

Zur Synthese und Reaktivität von N-heterocyclischen Phospheniumkomplexen mit Carbonylferraten

Von der Fakultät 3 Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaft (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung.

Vorgelegt von

Birgit Stadelmann

geboren am 23.05.1984 in Stuttgart.

Hauptberichter: Prof. Dr. Dietrich Gudat

Mitberichter: Prof. Dr. Wolfgang Kaim

Tag der mündlichen Prüfung: 29.02.2016

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

2016

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Zur Synthese und Reaktivität von N-heterocyclischen Phospheniumkomplexen mit Carbonylferraten“

selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled

„Zur Synthese und Reaktivität von N-heterocyclischen Phospheniumkomplexen mit Carbonylferraten“

is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.



Birgit Stadelmann

Teile der vorliegenden Dissertation wurden in folgender Publikation vorab veröffentlicht:

- *“An Anionic Phosphenium Complex as an Ambident Nucleophile”*

B. Stadelmann, J. Bender, D. Förster, W. Frey, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 6023-6031.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei *Herrn Prof. Dr. Dietrich Gudat* für die interessante Themenstellung, sein Vertrauen, seine stete Unterstützung und zahlreichen Anregungen bedanken.

Des Weiteren danke ich *Herrn Prof. Dr. Wolfgang Kaim* für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Prof. Dr. Elias Klemm möchte ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes danken.

Frau K. Török, Frau M. Benzinger, Herrn B. Rau und *Frau B. Förtsch* danke ich für die Aufnahmen der NMR-Spektren und die Bestimmung der Elementaranalysen.

Herrn Dr. W. Frey möchte ich besonders für die kristallographischen Messungen danken. *Herrn Dipl.-Chem. J. Bender* und *Herrn Dr. W. Frey* danke ich für das Lösen und Verfeinern der Einkristallstrukturen.

Herrn Dr. S. Plebst danke ich für die Aufnahmen der ESR-Spektren.

Danken möchte ich weiterhin sämtlichen Angestellten und Mitgliedern der Arbeitskreise am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, die auch ihren Beitrag zum Erfolg dieser Arbeit geleistet haben.

Tobias Wöhrle, Simon Geiger und *Tanja Schneck* danke ich für die tatkräftige praktische Unterstützung im Rahmen von Forschungspraktika.

Weiterhin bedanke ich mich bei all den fleißigen Korrekturlesern.

Ein großer Dank geht an alle Kollegen des Arbeitskreises für ein erstklassiges Arbeitsklima und viel Spaß auch außerhalb der Labore.

Ein besonderer Dank geht an *Joe, Basti, Sandra* und *Fiene* für viele tolle Momente und eine wunderbare Unterstützung während meiner kompletten Promotion.

Der größte Dank geht an meine *Eltern* und meine *Schwester* für ihre stetige Unterstützung und ihre endlose Geduld während dieser Zeit.

„Lass dich nicht unterkriegen, sei frech und wild und wunderbar!“

Astrid Lindgren

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	17
1.1	Eisencarbonylate und Eisencarbonylhydride.....	17
1.2	Der Wandel der Liganden in Übergangsmetallkomplexen – von Phosphanen zu N-heterocyclischen Carbenen und Phosphenium-ionen.....	21
1.3	Komplexe mit N-heterocyclischen Phospheniumliganden	24
2	Zielsetzung	33
3	Ergebnisse zur Synthese von 1,3,2-Diazaphospholenium-Eisencarbonylkomplexen	35
3.1	Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von Na[29].....	35
3.1.1	Umsetzung von Na[29] mit Elektrophilen	43
3.1.1.1	Protonierung und Alkylierung von Na[29]	43
3.1.1.2	Reaktionen von Na[29] mit Silicium- und Zinn-Elektrophilen.....	50
3.1.1.3	Reaktionen von Na[29] mit Übergangsmetall-Elektrophilen.....	53
3.2	Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von Bis-{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-dicarbonyl-ferrat.....	58
3.2.1	Neue Zugänge zum Bis-{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diaza-phospholenium}-dicarbonylferrat	60
3.2.2	Reaktivitätsstudien zum Bisphospheniumkomplex 28.....	61
3.3	Synthese und ausgewählte Reaktionen zur Reaktivität des {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarbonyl-hydridoferrats	66
3.3.1	Darstellung des {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarbonylhydridoferrats.....	67
3.3.2	Reaktionen des {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarbonylhydridoferrats.....	71
3.3.2.1	Umsetzung von 59 mit Fe ₂ (CO) ₉	71
3.3.2.2	Umsetzung von 59 mit Basen	74
4	Ergebnisse zur Synthese von 1,3,2-Diazaphospholidinium-eisencarbonylkomplexen	77
4.1	Allgemeine Betrachtung zu 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholidine	77

4.2	Eisencarbonylkomplexe der 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholidine	78
5	Zusammenfassung	85
6	Conclusion	89
7	Experimenteller Teil.....	93
7.1	Arbeitsbedingungen.....	93
7.2	Verwendete Chemikalien	93
7.3	Analytische Untersuchungsmethoden	94
7.4	Synthese und Charakterisierung	96
7.4.1	Darstellung von Natrium {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diaza-phospholenium}-tricarboxylferrat	96
7.4.2	Darstellung von Bis(triphenylphosphin)iminium-{1,3-bis-(2,6-diiso-propylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarboxylferrat.....	97
7.4.3	Darstellung von Tetraphenylphosphonium-{1,3-bis-(2,6-diisopropyl-phenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarboxylferrat.....	97
7.4.4	Darstellung des {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospho-lenium}-tricarboxyl-hydrido/deuterido-ferrats.....	98
7.4.5	Umsetzung von Na[29] mit <i>tert</i> -Butyliodid	99
7.4.6	Umsetzung von Na[29] mit Allylchlorid.....	99
7.4.7	Darstellung von 2-Methyl-1,3-di-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-phospholen	100
7.4.8	Darstellung von {2-methyl-1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-di-azaphospholene}-tetracarbonyleisen	101
7.4.9	Darstellung von {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospho-lenium}-trimethylstannyl-tricarboxylferrat und {1,3-bis-(2,6-diiso-propylphenyl)-1,3,2-diazaphospho-lenium}-triphenylstannyl-tricarboxylferrat	102
7.4.10	Darstellung von {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diaza-phospholenium}-triphenylgold-tricarboxylferrat.....	103
7.4.11	Darstellung von Bis-{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diaza-phospholenium}-dicarboxylferrat	104
7.4.12	Darstellung von {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diaza-phospholenium}-tricarboxylhydridoferrat	105
7.4.13	Umsetzung von Dipp[64] mit Fe ₂ (CO) ₉	106
7.4.14	Darstellung von {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diaza-phospholen}-heptacarbonylhydridodiferrat.....	106
7.4.15	Darstellung von 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium-{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarboxylferrat.....	107

7.4.16	Darstellung von {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diaza-phospholidin}-heptacarbonylhydridodiferrat.....	108
7.4.17	Darstellung von Natrium{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-di-azaphospholidin}-heptacarbonyldiferrat	109
7.4.18	Darstellung von Tetraphenylphosphonium{1,3-bis-(2,6-diiso-propylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin}-heptacarbonyldiferrat	110
8	Kristallographischer Anhang	111
8.1	Kristallographische Daten	111
9	Literaturverzeichnis	119

Verwendete Abkürzungen

Å	Angström (10^{-10} m)
Äq	Äquivalent
d	Dublett (NMR)
δ	chemische Verschiebung in der Kernresonanzspektroskopie [ppm]
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
g	Gramm
h	Stunde
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
Hz	Hertz
IR	Infrarot
J	skalare Kopplungskonstante in der Kernresonanzspektroskopie [Hz]
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Multiplett (NMR)
min	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
NBO	Natural Bond Orbital
NHC	N-heterocyclisches Carben
NHP	N-heterocyclisches Phospheniumion
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ppm	parts per million

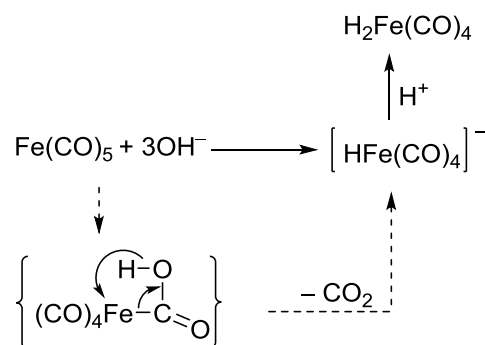
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
sept	Septett (NMR)
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
t	Triplett (NMR)
WBI	Wiberg-Bindungs-Indizes

1 Einleitung

Eine wichtige Verbindungsklasse in der anorganischen Chemie ist die Klasse der Übergangsmetallcarbonylkomplexe. Diese spielen nicht nur im Bereich der akademischen Forschung eine Rolle, sondern finden auch in der industriellen, homogenen und heterogenen Katalyse Anwendung.^[1] Im Fokus des Interesses steht dabei die Ökonomie sowie die Toxizität der Katalysatoren, weshalb sich unter anderem zunehmend Eisen als geeignetes Metall herauskristallisierte.^[2] Hierbei gewannen die Eisencarbonylatkomplexe, welche durch Walter Hieber^[3] gründlich erforscht wurden, an Popularität, da es sich um vielseitig verwendbare Synthesereagenzien handelt. Ein Weg zur Stabilisierung der genannten Komplexe beruht auf der Substitution der CO-Liganden durch andere Akzeptorliganden, wie beispielsweise Phospheniumionen. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die historische Entwicklung der Eisencarbonylate sowie der Eisencarbonylhydride gegeben.

