **23** by reaction of the dimeric iron complex $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]$ (**6**) with $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{BF}_4$ (**7**) and PH_3 in dichloromethane, with the methylphosphine complex $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[\text{P}(\text{H})_2\text{Me}]\}\text{BF}_4$ (**24**) as a by-product (ratio 70:30).



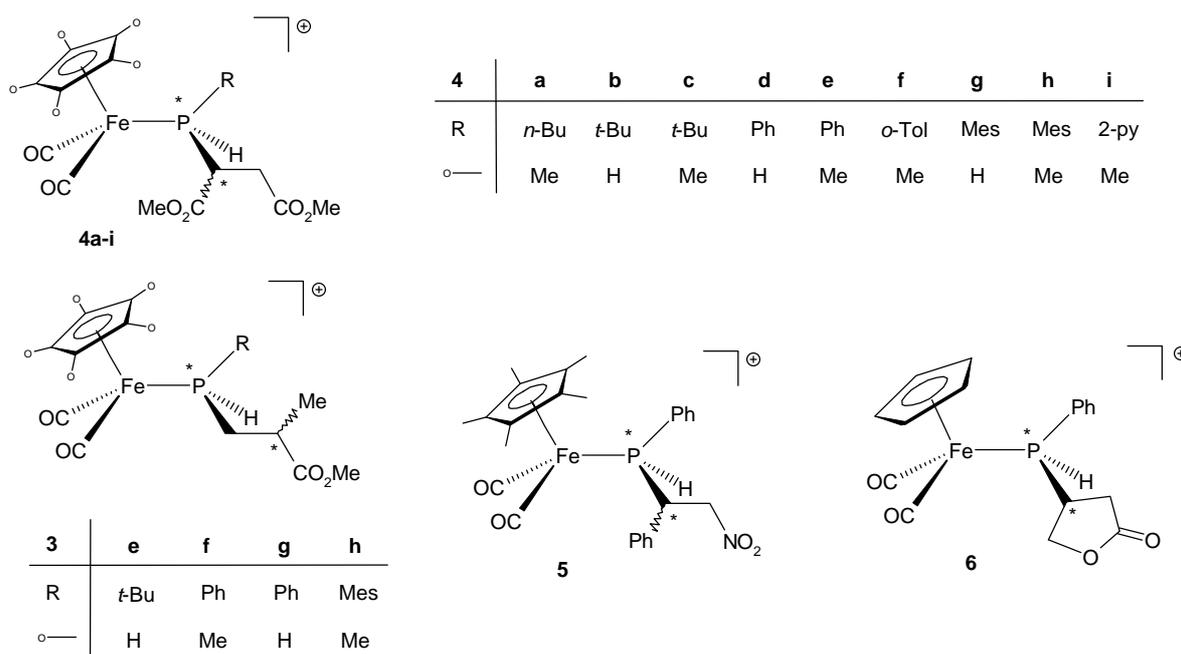
20	a	b	c	d	21	a	b	c	d	e	f	g
R	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	Mes	R	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	Ph	Mes	Mes
					L	EtNC	<i>t</i> -BuNC	EtNC	<i>t</i> -BuNC	PPh ₃	EtNC	<i>t</i> -BuNC

Chapter B Functionalized Secondary Phosphine Complexes by Metal Assisted Hydrophosphination of Organic Multiple Bond Systems

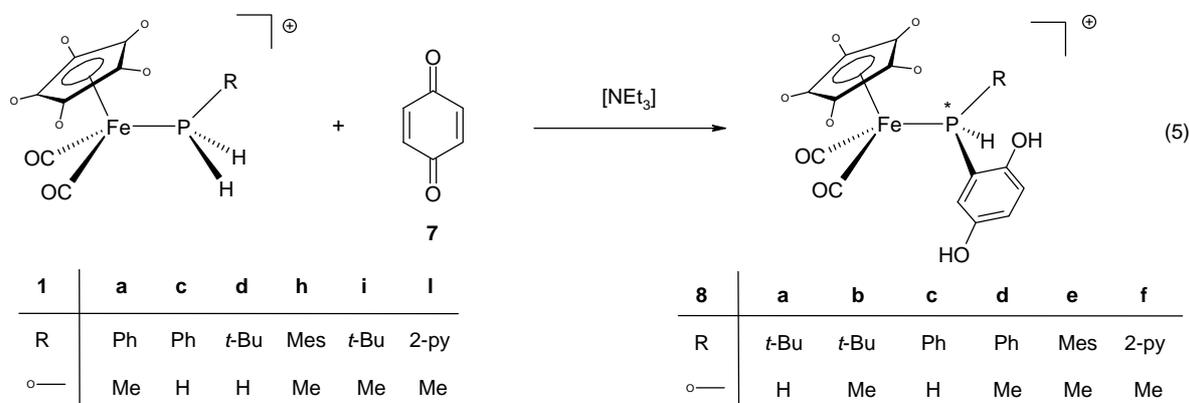
The base-catalyzed insertion of acrylnitrile **2a** or 2-vinylpyridine **2b** into the P-H bond of the *primary* phosphine iron complexes **1a-c** proceeds with high chemoselectivity and results in the formation of the cyanethyl/pyridyl-ethylphosphine complexes **3a-d**. In the case of **2b** the nitrogen atom of the pyridyl ring is acting as a base [eq. (4)].