1.1 Eisencarbonylate und Eisencarbonylhydride

Im Jahre 1927 begann *Walter Hieber*^[3] mit seinen Experimenten im Bereich der anionischen Carbonylmetallverbindungen - sowie der aus ihnen erhältlichen Carbonylmetallhydriden - und entwickelte nicht nur neue Syntheseverfahren, sondern bereitete auch die ersten Schritte auf dem Weg zum Verständnis der außergewöhnlichen Reaktivität dieser Stoffklasse vor.^[4] Im Speziellen hatte er sich dem Eisenpentacarbonyl gewidmet^[5], das gegenüber dem bekannten Nickeltetracarbonyl aufgrund geringerer Toxizität,^[6] einfacherer präparativer Handhabung^[7] sowie aus ökonomischen Gesichtspunkten erhebliche Vorteile bietet.^[8] Durch *Hiebers* Arbeiten wurde die Chemie der Eisencarbonylkomplexe revolutioniert.^[4] Unter anderem gelang es ihm den ersten Eisencarbonylwasserstoffkomplex $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ darzustellen.^[4,9] Die zu diesem Produkt führende Reaktion wurde später als die „Hieber-Basen-Reaktion“ bekannt (Schema 1).^[4]



Schema 1: Hieber-Basen-Reaktion.^[4]

Nachdem *Hieber* 1957 auch die anionische Natur von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ bestätigte^[10], die *Feigl* und *Krumholz*^[11] bereits 1933 postuliert hatten, konnte festgestellt werden, dass dieses Bindungsmotiv bereits 1905 durch *Sir James Dewar* in Form von $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ dargestellt worden war.^[7] Das Natrium-Analogon dieser Spezies wurde später als „Collmans-Reagenz“ bekannt. Es hielt als Übergangsmetall-Grignard-Analogon - starkes Nukleophil sowie zwei-Elektronen-Reduktionsmittel - in der organischen Synthese Einzug.^[12]

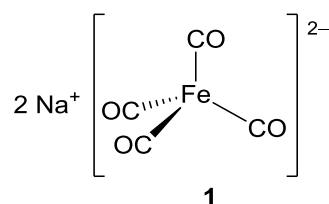
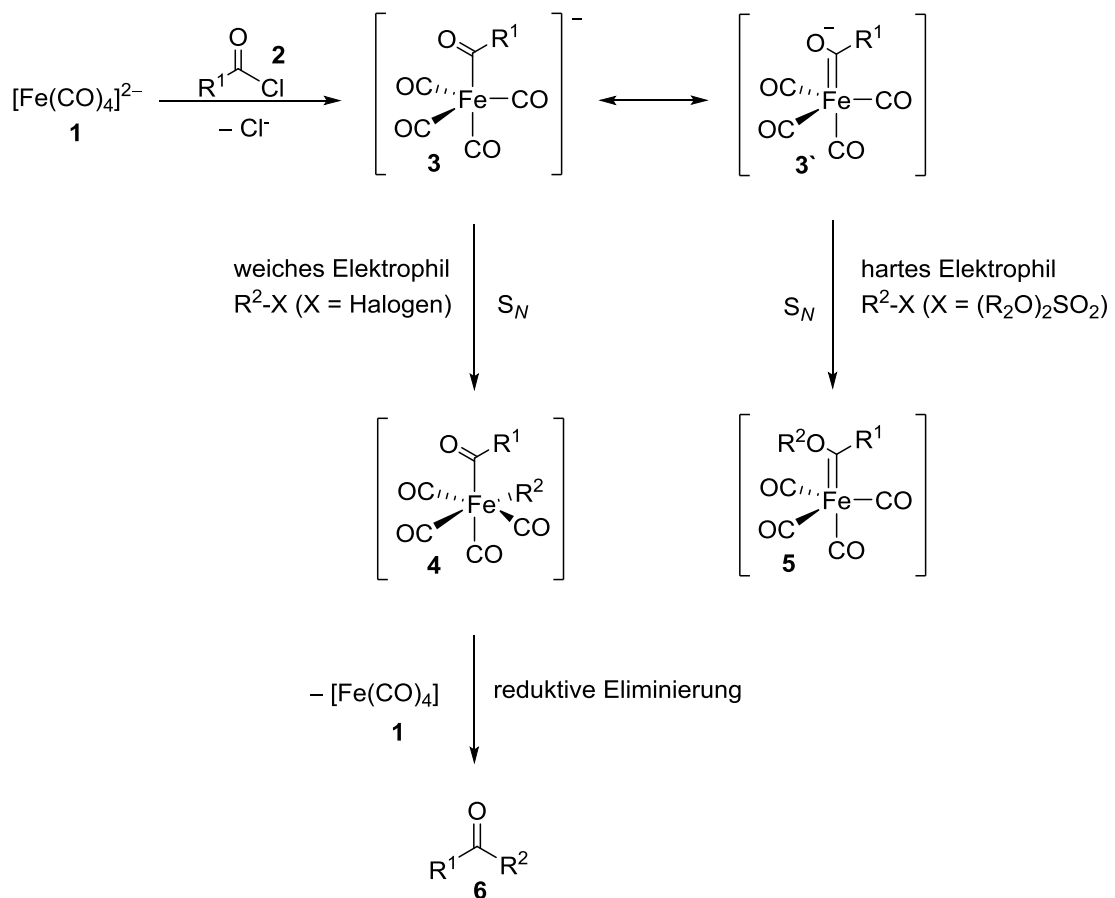


Abbildung 1: Dinatriumtetracarbonylferrat (-II) (Collmans Reagenz).^[12]

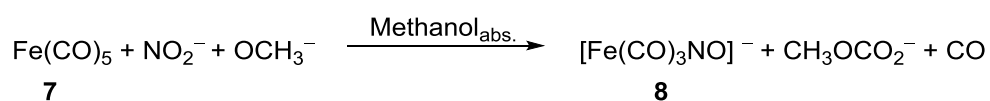
Der Einsatz des Collmans-Reagenzes in der Industrie war allerdings aufgrund der starken Luftempfindlichkeit, die zur Selbstentzündung führen kann, stark gehindert. Im Labormaßstab findet das Eisensalz dagegen zahlreiche Anwendungen. Als Beispiel soll im Folgenden die Darstellung eines Acyl-Eisenkomplexes gezeigt werden (Schema 2). Die Umsetzung des Collmans-Reagenzes **[1]** mit einem Säurechlorid **2** resultiert in einer Eisen-Acyl-Verbindung **3/3'**, welche als ambidenten Nukleophil vorliegt und nach Wahl des Elektrophils im Folgenden „weiche“ oder „harte“ Reaktivität zeigt.^[8]



Schema 2: Darstellung eines Acyleisenkomplexes und seine Reaktionen als ambidenten Nukleophil.^[13]

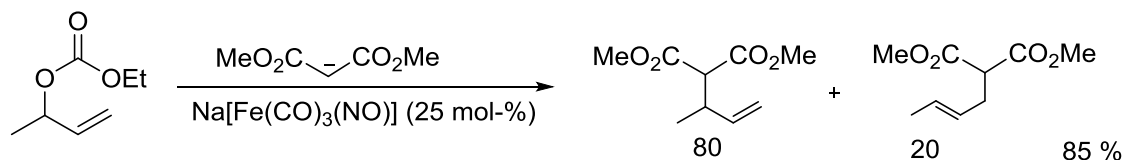
Durch eine reduktive Eliminierung an Komplex **4** wird das Keton **6** erhalten. Anhand dieses Beispiels wird die im Vergleich zu Magnesium- und Lithiumreagenzien größere Toleranz des Eisensalzes gegenüber funktionellen Gruppen, die seine Anwendung in zahlreichen Reaktionen ermöglicht, verdeutlicht.^[12] Gerade in der organischen Synthese wird das Eisensalz oftmals zur Funktionalisierung organischer Halogenverbindungen eingesetzt.^[12]

Ein weiteres wichtiges Eisencarbonylderivat ist das „Hieber-Anion“ $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$ **8**, welches isoelektronisch zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ ist. Das Hieber-Anion kann gezielt aus Eisenpentacarbonyl, Alkalinitrit und Alkalimethylat synthetisiert werden (Schema 3).^[14]



Schema 3: Darstellung des Hieber Anions.^[14]

Unter anderem konnte aufgezeigt werden, dass das Anion **8** selbst ein hervorragender Katalysator in vielen verschiedenen organischen Synthesen, wie zum Beispiel der allylischen Substitution und der allylischen Alkylierung, ist (Schema 4).^[8] Durch den Austausch eines CO-Liganden gegen einen NO-Liganden ist das Anion **8** auch deutlich stabiler als das Anion **1**.^[15]



Schema 4: Darstellung der Eisen-katalysierten regioselektiven salzfreien allylischen Alkylierung.^[8]

Die aus dem Hieber-Anion erhaltliche Wasserstoffverbindung $\text{H}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ konnte bei tiefen Temperaturen ($-60\text{ }^\circ\text{C}$), durch Einleiten von HCl -Gas in organische Mittel, gewonnen werden.^[14] Allerdings war diese Verbindung nicht stabil und zersetzte sich bereits bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$.^[14] Durch partiellen Ersatz von CO durch Phosphanliganden ist es *Roustan*^[16] gelungen eine analoge Verbindung in Form von $\text{H}[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{NO})]$ **9** zu stabilisieren (Abbildung 2).

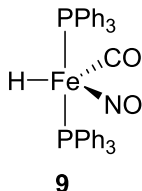
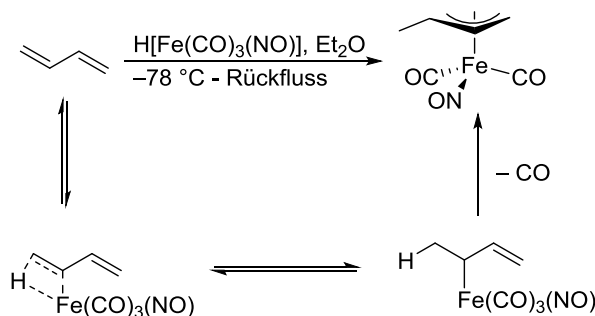


Abbildung 2: Struktur des $\text{H}[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{NO})]$ -Komplexes^[17].

Trotz der Empfindlichkeit erwies sich auch das Eisentricarbonylnitrosylhydrid als synthetisch wertvoll und kommt bei der Hydrometallierung von Butadien nach *Chaudhari*^[18] zum Einsatz.



Schema 5: Darstellung der Hydrometallierung unter Verwendung von $\text{H}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ ^[8].

1.2 Der Wandel der Liganden in Übergangsmetallkomplexen – von Phosphanen zu N-heterocyclischen Carbenen und Phospheniumionen

Schon lange sind Phosphane PR_3 ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) als Liganden in Übergangsmetallkomplexen bekannt.^[19] Vor allem in Katalysatoren für Olefinierungsreaktionen sind sie zu finden.^[20,21] Des Weiteren werden sie zur Stabilisierung von labilen Komplexen eingesetzt^[16], und durch die Möglichkeit die Reste R am Phosphordonorzentrum zu variieren, kann die Reaktivität sowie die katalytische Aktivität gesteuert werden.^[22] Im Laufe der Zeit wurden die Phosphanliganden durch eine neue Ligandenklasse, die N-heterocyclischen Carbene, ersetzt. Diese zeichnen sich nicht nur durch eine verbesserte Donorfähigkeit aus, sondern überzeugen durch hohe thermische und chemische Stabilität.^[23] In immer mehr katalytischen Prozessen, wie zum Beispiel der Suzuki- und Heck-Kupplung^[24], der Hydroformylierung^[25] und der Olefinmetathese^[26] kommen die N-heterocyclischen Carbene zum Einsatz.

Die N-heterocyclischen Phospheniumionen können als "Brücke" zwischen beiden Ligandenklassen gesehen werden. Sie weisen eine elektronisch ähnliche Situation wie Aminocarbene auf, verfügen aber auch über P-Donor-Eigenschaften. Die positive Ladung verspricht erhöhte Akzeptoreigenschaft. Dies führt dazu, dass Phospheniumionen als interessante Liganden anzusehen sind und demzufolge seit längerem in Bezug auf ihre Koordinationseigenschaften untersucht werden.

Die ersten Phospheniumionen wurden in den 1960er Jahren zunächst in Massenspektren nachgewiesen.^[27] Ihnen folgten die stabilen Diaminophospheniumionen **10** und **11**, welche von *Flemming et al.*^[28] und *Maryanoff et al.*^[29] im Jahr 1972 aus Diaminohalogenphosphanen durch Halogenidabstraktion mit Lewis-Säuren gezielt dargestellt und isoliert werden konnten. Im Jahr 1976 folgte dann das acyclische Kation **12** von *Parry*.^[30] (Abbildung 3)

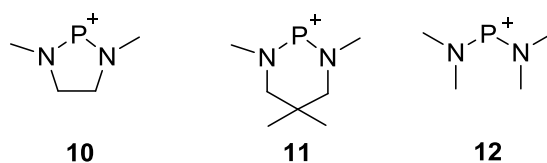
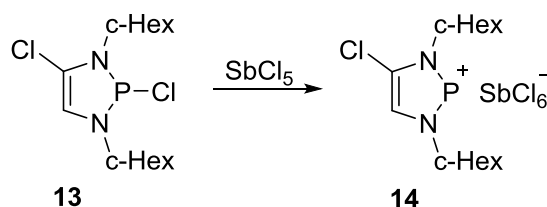


Abbildung 3: Erste isolierbare Vertreter von Phospheniumkationen.^[27–29]

1988 wurde von *Pudovik et al.*^[31] ein cyclisches stabiles 1,3,2-Diazaphospholenium-Kation **14** dargestellt. Dies gelang ebenfalls durch Lewis-Säure induzierte Halogenid-Abstraktion aus einem 2-Halogeno-1,3,2-Diazaphospholen **13** (Schema 6).^[32]



Schema 6: Darstellung des 1,3,2-Diazaphospholenium-Kations nach *Pudovik et al.*^[31]

Der Zugang zu den Kationen **16** und **17** (Abbildung 4) erfolgte ebenfalls durch Heterolyse der P-Cl-Bindung unter Zugabe von GaCl_3 .^[33] Diese Kationen unterscheiden sich von **14** darin, dass sie keinen zusätzlichen Chlorsubstituenten in 4-Position haben, welcher zu einer Destabilisierung des Phospheniumions führt.^[34]

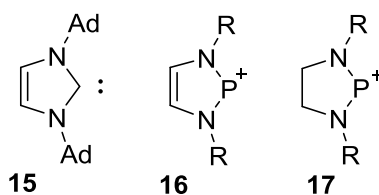


Abbildung 4: Arduengo Carben **15** mit Diazaphospholeniumionen **16** und Diazaphospholidiniumionen **17** im Vergleich.^[32,35]

Abbildung 4 verdeutlicht die auf der Analogie der Molekülstrukturen beruhende formale Verwandtschaft des Arduengo-Carbens **15** und des Phospheniumions **16**.

Im Folgenden werden die elektronischen Verhältnisse in den Liganden-Systemen, Aminocarbenen und Phospheniumionen, genauer beschrieben. Dazu werden die beiden einfachsten acyclischen Systeme $\text{C}(\text{NH}_2)_2$ und $[\text{P}(\text{NH}_2)_2]^+$ betrachtet. Anhand von theoretischen Berechnungen wurde aufgezeigt, dass in beiden Fällen heteroallylische 4-Elektronen-3-Zentren- π -Systeme vorliegen. Zur Stabilisierung der divalenten Zentralatome leisten die Aminosubstituenten einen erheblichen Beitrag. In Abbildung 5 wurde ein Grenzorbinale-Korrelationsdiagramm für das Phospheniumion $[\text{P}(\text{NH}_2)_2]^+$ abgebildet, welches unter anderem das Zusammenwirken von $-I$ und $+M$ -Effekten aufzeigt.^[20]

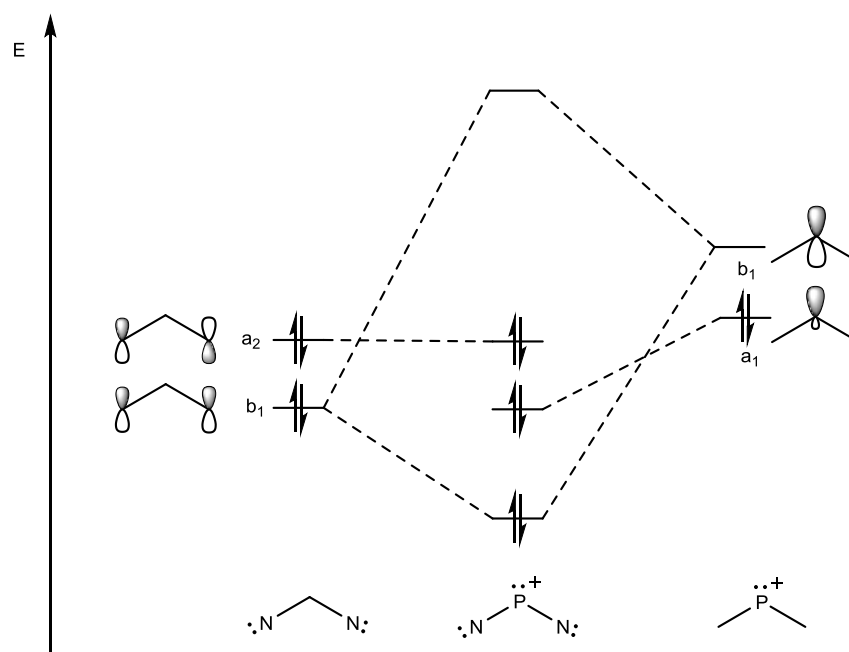


Abbildung 5: Grenzorbital-Korrelationsdiagramm eines Diaminophospheniums.

Die Stabilisierung des HOMO (a_1 -Orbital) des Phospheniumfragments ist auf den induktiven Effekt ($-I$), herbeigeführt durch die im Vergleich zu einem H-Atom elektronegativeren NH_2 -Substituenten, zurückzuführen. Dieser ist nicht unmittelbar aus dem Diagramm ersichtlich. Die Destabilisierung des LUMOs des Phospheniums (b_1 -Orbital) beruht auf der Stickstoff-Phosphor- π -Wechselwirkung. Im Falle des einfachsten Diaminophospheniumkations liegt das $a_2(\text{N})$ -Fragmentorbital energetisch über dem $a_1(\text{P})$ -Fragmentorbital.^[36] Werden allerdings zusätzliche $+I$ -Substituenten an den Stickstoffatomen eingeführt, so wird das a_1 -Fragmentorbital destabilisiert und über das a_2 -Orbital angehoben.^[36] Damit wird dieselbe Abfolge der Grenzorbitale erreicht, die auch im Diaminocarben vorliegt.^[37]

Im Falle der N-heterocyclischen Phospheniumionen liegt eine analoge Stabilisierung vor, die zusätzlich durch den Ring verstärkt wird, da dies für eine Fixierung der für die π -Wechselwirkung günstigen Konformation sorgt und die Ausbildung eines kleinen Valenzwinkels am Phosphor unterstützt.

Des Weiteren wird ersichtlich, dass durch π -Elektronen Wechselwirkungen zwischen der NPN-Einheit und der Doppelbindung wie in den N-heterocyclischen Carbenen^[38] ein cyclisch delokalisiertes 6π -Elektronensystem mit potentiell aromatischem Charakter entsteht.

Die NHPs eignen sich wie die NHCs hervorragend als Liganden in Metallkomplexen^[39], weisen allerdings inverse elektronische Eigenschaften auf.^[40] Die NHPs sind aufgrund der positiven Ladung schwächere σ -Donoren, verfügen aber dafür über hervorragende π -Akzeptoreigenschaften und werden deshalb als vorwiegend elektrophile Liganden angesehen.^[22,36,39,41–45] Diese Bindungssituation ist prinzipiell ähnlich wie in den Fischer Carbenen.^[36,39,45] Allerdings ist dort die σ -Hinbindung zum Metall und die π -Rückbindung vom Metall zum Liganden ähnlich stark.

1.3 Komplexe mit N-heterocyclischen Phospheniumliganden

Alle bekannten NHP-Komplexe können grundsätzlich in zwei unterschiedliche Typen eingeteilt werden, die sich maßgeblich in den Metall-Ligand-Bindungssituationen unterscheiden. Im einen Fall ist eine planare Umgebung am Phosphoratom sowie ein kurzer Metall-Phosphor-Abstand vorzufinden.^[39,46] Dieser wird durch Hybridisierungseffekte (hoher σ -Beitrag zum Phosphor lone-pair), aber auch durch π -Bindungsanteile verursacht. Reagiert dieser NHP-Ligand mit einem elektronenarmen Metallfragment, bildet sich eine schwächere σ -Bindung und eine stärkere π -Rückbindung aus und die P-M-Bindung weist dementsprechend einen ausgeprägten Doppelbindungscharakter auf. Hierbei handelt es sich um einen Phospheniumkomplex. Es erfolgt also eine analoge Überlagerung von Ligand-Metall- σ -Bindung und Metall-Ligand- π -Bindung wie in Fischer-Carbenkomplexen.^[39,43,46,47] Im anderen Fall der Metall-Ligand-Bindungssituation liegt eine pyramidale Koordination am Phosphor vor sowie ein längerer Bindungsabstand. Bei sehr elektronenreichen und schwachen Lewis-aciden Metallzentren kann das Phosphenium auch als Elektrophil(Z-type-Ligand)^[48] agieren. Durch eine Wechselwirkung des besetzten Metallorbitals mit einem unbesetzten Orbital des Phosphors wird eine dative Metall-Phosphor-Bindung gebildet.^[39,46] Alternativ wurde die Wechselwirkung im Sinne einer kovalenten Bindung zwischen einem anionischen Phosphidoligand, mit „non-innocent“ Verhalten, (X-type-Ligand)^[48] und einem Metall in einer höheren Oxidationsstufe M^{2+} beschrieben.

Die Tatsache, dass keine eindeutige Festlegung der Oxidationsstufen von Metall und Ligand möglich ist, zeigen die Parallelen zu Nitrosyl-Metallkomplexen (Abbildung 6).^[46] Ebenfalls können

bei "klassischen" Komplexen mit planarem Phosphor und kurzem Phosphor-Metall-Abstand die Oxidationsstufen nicht genau zugeordnet werden. Diese Komplexe können entweder als Phospheniumkomplexe mit R_2P^+ σ -Donor/ π -Akzeptor-Liganden oder als Phosphidokomplexe mit R_2P^- σ -Donor/ π -Donor-Liganden und hoher Metalloxidationsstufe beschrieben werden.^[39]

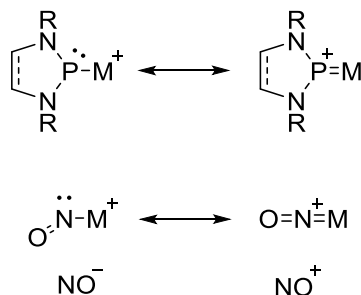
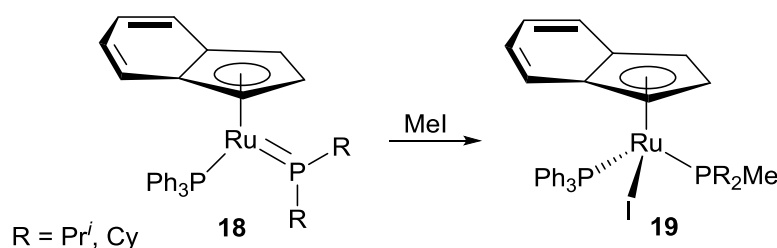


Abbildung 6: NO^- /Phosphidokomplex und NO^+ /Phospheniumkomplex.^[46]

Ein Vorteil der NHP-Liganden gegenüber den NO-Liganden ist die sterische Modifizierbarkeit durch Variation der Reste.^[46]

Die bisher hergestellten Phosphenium-Metallkomplexe können formal in neutrale und kationische Vertreter eingeteilt werden.