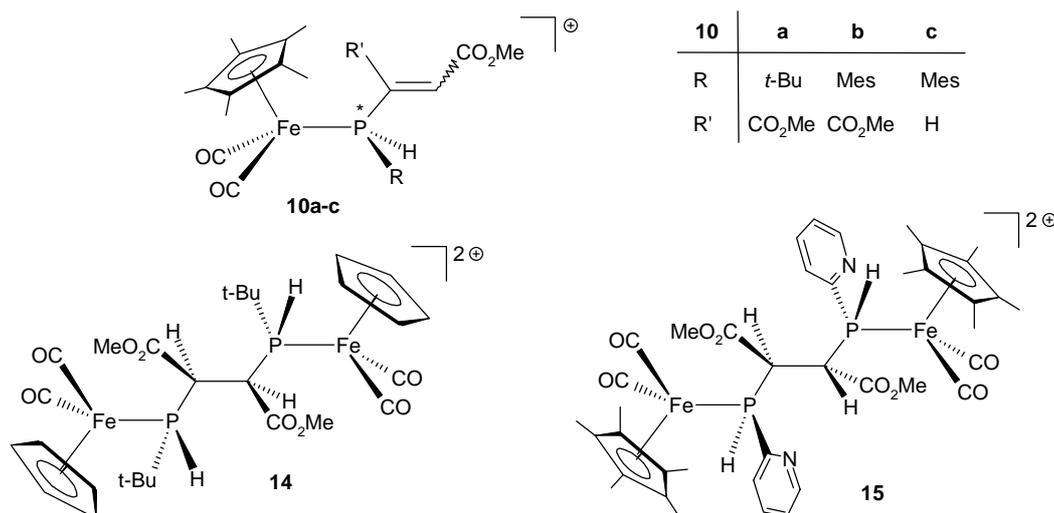
Reaction of the prostereogenic alkenes methylmethacrylate **2c**, dimethyl maleate **2d**, *trans*- ω -nitrostyrene **2e** and 2(5*H*)-furanone **2f** according to eq. (4) affords the *secondary* phosphine complexes **3e-h**, **4a-i**, **5**, **6** with a diastereomeric ratio up to 98:2.



Base catalyzed hydrophosphination of *p*-benzoquinone **7** by the *primary* phosphine complexes **1a,c,d,h,i,l** leads to the 2,5-bis-hydroxyphenylphosphine complexes **8a-f** due to aromatisation of the quinoid system [eq. (5)].

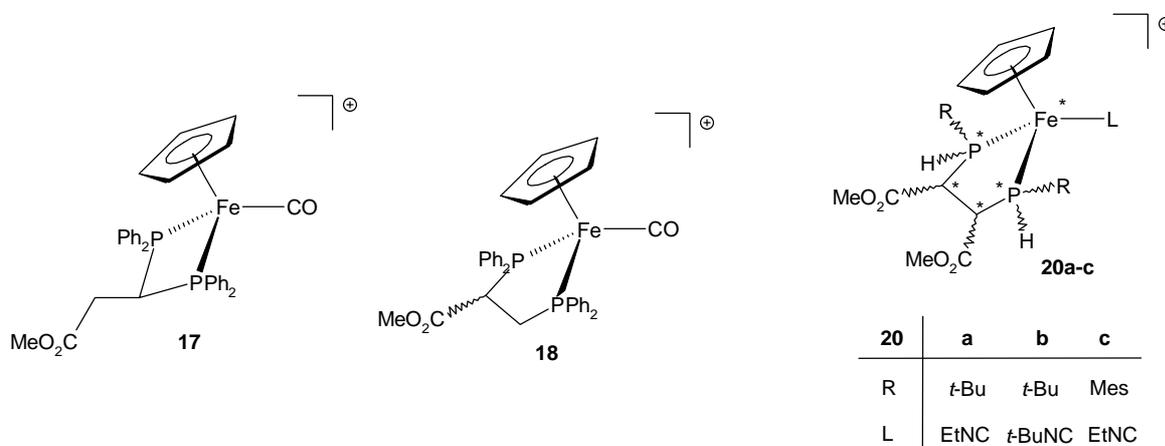


The chemoselectivity concerning the insertion of propiolic acid methylester **9a** and acetylenedicarboxylic acid dimethylester **9b** into the P-H-bond of the *primary* phosphine complexes **1d,h,i,l** is strongly determined by the substitution pattern of the phosphorus atom and the cyclopentadienyl ligand. The use of the C₅Me₅ derivatives **1h,i** results in the formation of the vinylphosphine complexes **10a-c**, while the pyridyl species **1l** as well as the C₅H₅-substituted *tert*-butylphosphine complex **1d** affords the binuclear complexes **14** and **15**.

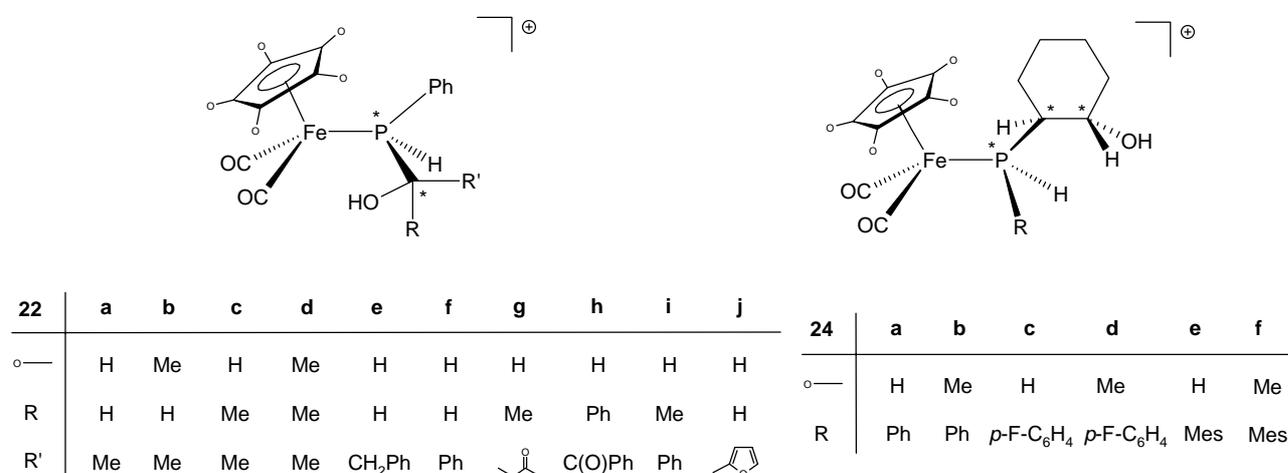


The formation of **14** and **15** bearing four stereogenic centres occurs highly diastereoselective. **14** is obtained as the **RSSR** / **SRRS**-diastereomer, **15** as the **SSRR** / **RRSS**-diastereomer, as is proven by x-ray analyses.