Die neutralen Komplexe können anhand ihrer strukturellen Unterschiede in planare Phosphidokomplexe oder Phospheniumkomplexe eingeteilt werden. Eine Möglichkeit den „planaren Phosphido“ Charakter von dem eines „Phosphenium“ Charakters zu unterscheiden ist die Umsetzung mit einem HX- oder RX-Reagenz. Im Falle des Phospheniums entsteht aufgrund der Elektrophilie eine neue P-X-Bindung, im anderen Fall eine P-H- oder P-R-Bindung. Das Phosphoratom in planaren Phosphidokomplexen weist einen nukleophilen Charakter auf. Bei der Umsetzung mit kationischen Elektrophilen entsteht ein neuer sp^3 -hybridisierter Phosphanligand (Schema 7).^[39]



Schema 7: Umsetzung eines planaren Phosphidokomplexes **18** mit kationischen Elektrophilen.^[39]

Im Folgenden werden ausschließlich neutrale Komplexe mit Phosphenium-Charakter betrachtet. Diese werden meist mit elektronenreichen Metallen gebildet und besitzen eine starke Bindung mit hohem Doppelbindungsanteil zwischen dem Phospheniumliganden und dem Metall.^[39] Einen wichtigen stabilisierenden Effekt liefert die Elektrostatik. Liegt ein Ligandkation und ein Metallanion vor, so entsteht ein großer stabilisierender Beitrag. Von *Parry et al.*^[49] wurde im Jahre 1978 ein Übergangsmetallkomplex $[(\text{CO})_4\text{Fe}\{\text{P}(\text{NR}_2)_2\}][\text{PF}_6]$ vorgestellt, der solch einen kationischen Phospheniumliganden enthält. Weitere prominente Beispiele dieser Stoffklasse konnten unter anderem durch die Arbeitsgruppen von *Hutchins und Paine*^[50], *Cowley*^[51], *Malisch*^[52] und durch *Gudat et al.*^[53] isoliert und belegt werden. *Hutchins und Paine*^[50] stellten mit dem Molybdänkomplex **20** einen Vertreter der gesättigten N-heterocyclischen Phospheniumkomplexe vor. *Malisch et al.*^[52] führten mit **21** einen acyclischen neutralen Phospheniumkomplex ein (Abbildung 7).

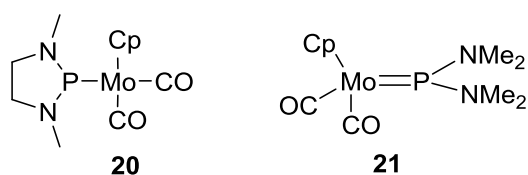
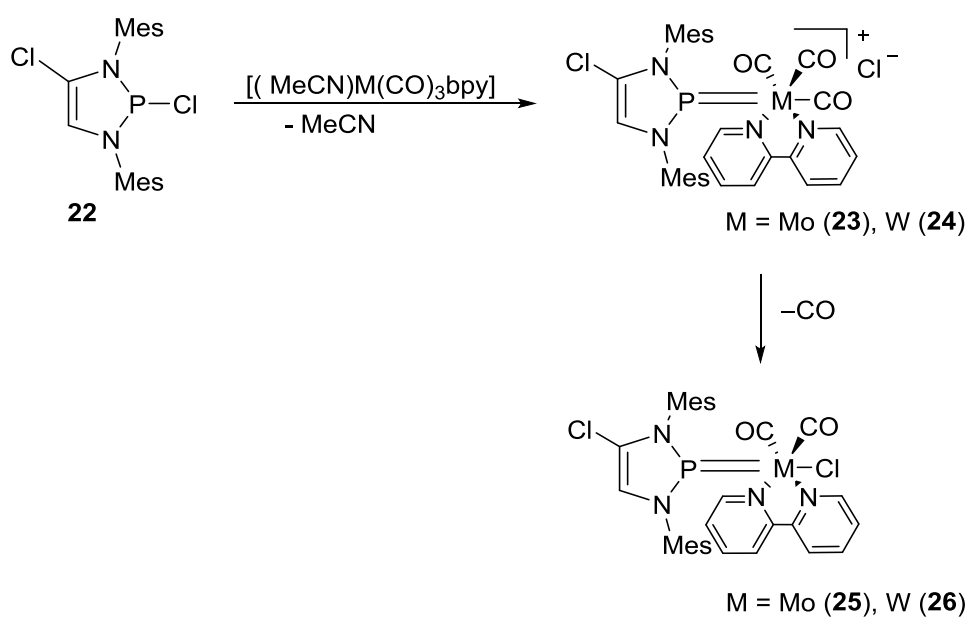


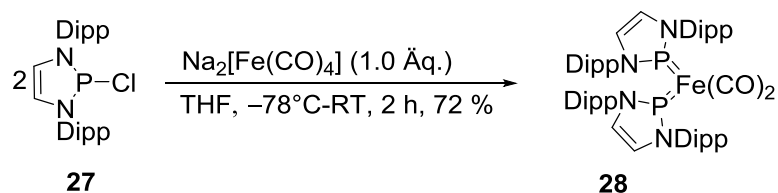
Abbildung 7: Neutrale Phospheniumkomplexe von *Hutchins und Paine*^[50] und *Malisch et al.*^[52].

Unter Verwendung der Metalle Molybdän und Wolfram gelang es der Gruppe von *Gudat*^[53] durch Metallinsertion in die P-Cl-Bindung des Komplexes **22** die neutralen Phospheniumkomplexe **25** und **26** darzustellen. Als Vorstufe wurden dabei die jeweiligen kationischen Übergangsmetallkomplexe **23** und **24** durchlaufen, welche dann unter Substitution weiter zu **25** bzw. **26** umgesetzt wurden (Schema 8).^[53]



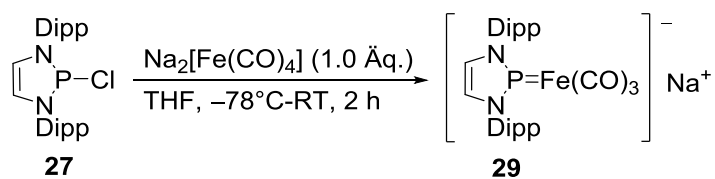
Schema 8: Reaktion des Chloro-1,3,2-Diazaphospholens zum Komplex **25/26**.^[53]

In früheren eigenen Arbeiten^[54] ist es gelungen auch einen neutralen Bisphosphenium-Eisenkomplex **28** darzustellen. Die Synthese erfolgte ausgehend von 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholen **27** durch Zugabe von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (Schema 9).^[54]



Schema 9: Reaktion des 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholens **27** zu Komplex **28**.

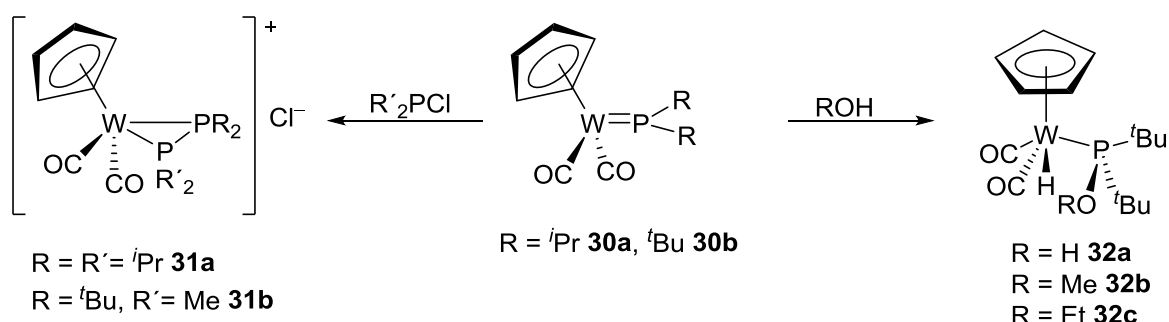
Diese Reaktion verlief über einen anionischen Monophospheniumkomplex, der ebenfalls durch die Umsetzung äquimolarer Mengen an 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholen **27** mit $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ gezielt dargestellt werden konnte (Schema 10).



Schema 10: Darstellung des anionischen Komplexes $\text{Na}[\mathbf{29}]$.

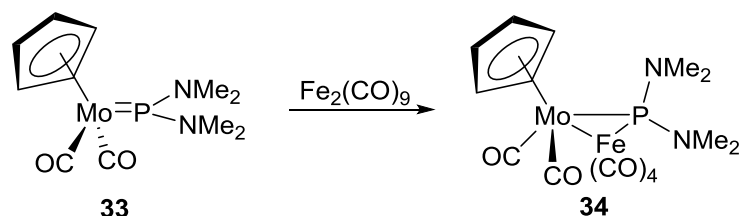
Mit **29** wurde erstmals ein Vertreter eines anionischen Phospheniumkomplexes nachgewiesen. Die vollständige Charakterisierung sowie die Untersuchung seiner Reaktivität werden im Laufe dieser Arbeit vorgestellt.

Hinsichtlich ihrer chemischen Reaktivität zeichnen sich neutrale Phospheniumkomplexe in einigen Fällen durch ihre große Bereitschaft, Additionsreaktionen an der Metall-Phosphor-Doppelbindung einzugehen, aus. Beispiele dazu lieferte die Gruppe um *Malisch*.^[55]



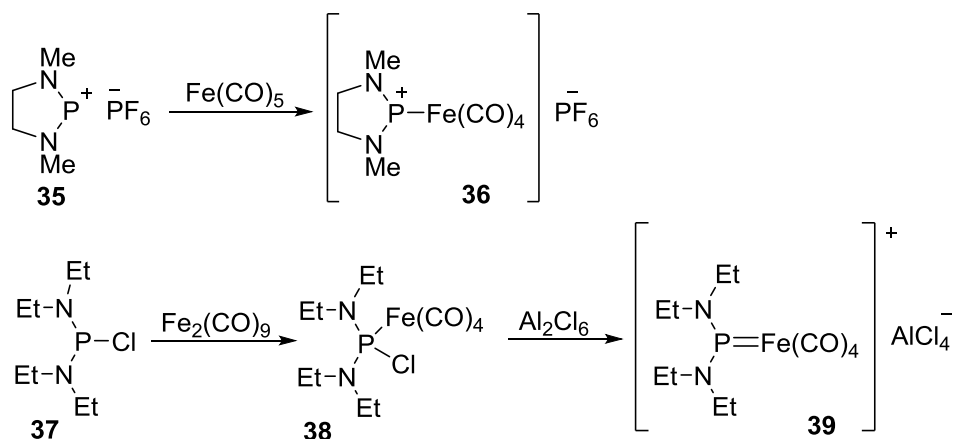
Schema 11: Additionsreaktionen an einer Wolfram-Phosphor-Doppelbindung in einem Phospheniumkomplex.^[55]

Ebenfalls war eine Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ möglich, wobei sich ein $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment an Komplex **33** addierte (Schema 12).^[52]



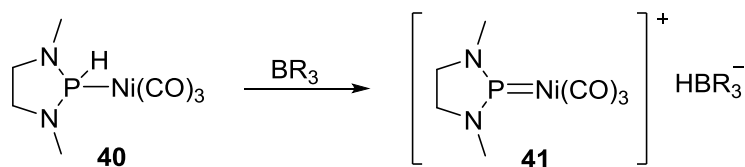
Schema 12: Reaktion an einer Molybdän-Phosphor-Doppelbindung in einem Phospheniumkomplex.^[52]

Vertreter kationischer Phospheniumkomplexe wurden erstmals von den Gruppen um *Montemayor*^[49] und *Cowley*^[51] vorgestellt. So ließen sich die Komplexe **36** und **39** durch Reaktion des Phospheniumkations **35** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder über eine Halogenidabstraktion aus den Halogenphosphankomplexen **37** und **38** darstellen (Schema 13).



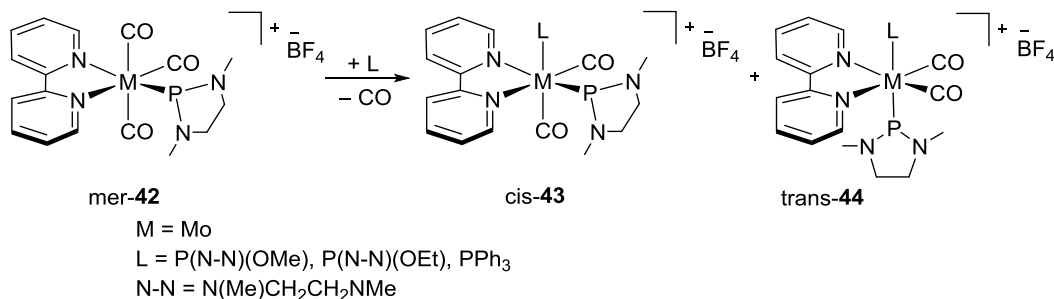
Schema 13: Halogenidabstraktion zu Komplex **36** nach Montemayor^[49] und zu Komplex **39** nach Cowley^[51].

Eine weitere Möglichkeit einen kationischen Phospheniumkomplex zu generieren wurde von Parry *et al.*^[56,57] beschrieben. Hierbei wurde ein Hydridion, mit BR_3 als H-Akzeptor, aus dem Phosphankomplex **40** abstrahiert (Schema 14).



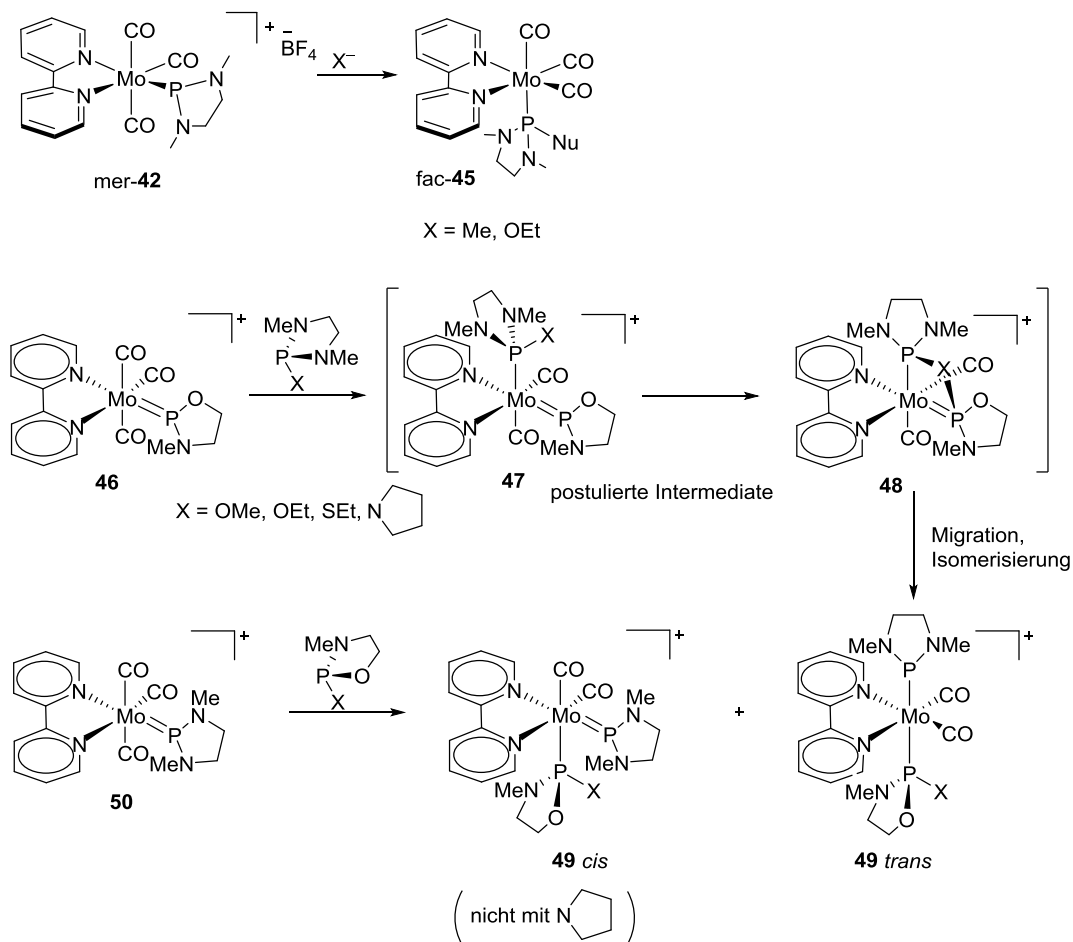
Schema 14: Hydrid-Abstraktion nach Parry^[56].

Hinsichtlich ihrer chemischen Reaktivität zeichnen sich kationische Phospheniumkomplexe durch eine Vielzahl von Ligandenaustauschreaktionen aus.^[43,44] Wie die Gruppe um Nakazawa^[58] zeigte, war es möglich, einen CO-Liganden gegen eine trivalente Phosphorverbindung auszutauschen. Als Triebkraft dieser Reaktion dient der Austausch von CO gegen einen Liganden mit geringerem π -Akzeptor-Charakter (Schema 15).



Schema 15: Ligandenaustausch an einem kationischen Phospheniumkomplex.^[58]

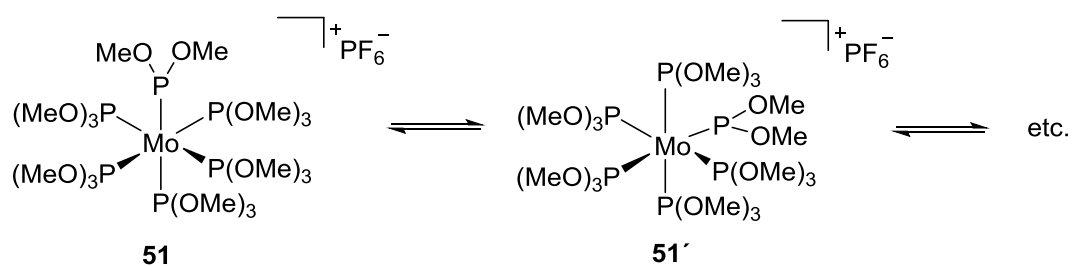
Bedingt durch den elektrophilen Charakter des Phosphoratoms in kationischen Phospheniumkomplexen können intermolekulare Angriffe durch ein anionisches Nukleophil am Phosphenium-Phosphoratom stattfinden.^[43,44] Der kationische Phospheniumkomplex mer-**42** wird in einen neutralen Phosphankomplex fac-**45** umgewandelt (Schema 16).^[39]



Schema 16: Nukleophiler Angriff mit einem anionischen und mit einem neutralen Nukleophil an einem kationischen Phospheniumkomplex.^[39]

Es können aber auch Substitutionen durch ein neutrales Nukleophil (L-type-Ligand) am Phosphoratom stattfinden.^{[29,39,44,59][43]} Die Substitution eines zusätzlichen Liganden führt zu einer geometrischen Isomerisierung des Komplexes (Schema 16).

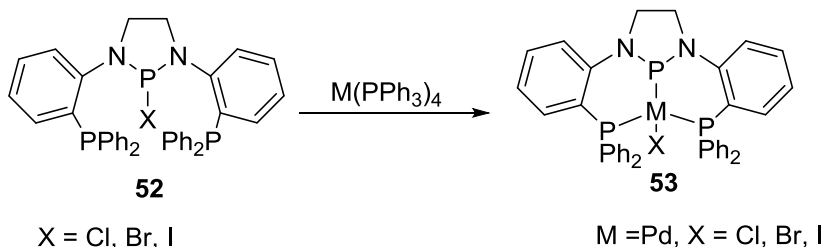
Es ist aber auch möglich, dass eine Migration in einem kationischen Phospheniumkomplex stattfindet, in welcher der Phosphenium-Phosphor mit einbezogen wird. Diese Migrationen laufen als intramolekulare Reaktionen ab (Schema 17).^[44]



Schema 17: Migration-Reaktion unter Einbeziehung des Phosphenium-Phosphors.^[44]

Wie sich durch die vorangegangenen Beispiele zeigt, sind heute sowohl neutrale ($[(\text{NHP})\text{M}(\text{L})_n\text{X}]$) als auch kationische Phospheniumkomplexe ($[(\text{NHP})\text{M}(\text{L})_n]^+$) in großer Zahl bekannt.^[22,36,39,43,45,46,48,52,53,55,58,60–63]

Während die meisten Komplexe "Carbenkomplex-analoge" Strukturen (kurze M-P-Bindung, planarer P) aufweisen, finden sich Beispiele für pyramidale Koordinationen vor allem bei neutralen Komplexen. Leichte Pyramidalisierung und längere M-P-Bindungen als üblich wurden aber auch bei einigen N-heterocyclischen Phosphenium-Metall(0)-Komplexen mit elektronenreichen Co-Liganden nachgewiesen (Schema 18).^[39,46,64]



Schema 18: N-heterocyclische Phospheniumkomplexe.^[46]

Neuere Arbeiten von *Thomas et al.*^[65] zeigten aber, dass die Pyramidalisierung hier im Wesentlichen durch die starre Geometrie des Pincer-Liganden zu erklären ist.

Neben den vorgestellten Einkernkomplexen sind auch Zweikernkomplexe mit μ_2 -verbrückenden Phospheniumliganden bekannt.^[39] Hier bindet jeweils ein Phospheniumligand mit zwei Metallatomen und diese wiederum mit zwei Phospheniumliganden (Abbildung 8).

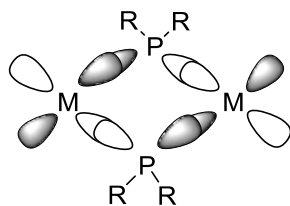


Abbildung 8: Vereinfachtes Bindungsschema eines verbrückenden Phospheniumliganden.^[39]

Solche Komplexe wurden unter anderem von den Gruppen um *Paine*^[66] und *Gudat*^[62] vorgestellt (Abbildung 9).

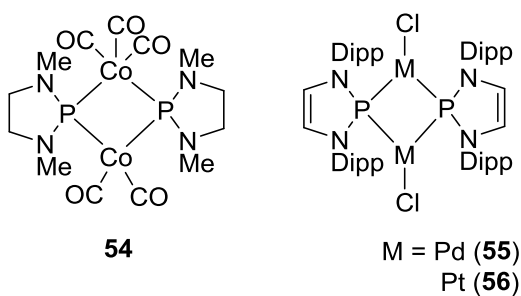


Abbildung 9: Zweikernkomplexe mit verbrückenden Phospheniumliganden **54**^[66] und **55/56**^[62].