The reaction of the bis-(diphenylphosphine) complex $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})\text{Fe}(\text{PPh}_2\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**16**) with propiolic acid methylester **9a** produces a mixture of the chelate phosphine complexes **17** and **18**.

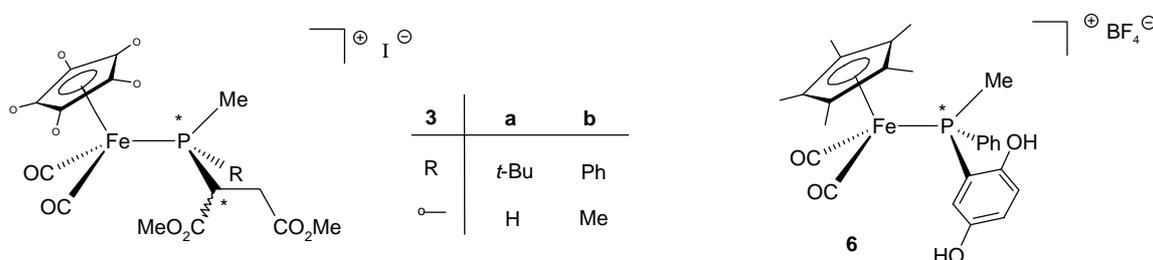


The bis-(*primary*)phosphine complexes **19a-c** are showing a similar reactivity with acetylenedicarboxylic acid dimethylester **9b** leading to the P-H-functionalized chelate phosphine complexes **20a-c** as mixture of three or four diastereomers, respectively. The phenylphosphine iron complexes **1a,c** react spontaneously with the aldehydes and ketones **21a-j** without base catalysis to form the α -hydroxyalkylphosphine complexes **22a-j**. In addition, the ring opening reaction of cyclohexene oxide **23** takes place without base catalysis affording the 2-hydroxycyclohexylphosphine complexes **24a-f**. In the case of styrene oxide **25** an acid catalyzed rearrangement generates phenylacetaldehyde **21b**, which reacts with **1c** to the α -hydroxyalkylphosphine complex **22e**.

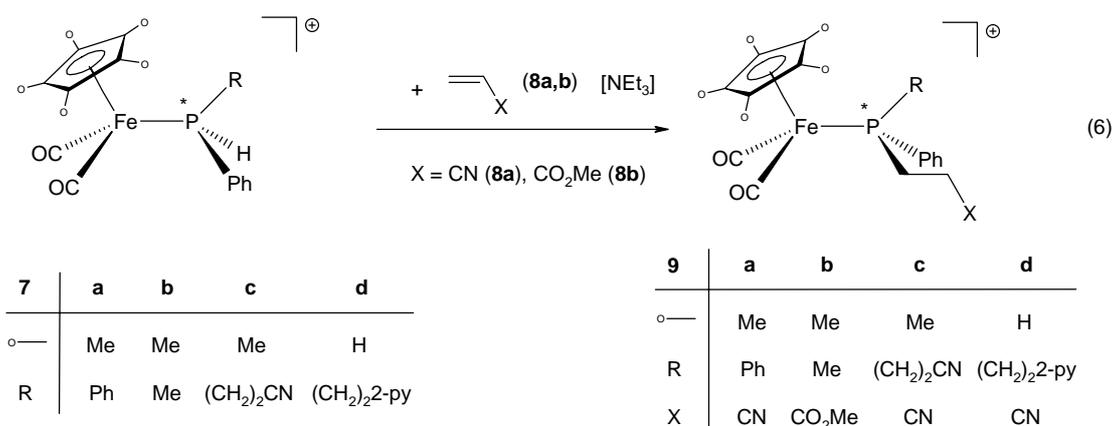


Chapter C Transformation of Secondary Phosphine Complexes by Hydrophosphination and Methylation - Formation of Highly Functionalized Tertiary Phosphine Complexes

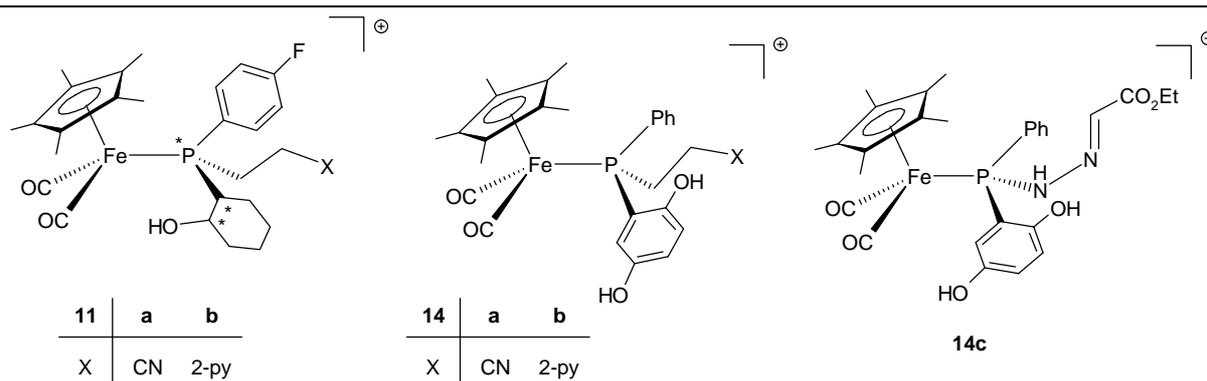
The transformation of the P-H function of the *secondary* phosphine iron complexes **1a,b**, **4a** into a P-bond methyl group can be achieved by deprotonation with NaOMe or KO*t*-Bu to give the novel functionalized ferrio-phosphines $C_5R_5(OC)_2Fe-P(R')[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]$ ($R = H, Me; R' = t\text{-Bu}, Ph$) (**2a,b**) and $C_5Me_5(OC)_2FeP(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]$ (**5**), finally quaternized with methyl iodide or trimethylxonium tetrafluoroborate to give **3a,b**, **6**.



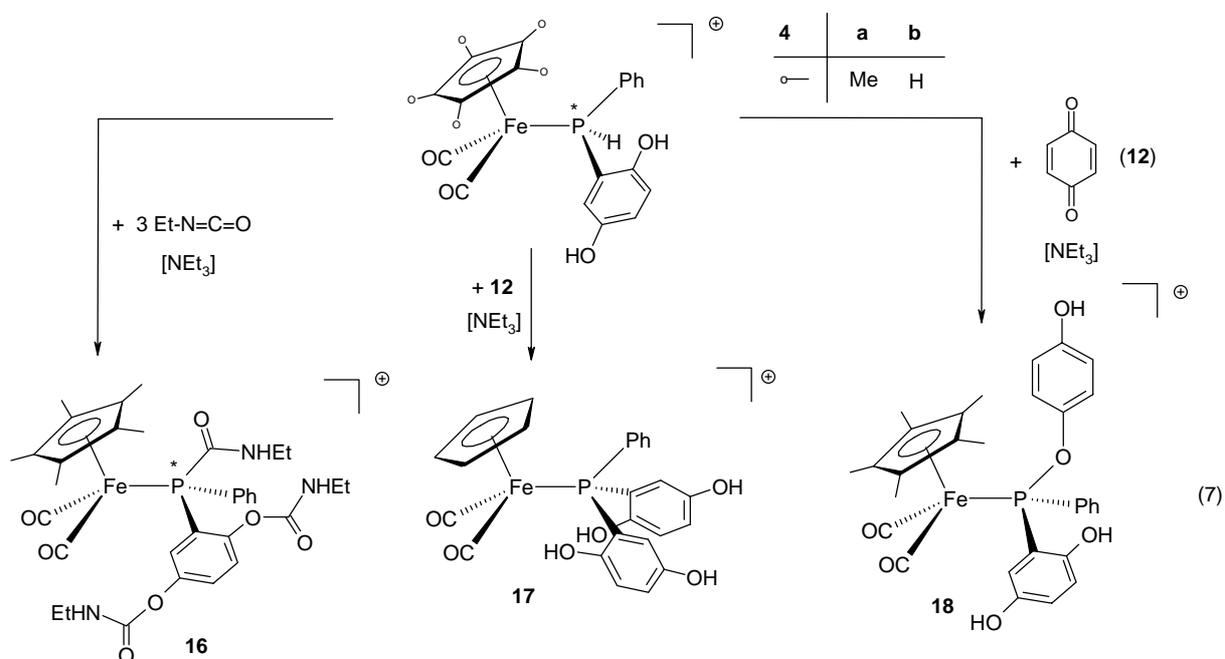
The P-H-function of the *secondary* phosphine complexes **7a-d** can also be transformed by a base catalyzed hydrophosphination step using the acrylic acid derivatives **8a,b** to generate the 2-cyan or 2-pyridylethylphosphine complexes **9a-d** [eq. (6)].



In the same manner the 2-hydroxycyclohexylphosphine complex **10** and the 2,5-bis-hydroxyphenylphosphine complex **4a** can be converted into the highly functionalized *tertiary* phosphine complexes **11a,b** and **14a-c**, respectively.



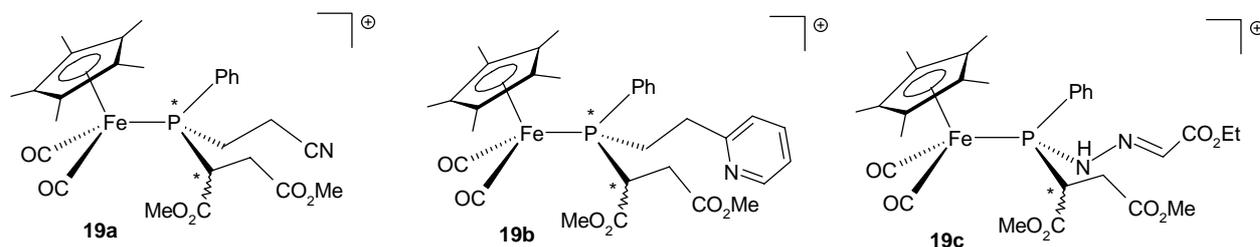
In the case of the reaction of the 2,5-bis-hydroxyphenylphosphine complex **4a** with an excess of ethylisocyanate **15a** an insertion in both P-H and O-H functions is observed to generate the *tertiary* phosphine complex **16** [eq. (7)].