In Anbetracht der großen Anzahl an neutralen und kationischen Phospheniumkomplexen und derer vielfältiger chemischen Reaktivität wäre es nun interessant zu untersuchen, wie sich diese im Falle eines anionischen Phospheniumkomplexes $[(NHP)M(L)_n]^-$ verhalten wird.

2 Zielsetzung

Wie bereits einleitend dargelegt, konnte in vorhergehenden eigenen Arbeiten^[54] erstmals ein anionischer Eisenkomplex Na[**29**] NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Bislang gelang aber weder eine vollständige Charakterisierung der Verbindung noch konnten Untersuchungen zu deren Reaktionsvermögen und Folgechemie durchgeführt werden.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich schwerpunktmäßig mit der Charakterisierung des anionischen Eisenkomplexes Na[**29**]. Auf diesen Ergebnissen aufbauend, soll die Folgechemie untersucht werden. Von großem Interesse sind hier die Umsetzungen von Na[**29**] mit organischen Verbindungen - wie Essigsäure und organischen Halogenverbindungen - oder anorganischen Elektrophilen - wie Halogensilanen und -stannanen - oder Übergangsmetallionen in Komplexen. Hierbei steht die Aufklärung eines elektrophilen Angriffs am Metallzentrum oder am Liganden im Vordergrund.

Die Deprotonierung des entsprechenden Hydridoferrats könnte prinzipiell eine alternative Synthese zur bestehenden des anionischen Eisenkomplexes Na[**29**] darstellen. In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob die Möglichkeit besteht, den Eisenhydridkomplex auf unabhängigem Weg zu synthetisieren und anschließend zu deprotonieren, um diese alternative Syntheseroute zu nutzen.

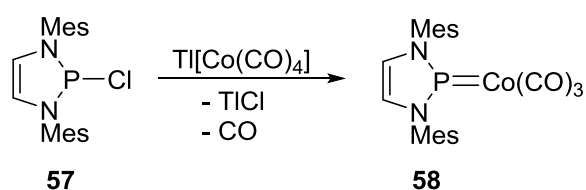
In einem weiteren Teil dieser Arbeit soll der in Kapitel 1.3 bereits vorgestellte Bisphospheniumkomplex **28** im Hinblick auf sein Reaktionsvermögen gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen untersucht werden, um so chemische Hinweise auf die Ladungsverteilung und mögliche Amphiphilie der Phospheniumliganden in Komplex **28** zu erhalten.

Abschließend sollen Untersuchungen strukturell verwandter neutraler und anionischer Eisencarbonylkomplexe mit gesättigten NHP-Liganden durchgeführt und deren Reaktivität analysiert werden.

3 Ergebnisse zur Synthese von 1,3,2-Diazaphospholenium-Eisencarbonylkomplexen

3.1 Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von Na[29]

Neutrale Phospheniumkomplexe können, wie schon in Kapitel 1.3 beschrieben, durch Umsetzung einer elektrophilen Phosphorverbindung mit einem Metallnukleophil aufgebaut werden. 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholene eignen sich besonders gut für derartige Reaktionen. Das 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholen zeichnet sich durch eine deutliche Aufweitung der Chlor-Phosphor-Bindung aus, die sich als Folge der Hyperkonjugation der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome und der gleichzeitigen Stabilisierung der delokalisierten positiven Ladung erklären lässt.^[40,53,54,62]



Schema 19: Umsetzung eines 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholens zu einem Phospheniummetallkomplex.^[61]

Als Folge der Hyperkonjugation erhöht sich das Gewicht ionischer Grenzstrukturen bei der Bindungsbeschreibung, so dass der kationische Charakter des Phospheniumfragments und die Polarität der P-Cl-Bindung stärker ausgeprägt werden.^[40] In früheren eigenen Arbeiten wurde dieser Ansatz bereits zur Darstellung mehrerer Eisen-Phospheniumkomplexe genutzt (Abbildung 10),^[54] von denen **29** und **59** damals nur spektroskopisch charakterisiert werden konnten.

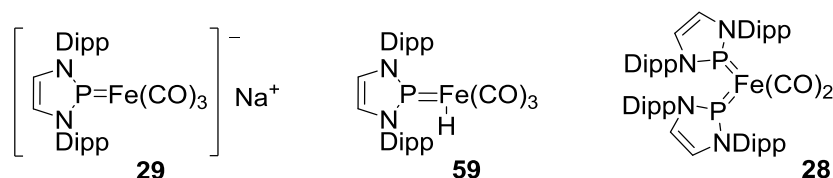
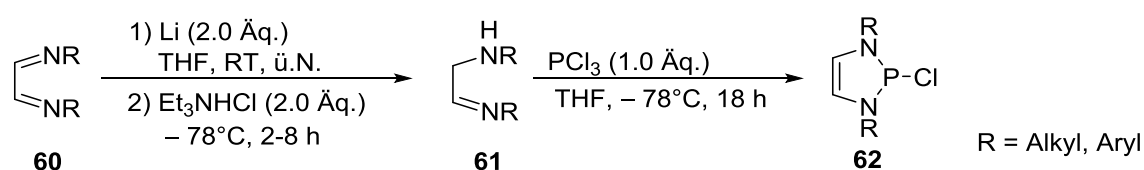


Abbildung 10: Struktur der Phosphenium-Eisenkomplexe.

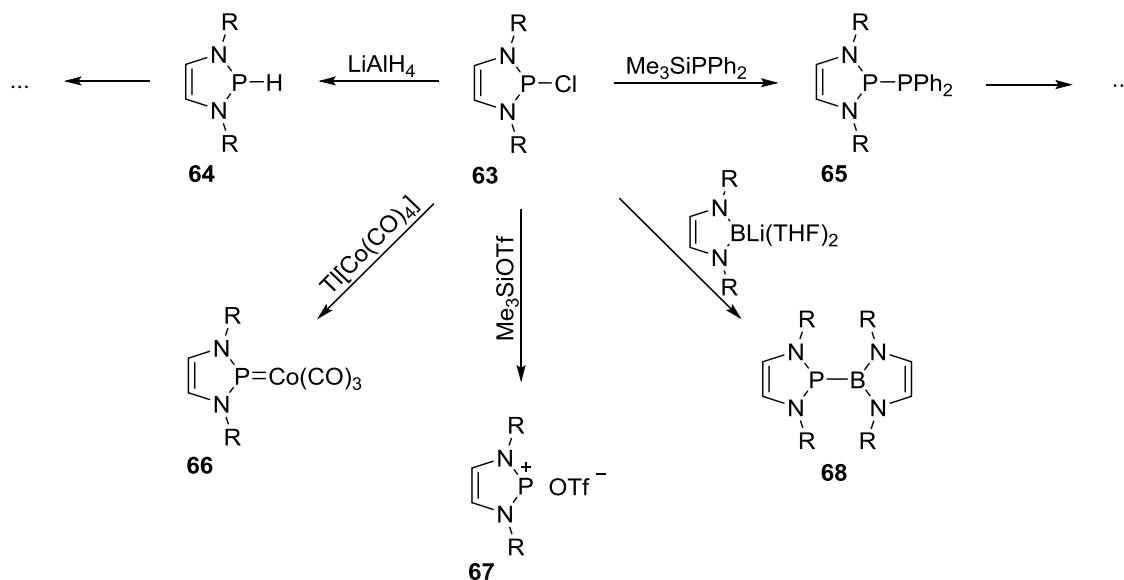
Die Synthese P-Chloro-substituierter 1,3,2-Diazaphospholene wurde erstmals 1988 von *Pudovik et al.*^[31] in Form eines 2,4-Dichloro-Diazaphospholens mit P-Cl-Bindung beschrieben. Die

Methodik wurde später von anderen Gruppen aufgenommen.^[40,67] 1996 wurde die erste Synthese eines 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholens durch *Denk et al.* vorgestellt.^[33] 2002 erreichte die Gruppe um *Gudat*^[40] eine Verbesserung der Synthese. Es handelt sich dabei um eine auf N-aryl- als auch auf N-alkyl- Derivate anwendbare Eintopfsynthese. Diese Darstellung der 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholene erfolgte über α -Aminoaldimine, welche über eine zweifache Lithiierung der 1,4-Diazabutadiene und anschließender Protonierung mit Triethylaminhydrochlorid erhalten wurden. Nach Kondensation mit Phosphortrichlorid konnten die gewünschten 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholene dargestellt werden (Schema 20).^[68]



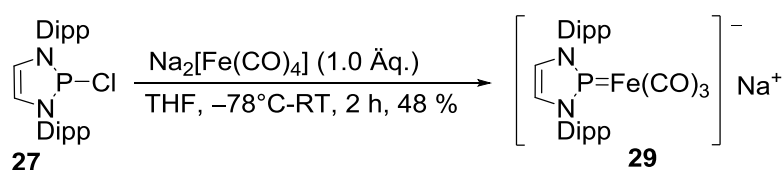
Schema 20: Darstellung des 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholens.^[68]

2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholene gewannen in den letzten Jahren an großem Interesse und etablierten sich als wertvolle Edukte in der Synthesechemie,^[69] zum Beispiel zur Darstellung N-heterocyclischer Boryl-Phosphate oder Übergangsmetallkomplexe (Schema 21).^[61,70]



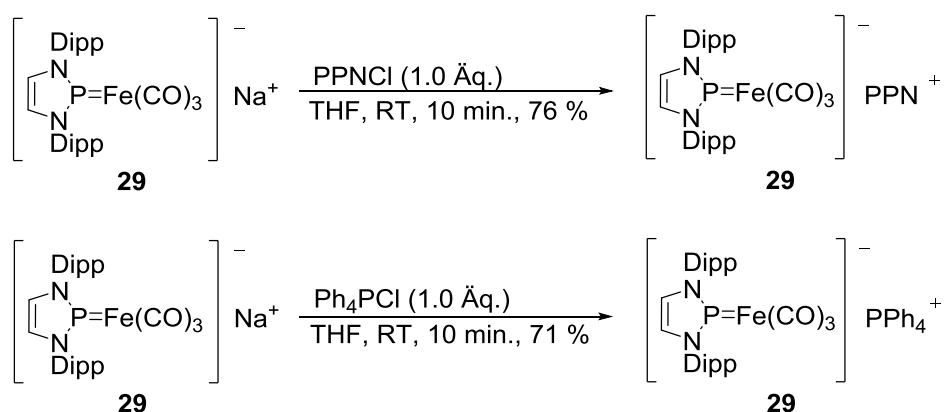
Schema 21: Ausgewählte Reaktionen mit 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholene.^[61,68,70,71]

Im Folgenden soll nun auf die Herstellung des ersten anionischen Phospheniumkomplexes Na[**29**]^[54] ausgehend von einem 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholen detaillierter eingegangen werden. Auf die Synthese von **28** mit 2 NHP-Liganden wird in Kapitel 3.2 genauer eingegangen. Bereits in früheren eigenen Arbeiten^[54] konnte Na[**29**] als Produkt der Reaktion von **27** mit Na₂[Fe(CO)₄]^[12,59] durch ³¹P-NMR Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Isolierung des Komplexes sowie die damit einhergehende vollständige Charakterisierung konnte zu diesem Zeitpunkt jedoch nicht erfolgreich durchgeführt werden. In den damaligen spektroskopischen Daten waren jeweils Spuren eines Metallhydridkomplexes nachzuweisen. Dies konnte vermieden werden, indem im Collmans-Reagenz vorhandene Reste von H[Fe(CO)₄]⁻ vor der Umsetzung mit dem 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholen durch Behandlung mit NaH entfernt wurden. Im Gegensatz zu den früheren Arbeiten konnte - so unter ansonsten gleichen Bedingungen - das gewünschte Produkt nach Abfiltrieren des entstandenen NaCl und Einengen des Filtrats als brauner luft- und wasserempfindlicher Feststoff isoliert werden (Schema 22).