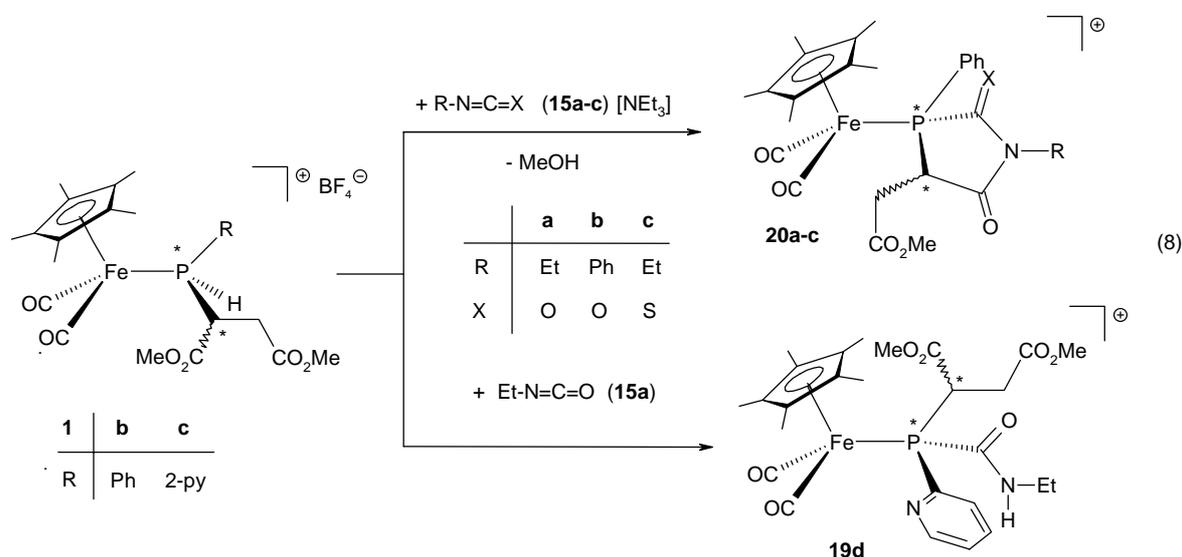
The substitution of the cyclopentadienyl ligand has a significant influence on the chemoselectivity, regarding the insertion of a further equivalent of *p*-benzoquinone into the P-H-function of the 2,5-bis-hydroxyphenylphosphine complexes **4a,b**. In the case of **4b** (C₅H₅) the bis-(2,5-bis-hydroxyphenyl)phosphine complex **17** can be isolated, whereas in the case of **4a** (C₅Me₅) the 4-hydroxy-phenoxyphosphine complex **18** is obtained.

Similar to the transformations in eq. (7) the highly functionalized *tertiary* succinylphosphine complexes **19a-c** are generated by reaction of the *secondary* phosphine

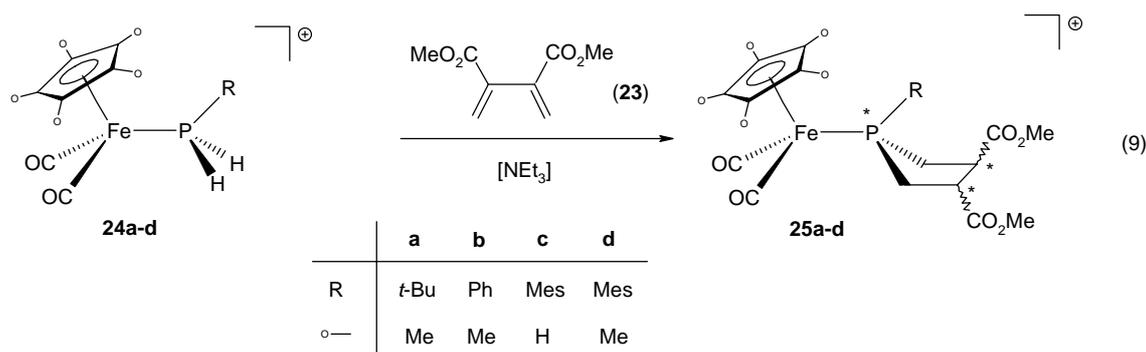
complex $C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}BF_4$ (**1b**) with acrylnitrile **8a**, 2-vinylpyridine **8c** and ethyldiazoacetate **13**, respectively.



The reaction of **1b** with the heterocumulenes **15a-c** affords the azaphospholane iron complexes **20a-c** with high diastereoselectivity, whereas **1c** gives rise to the formation of the carbamoyl phosphine complex **19d** [eq. (8)].

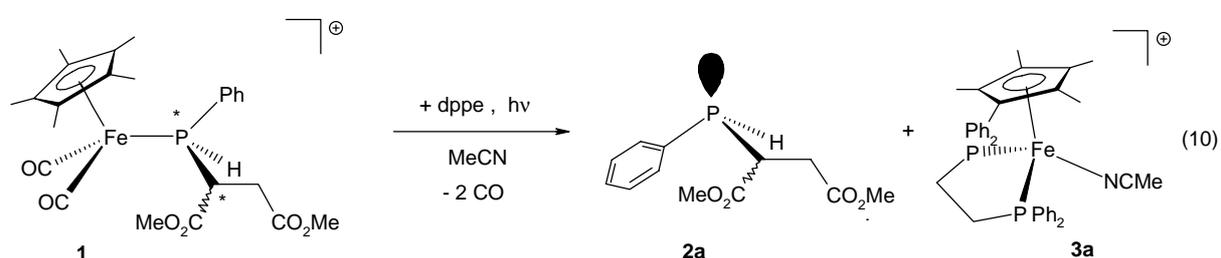


The double hydrophosphination process of butadiene-2,3-dicarboxylic acid dimethylester **23** by the *primary* phosphine complexes **24a-d** yields the phospholane complexes **25a-d**, formed as a mixture of three diastereomers [eq. (9)].



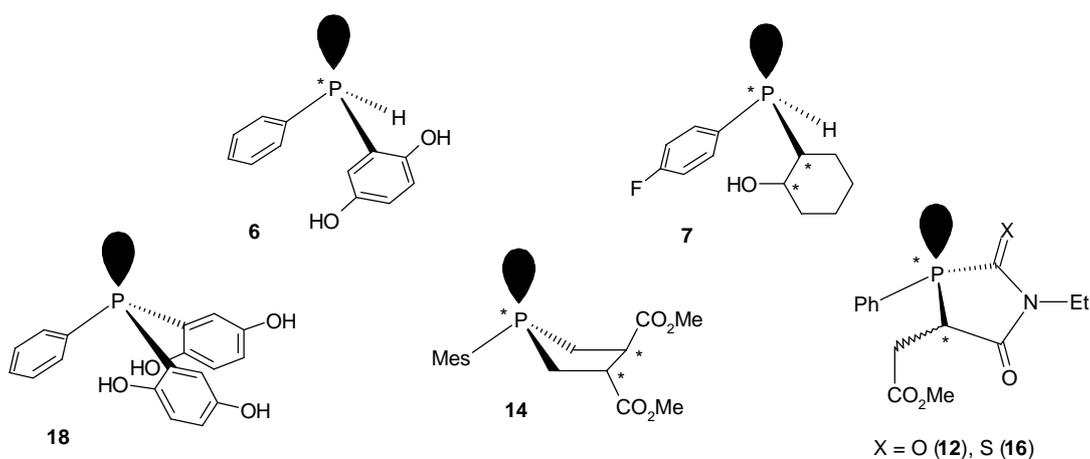
Chapter D Enantioselective Phosphine Syntheses and Release of the Functionalized Phosphine Ligands

An essential step in the metal assisted synthesis of organophosphorus compounds besides the stereocontrolled formation is the release of the phosphine ligands from the metal fragment. This can be realized in a surprisingly easy fashion by UV irradiation of the *secondary* phosphine iron complex **1** in acetonitrile in the presence of dppe [eq. (10)].