Schema 22: Darstellung des Natrium-1,3,2-Diazaphospholenium-tricarbonylferrats Na[**29**].^[54]

Die eindeutige Bestätigung der Konstitution gelang mit Hilfe spektroskopischer Methoden. Das ³¹P{¹H}-NMR Signal von **29** ist mit 211.1 ppm im Vergleich zum Edukt **27** deutlich tieffeldverschoben. Ähnliche Tieffeldverschiebungen sind auch bei anderen Amino-Phospheniumkomplexen typisch.^[39,42,60] Die Anwesenheit von Carbonylliganden kann durch das charakteristische ¹³C-NMR-Signal (229 ppm, ²J_{PC} = 10.8 Hz) und das Auftreten von ν(CO)-Banden im IR-Spektrum ($\tilde{\nu} = 1912, 1834, 1767 \text{ cm}^{-1}$) (Tabelle 1) belegt werden. Da das Na-Salz **29** auch nach mehreren Versuchen nicht in kristalliner Form isoliert werden konnte, wurde ein Kationenaustausch durchgeführt. Dazu wurde Na[**29**] in THF einmal mit [PPN]Cl (PPN = Bis(triphenylphosphin)iminium) und einmal mit [Ph₄P]Cl umgesetzt (Schema 23).



Schema 23: Darstellung des PPN-1,3,2-Diazaphospholenium-tricarbonylferrats PPN[**29**] und des Tetraphenylphosphonium-1,3,2-Diazaphospholenium-tricarbonylferrats Ph₄P[**29**].

Das bei der Umsetzung entstandene Natriumchlorid wurde in beiden Fällen durch Dekantieren abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Produkte wurden als orangene Feststoffe erhalten und spektroskopisch charakterisiert.

Die ³¹P-NMR Spektren der Komplexe PPN[**29**] ($\delta = 197.6$ ppm (Anion); $\delta = 22.3$ ppm (PPN⁺)) und PPh₄[**29**] ($\delta = 197.9$ ppm (Anion); $\delta = 22.7$ (PPh₄⁺)) weisen im Vergleich zu Na[**29**] leicht hochfeldverschobene Signale auf. Auch die $\nu(\text{CO})$ -Banden der Komplexe im IR-Spektrum sind gegenüber denen von Na[**29**] rotverschoben (Tabelle 1).

Tabelle 1: Charakteristische IR-Daten ($\nu(\text{CO})$ -Schwingungen) der Komplexe Na[**29**], PPN[**29**] und PPh₄[**29**].

Verbindung	$\hat{\nu}$ [cm ⁻¹]		
Na[29]	1767	1834	1912
PPN[29]	1803	1818	1899
PPh ₄ [29]	1798	1813	1894

Als Ursache der Hochfeldverschiebung sowie der Rotverschiebung kann die unterschiedliche Tendenz zur Ionenpaarung angenommen werden. Diese Annahme sollte anhand von DFT-Rechnungen belegt werden. Diese wurden, wie auch alle anderen, die in dieser Arbeit beschrieben werden, auf B3LYP/def2-tzvp-Niveau an Modellverbindungen durchgeführt, in denen die computerchemisch schwer zu behandelnden NHP^{Dipp}-Substituenten durch

Methylgruppen ersetzt wurden. Lösungsmittelleffekte wurden mit Hilfe eines „polarizable continuum model“ (PCM) simuliert. Molekülgeometrien wurden durch Geometrieoptimierung bestimmt und Elektronenverteilungen und Ladungen für diese Konfiguration durch NBO-Populationsanalysen^[72] ermittelt.

In Tabelle 2 werden die berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen für ein isoliertes Anion $[(\text{NHP}^{\text{Me}})\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ und ein Ionenpaar (für das Kation-Fragment wurde ein kleinerer def2-svp-Basissatz verwendet) aufgeführt.

Tabelle 2: Auf PCM-b3lyp/def2-tzvp-Niveau berechnete Wellenzahlen der Verbindungen $[(\text{NHP}^{\text{Me}})\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ und $[\text{Li}(\text{OMe}_2)_3][(\text{NHP}^{\text{Me}})\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$; berechnet von Prof. Dr. D. Gudat.

Verbindung	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
$[(\text{NHP}^{\text{Me}})\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$	1813 1828 1924
Ph_4P [29]	[1798] [1813] [1894]
PPN[29]	[1803] [1818] [1899]
$[\text{Li}(\text{OMe}_2)_3][(\text{NHP}^{\text{Me}})\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ ^{a)}	1782 1853 1933
Na [29]	[1767] [1834] [1912]

a) für das Kation-Fragment wurde ein kleinerer def2-svp-Basissatz verwendet

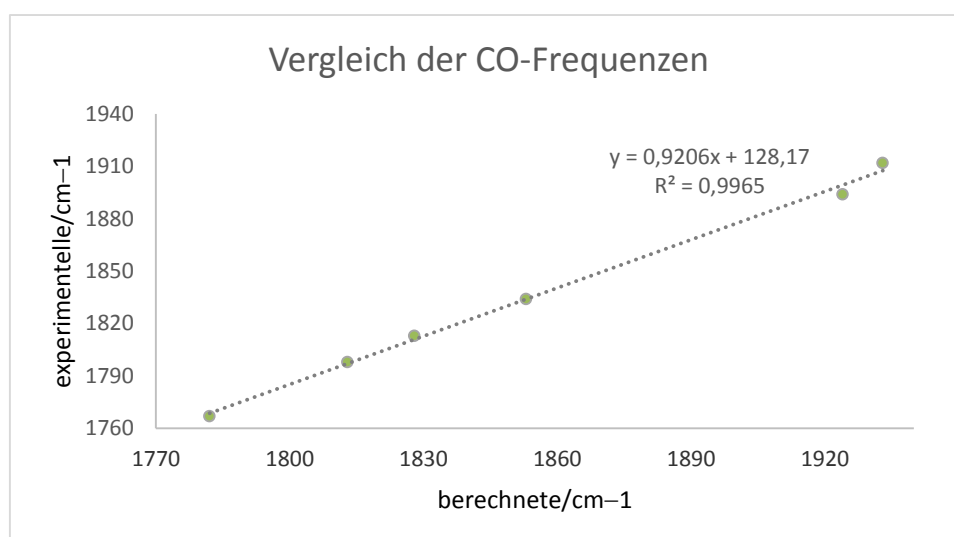


Abbildung 11: Korrelation zwischen berechneten (für die Modellverbindungen $[(\text{NHP}^{\text{Me}})\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ und $[\text{Li}(\text{OMe}_2)_3][(\text{NHP}^{\text{Me}})\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$) und experimentell bestimmten (für PPh_4 [29], Na [29]) Wellenzahlen von CO-Valenzschwingungen.

Ein Vergleich der Werte in Tabelle 2 offenbart, dass die berechneten Werte höhere Schwingungsfrequenzen aufweisen als die entsprechenden experimentellen Daten. Dies hängt damit zusammen, dass die Frequenzen in der harmonischen Näherung unter Vernachlässigung von Anharmonizitätskorrekturen berechnet wurden. Die Zuordnung erfolgte so, dass PPh₄[29] den Daten des isolierten Anions und Na[29] denen des Ionenpaars zugeordnet wurde. Mit dieser Annahme ergibt sich eine sinnvolle Korrelation und die Zuordnung einer Ionenpaarung kann die experimentell beobachteten Unterschiede in den Schwingungsfrequenzen erklären.

Werden die CO-Frequenzen von PPh₄[29] und Na[29] mit weiteren anionischen Carbonyl-Eisenkomplexen verglichen, wird die unterschiedliche Verteilung der negativen Ladung sichtbar. Die CO-Frequenzen in PPh₄[29] und Na[29] sind niedriger als in anionischen Tricarbonyl-Eisenkomplexen wie zum Beispiel [(Ge₈)Fe(CO)₃]³⁻ ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1884, 1820 \text{ cm}^{-1}$) oder [(C₈H₈)Fe(CO)₃]⁻ ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1928, 1828 \text{ cm}^{-1}$), in denen die negative Ladung hauptsächlich ligandenzentriert zu sein scheint (Abbildung 12).^[73]

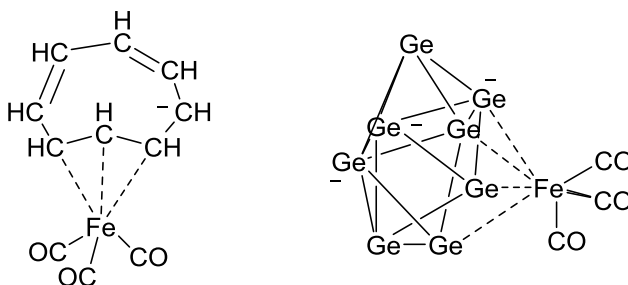


Abbildung 12: Molekülskizzen der Verbindungen [(C₈H₈)Fe(CO)₃]⁻ und [(Ge₈)Fe(CO)₃]³⁻.^[73]

Diese Annahmen werden durch die Ergebnisse der NBO-Populationsanalysen (NBO = Natural Bond Orbital)^[72] für die Elektronenverteilung und die Ladung für die Modell-Verbindungen [(NHP^{Me})Fe(CO)₃]⁻ und [Li(OMe)₂]₃[(NHP^{Me})Fe(CO)₃]⁻ bestätigt (Tabelle 3). Trotz der Vereinfachung der N-Substituenten gibt die für [(NHP^{Me})Fe(CO)₃]⁻ ermittelte Molekülstruktur die wichtigen strukturellen Eigenschaften des Anions in PPh₄[29] bzw. PPN[29] (s. u.) wieder.

Tabelle 3: Auf PCM-b3lyp/def2-tzvp-Niveau berechnete Fe-P-Abstände und aus NBO-Analysen erhaltene Atomladungen und Wiberg-Bond-Indizes.

	Fe-P [Å]	natürliche Ladung erhalten aus NBO Analysen				Wiberg Bond Indizes (WBI)			
		Fe ^{a)}	Fe(CO) ₃ ^{b)}	P ^{a)}	NHP ^{b)}	Fe-P	Fe-C		
[(NHP ^{Me})Fe(CO) ₃] ⁻	2.006	-2.41	-1.86	+1.52	+0.86	1.41	1.35	1.35	1.36
[Li(OMe) ₂] ₃ [(NHP ^{Me})Fe(CO) ₃]	2.012	-2.36	-1.79	+1.54	+0.90	1.37	1.30	1.32	1.43

^{a)} natürliche Ladung des angegebenen Atoms; ^{b)} Summe der natürlichen Ladungen von allen Atomen in diesem Fragment.