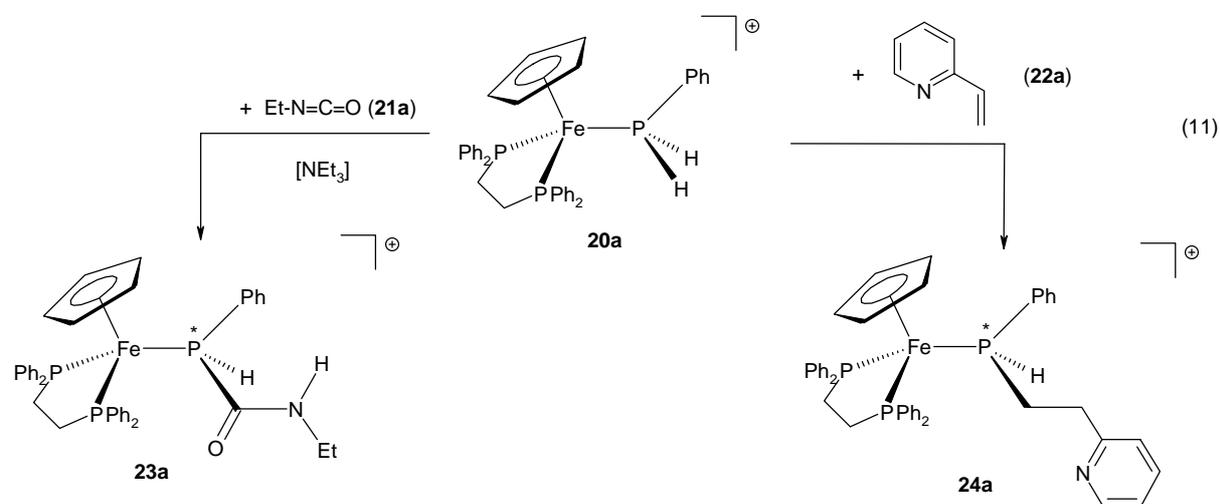
This method is distinguished by a simple separation of the free phosphine **2a** and the possibility of the complete recovery of the metal fragment by means of the dppe acetonitrile complex **3a**.

By using this method the release of the *secondary* and *tertiary* phosphines **6,7,12,14,16,18** can be achieved by treatment of the corresponding phosphine-dicarbonyl iron complexes as described in eq. (10).

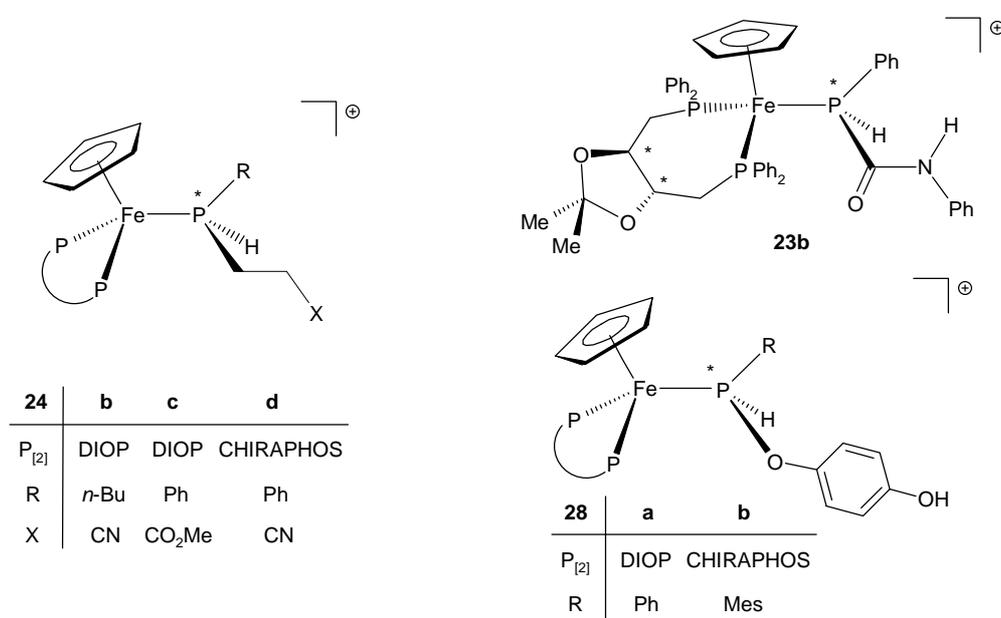


Chelate phosphine substituted *primary* phosphine complexes offer the opportunity to introduce stereochemical information into hydrophosphination processes by using chiral ligands. Their reactivity with respect to the P-H insertion reactions are investi-

gated by the reaction of the dppe phenylphosphine complex **20a** with ethylisocyanate **21a** or 2-vinylpyridine (**22a**), leading to the corresponding *secondary* phosphine complexes **23a** and **24a** [eq. (12)].

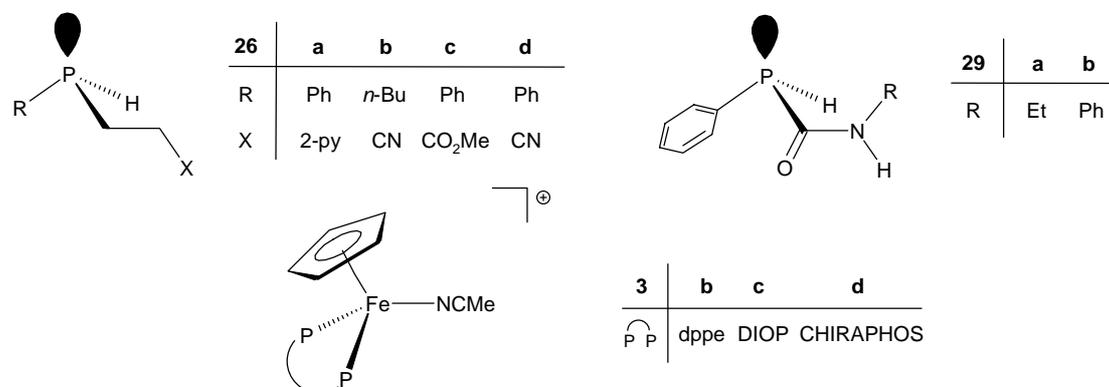


The base catalyzed insertion of acrylnitrile **22b**, acrylic acid methylester **22c**, phenylisocyanate **21a** and *p*-benzoquinone **27** into the P-H function of the enantiomerically pure DIOP- and CHIRAPHOS-*primary* phosphine complexes **20b-e** yields the *secondary* phosphine complexes **23b**, **24b-d**, **28a,b** with a diastereomeric ratio of up to 85:15.

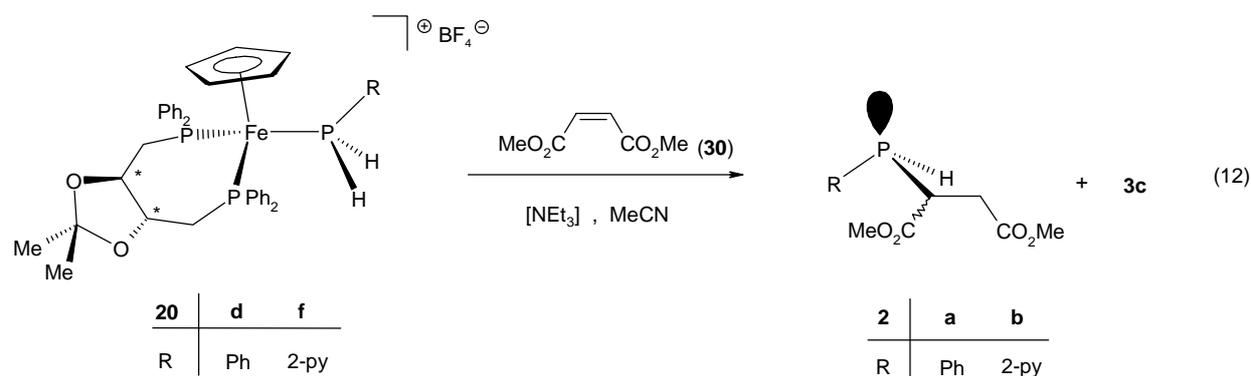


Release of the functionalized *secondary* phosphine ligands of **23a,b** and **24a-d** is achieved by UV irradiation in acetonitrile with quantitative formation of the free phosphines **26a-d** and **29a,b**, respectively and the chelate phosphine acetonitrile

complexes **3b-d**, which can be transformed into the precursor DIOP and CHIRAPHOS-*primary* phosphine complexes **20b-e**.



Reaction of the DIOP *primary* phosphine complexes **20d,f** with dimethyl maleate **30** in acetonitrile is directly leading to the free phosphines **2a,b**, formed together with the DIOP acetonitrile complex **3c** [eq. (12)].



A catalytic version of this hydrophosphination reaction can be carried out by the reaction of phenylphosphine **31** and dimethylmaleate **30** in the presence of catalytic amounts of [C₅H₅(DIOP)Fe(NCMe)]BF₄ (**3c**) and NEt₃, affording diastereomeric **2a** in high yield.

Anhang

1. Elementaranalysen

Die C-H-N-Analysen wurden nach dem mikrochemischen Verfahren im Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg angefertigt.

2. NMR-Spektren

Die ^1H -, ^{13}C - ^{31}P - sowie ^{19}F -NMR-Spektren wurden an Geräten des Typs Jeol Lambda 300 und Bruker AMX 400 aufgezeichnet.

Die Substanzen wurden als 1-10%-ige Lösungen vermessen, die chemische Verschiebung ist als δ -Wert in ppm angegeben. Negative Werte geben die Lage bei höheren Feldstärken relativ zum jeweiligen Standard an (^1H -NMR: Restprotonensignale des Lösungsmittels rel. TMS, ^{13}C -NMR: Lösungsmittelsignale als interner Standard rel. TMS, ^{31}P -NMR: ^2H -Lock intern, rel. 85% H_3PO_4 extern).

Die Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben. Für die Multiplizitäten der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett.

3. IR-Spektren

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Spektralphotometer der Firma Perkin Elmer, Modell 283 aufgenommen. Die Substanzen wurden als Lösungen in NaCl-Flüssigkeitsküvetten der Schichtdicke 0.1 mm nach der Kompensationsmethode vermessen. Als Standard diente die Polystyrolbande bei der Wellenzahl 1601.4 cm^{-1} . Zur Angabe der Intensität der Banden wurden folgende Abkürzungen verwendet: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, b = broad.

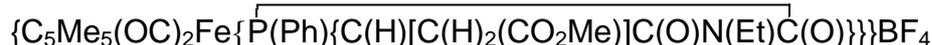
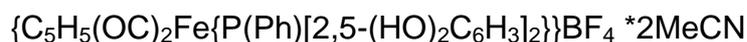
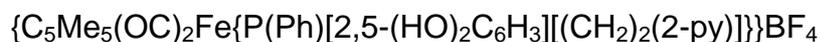
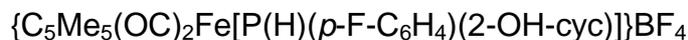
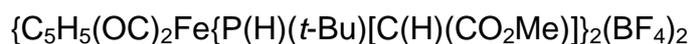
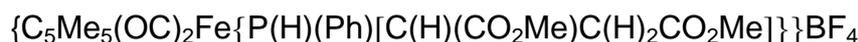
4. Schmelzpunkte

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte durch Differentialthermoanalyse (DTA) am Anorganischen Institut der Universität Würzburg mit einem Gerät der Firma Du Pont, Thermal Analyzer und einer DSC-Zelle.

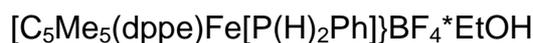
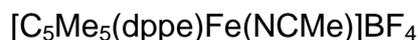
5. Röntgenstrukturanalysen

Für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen danke ich folgenden Herren:

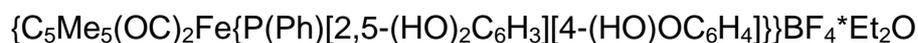
Dr. Martin Nieger (Universität Bonn):



Dipl.-Chem. Dirk Schumacher:



Dr. Matthias Pfeiffer, Niko Kocher :



6. Danksagung

Zu Beginn möchte ich Prof. Dr. W. Malisch für die Bereitstellung des interessanten Themas, für die Betreuung und Unterstützung und für das unübertroffene Arbeitsklima danken.

Bei Herrn Dr. W. Buchner bedanke ich mich für die häufig notwendige Diskussion der kleinen spektroskopischen "Problemchen", sowie für das Korrekturlesen der Daten, ebenso bei Dr. R. Bertermann für das Messen einiger Festkörper-NMR-Spektren. Marco "Adlerauge" Hofmann möchte ich ebenfalls fürs Korrekturlesen ein kräftiges HUT AB! sagen, und danke ihm für die Kameradschaft der letzten paar Jahre.

Für ihre engagierte Mitarbeit danke ich meinen F-Praktikanten Claudia Geister und Frank "bloß kein Stress" Fischer, mit dem ich, unter anderem, viel gelacht habe.

Dem ganzen AK danke ich für die gute Atmosphäre und den Humor, der ein angenehmes Arbeiten ermöglichte, sowie für die ständige Fürsorge, dass sich nicht zu viele Glasgeräte im Lab. 321 versammelten. Speziell möchte ich mich beim Bernd "Da Doggda" Schmiedeskamp bedanken, der mir eine gelungene Einführung in die Phosphorchemie gab, sowie meinem "brother in pain" Mike Boras, der neben dem Phosphangestank auch die Höhen und Tiefen dieses Studiums mit mir teilte. Meinem Laborkollegen Matthias "MV" Vögler danke ich fürs entspannte Klima in unserem Labor, dessen Ruhe nur vereinzelt durch Dirk "Headshot!!!" Schumacher gestört wurde, der mir die Welt der Computer wesentlich näher brachte und sonst auch für jede coole Action zu haben war. Unvergessen bleibt auch Heinrich "die Forschungsabteilung" Jehle, der immer für ein paar G'schichtn gut war, sowie Markku Lager und Holger Berra, die beim Grillen an vorderster Front kämpften. Den Youngsters Rainer "FCB ole ole" Schmitt, Ändy Sohns, Rudi"ratlos"Rockenmayer und Björn "scho widder nur Dimeres!" Degel danke ich für die angenehme Gesellschaft und die häufige Bereitschaft grob abzufeiern. Auch den Ladys Sabine Timmroth, Dr. Christa Adelbaky, Patricia Kunz und Antje Hautzinger möchte ich als inoffizieller Frauenbeauftragter für die seltene Inanspruchnahme danken. Bei M. Lutz, Chrisse Klein, J. Renze, Fränky Kahlenberg und Andi Reichelt möchte ich mich für die Zeit während des Studiums bedanken.

Mein größter Dank jedoch gilt meiner Familie die mich in jeder Hinsicht uneingeschränkt unterstützte, hauptsächlich Moni und Simon, die mir die Kraft gaben, das alles so durchzustehen und mich immer wieder aufbauten, wenn's mal nicht so lief.

Lebenslauf

Name	Bernd Hans Klüpfel
Geburtsdatum	08.06.1973
Geburtsort	Werneck
Familienstand	verheiratet mit Monika Klüpfel, geb. Grüber 1 Kind: Simon (5 Monate)
Eltern	Emil Klüpfel Ina Klüpfel, geb. Kretzschmar
1979-1983	Besuch der Grundschule in Schonungen
1983-1984	Besuch der Hauptschule in Schonungen
1984-1993	Besuch des Alexander von Humboldt- Gymnasiums in Schweinfurt
Mai 1993	Abitur
November 1993	Immatrikulation an der Bayerischen Julius- Maximilians-Universität Würzburg für das Fach Chemie (Diplom)
Mai 1996	Diplom-Vorprüfung
Juli 1998	Diplom-Hauptprüfung (mündlich)
August 1998-März 1999	Anfertigung der Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. W. Malisch am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg mit dem Thema: "Me- tallassistierte Hydrophosphinierung unter Ver- wendung kationischer primär-Phosphan- Eisenkomplexe"
Juni 1999-April 2002	Anfertigung der Dissertation bei Herrn Prof. Dr. W. Malisch.
August 1998-Juli 1999	Wissenschaftliche Hilfskraft
September 1999-Oktober 1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen des SFB 347 „Selektive Reaktionen metallaktiver Moleküle“
November 1999-April 2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität

Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, daß ich die Dissertation "P-chirale funktionelle Phosphane durch Hydrophosphinierung mit kationischen Phosphan-Eisenkomplexen" selbständig angefertigt und keine anderen Hilfsmittel als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, daß diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den 03.04.2002

Bernd Klüpfel