Die Ladung der koordinierten NHP-Einheit von [(NHP^{Me})Fe(CO)₃]⁻ beträgt +0.86 und ist damit geringer als im einfach oxidierten Liganden. Dies deutet daraufhin, dass das NHP eine Rolle in der Delokalisierung der negativen Ladung der Carbonyl-Ferrat-Hälfte spielt, aber seinen elektrophilen Charakter beibehält. Der große Ladungsunterschied am Eisen- (-2.41) und am Phosphoratom (+1.52) weist darauf hin, dass die Metall-Ligand-Bindung auch eine starke elektrostatische Komponente besitzt. Die Populationsanalyse zeigt, ungeachtet jeder trivialen Analogie, auf, dass das Verhalten der NHP-Hälfte in **29**/[(NHP^{Me})Fe(CO)₃]⁻ sich merklich von der Nitrosyl-Einheit in [Fe(CO)₃(NO)]^{-[15]} unterscheidet. Die berechnete Ladungsverteilung legt nahe, dass [(NHP^{Me})Fe(CO)₃]⁻ als eisenzentriertes Nukleophil aufgefasst werden kann.

Werden die Daten des freien Anions [(NHP^{Me})Fe(CO)₃]⁻ mit denen des Ionenpaares [Li(OMe)₂]₃[(NHP^{Me})Fe(CO)₃] verglichen, müssen verschiedene Aspekte genauer erwähnt werden. Wird das Gegenion berücksichtigt, so führt dies zu einer Ladungsverschiebung, die aber weniger ausgeprägt ist als beim Übergang vom freien Kation zum Komplex. Unter anderem werden durch die Berücksichtigung des Gegenions alle Wiberg Bond Indizes (sowohl in Fe-P als auch Fe-C-Bindungen) kleiner. Dies ist wohl auf eine Abnahme der Rückbindungseffekte zurückzuführen. Als Ursache dafür liegt es nahe, die Stabilisierung einer hohen Elektronendichte am Fe durch die elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem Kation anzunehmen, d. h. dass sich im isolierten Anion die Überschussladung im Molekül verteilen muss. Im Falle der Anwesenheit eines Gegenions kann die Ladung auf dem Eisen-Atom elektrostatisch stabilisiert werden und muss nicht so stark delokalisiert werden.

Mit diesen theoretischen Daten kann die Aussage getroffen werden, dass in PPh_4 [**29**] die negative Ladung stärker auf alle Liganden verteilt wird als in Na [**29**]. Die Abnahme der Schwingungsfrequenzen lässt sich somit über die Berücksichtigung des Gegenions erklären.

Eine an einem Kristall von PPh_4 [**29**] durchgeführte Einkristall-Strukturanalyse belegt, dass im kristallinen Zustand getrennte Ph_4P^+ und **29** ($[\text{NHP}^{\text{Dipp}}\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$) Ionen vorliegen. Es wurde nachgewiesen, dass zwei kristallographisch unabhängige Ionenpaare und drei THF Moleküle in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle enthalten sind. Die kristallographische Differenzierung der unterschiedlichen Lagen rührt daher, dass ein Anion zu zwei und das andere zu einem THF-Molekül benachbart ist. Die verzerrte tetraedrische Koordination am Eisenatom sowie die trigonal planare Koordination am Phosphoratom und die Bindungsabstände in den planaren NHP-Ringen des Anions sind ähnlich wie im isosteren Komplex $[(\text{NHP}^{\text{R}})\text{Co}(\text{CO})_3]^{[61]}$ ($\text{R} = \text{Mes}, t\text{Bu}$). Die Fe–P-Abstände (1.989(1) Å/1.989(2) Å) sind kürzer als in kationischen Eisenkomplexen mit Diaminophosphenium- ($\text{Fe–P } 2.018(2) - 2.15 \text{ Å}^{[74,75]}$) oder –phosphan-Liganden ($\text{Fe–P} > 2.23 \text{ Å}^{[76]}$) und weisen auf einen Doppelbindungscharakter hin. Die Fe–C-Abstände in PPh_4 [**29**] liegen mit 1.751(6) – 1.769(5) Å im erwarteten Bereich für Carbonylferrate.^[77,78]

Die für die Analyse der Metall-Ligand-Wechselwirkungen charakteristischen Strukturelemente (planare P-Koordination und kurze Fe-P-Abstände) werden auch in den quantenchemisch berechneten Molekülstrukturen der Modellverbindung $[(\text{NHP}^{\text{Me}})\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ reproduziert. Die Interpretation, dass diese Daten auf das Vorliegen carben-analoger Phospheniumkomplexe mit signifikantem Fe-P-Doppelbindungsanteil hindeuten, wird durch eine Analyse der WBIs bekräftigt. Die Werte von 1.41 für die Fe-P und 1.35 für die Fe-C-Bindungen deuten darauf hin, dass in beiden Fällen starke kovalente Bindung mit Kombination aus dativen σ - und π -Bindungswechselwirkungen vorliegen, dass aber der Mehrfachbindungscharakter und damit auch die π -Rückbindung für den Phospheniumliganden etwas stärker ist.

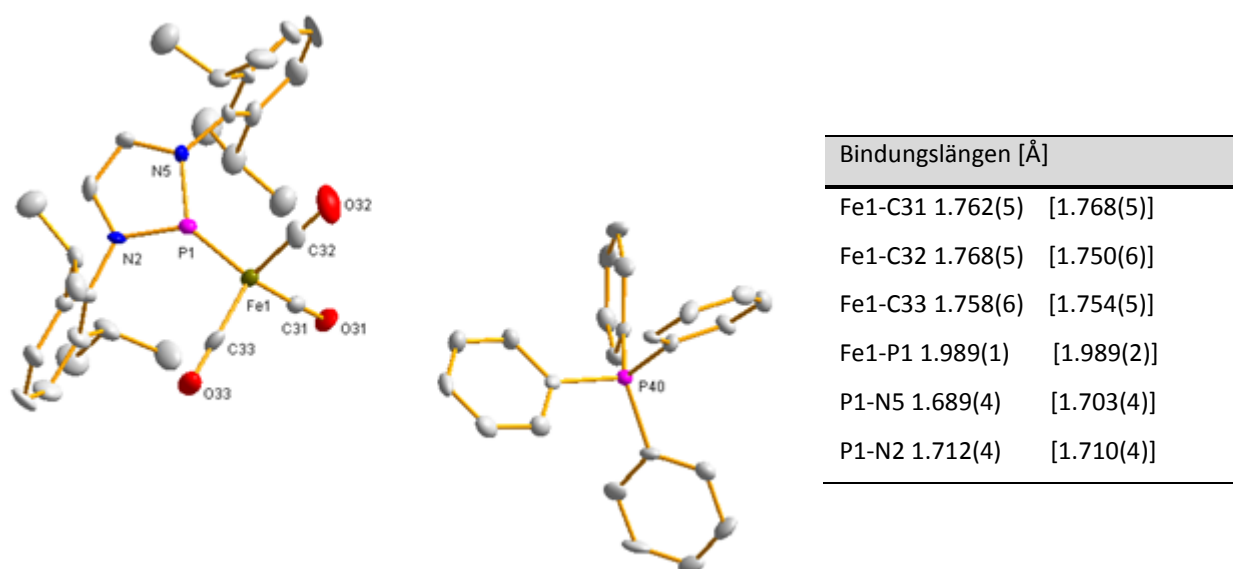


Abbildung 13: Molekülstruktur eines von zwei kristallographisch unabhängigen Ionenpaaren in kristallinem Tetraphenylphosphonium-{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarbonylferrat mit ausgewählten Bindungsabständen (In Klammern befinden sich die Daten zu der zweiten kristallographisch unabhängigen Einheit); H-Atome und THF-Moleküle wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Gemessen von *Dr. W. Frey*; gelöst und verfeinert von *Dipl.-Chem. J. Bender*.

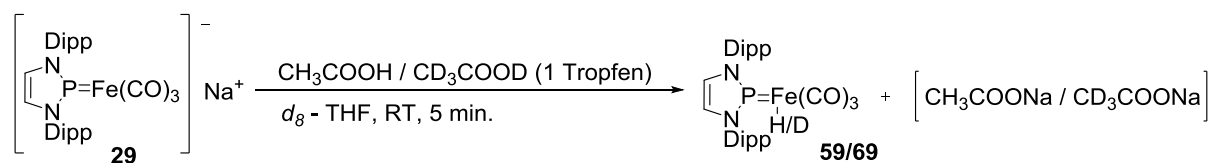
Bei einer zusammenfassenden Betrachtung geben alle experimentellen und computerchemischen Befunde ein einheitliches Bild, nach dem im Anion **29** (bzw. seinem Modelläquivalent $[(\text{NHP}^{\text{Me}})\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$) ein ambiphiler Phospheniumligand mit deutlichem σ -Donor/ π -Akzeptor Charakter, und kein Ligand vom Z-Typ, vorliegt. Die Bindungsverhältnisse weisen also große Ähnlichkeit mit denen in einem Fischer-Carben-Komplex auf.^[53,61,62] Der "non-innocent" Charakter ist wenig ausgeprägt.

3.1.1 Umsetzung von Na[29] mit Elektrophilen

3.1.1.1 Protonierung und Alkylierung von Na[29]

Die Zielsetzung dieser Untersuchung liegt darin, das mögliche ambiphile Verhalten von Na[29] nachzuweisen. Dieses äußert sich darin, dass ein Angriff eines Elektrophils sowohl am Metall als auch am Liganden stattfinden könnte. Durch die Umsetzungen mit einer Säure sowie elektrophilen Alkylierungsmitteln sollten bei einem Angriff am Metall neue Fe-H-/Fe-C- σ -Bindungen generiert werden.

Zunächst wurde Na[**29**] mit wasserfreier Essigsäure sowie mit deuterierter Essigsäure (d_4) umgesetzt (Schema 24).

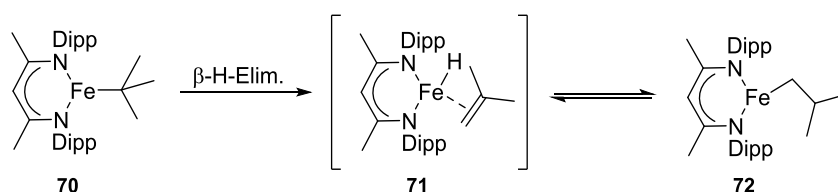


Schema 24: Darstellung des {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarbonylhydridoferrats **59** sowie deuteriertes {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarbonylferrat **69**.

Umsetzung von Na[**29**] mit wasserfreier Essigsäure bzw. mit Perdeuteroessigsäure bilden jeweils einheitliche Produkte, die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum Signale bei 224 ppm bzw. bei 228 ppm liefern. Diese spalten im ^{31}P -NMR Spektrum für das Produkt **59** in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 88 Hz und für das Produkt **69** in ein Triplett ($\delta = 228.1$, t, $^2J_{\text{PD}} = 13.5$ Hz) auf. Das Signal des koppelnden H-Atoms erscheint im ^1H -NMR Spektrum bei -8.88 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 88.1$ Hz).^[79] Die erhaltenen spektroskopischen Daten legen nahe, dass die Produkte die in Schema 24 dargestellte Konstitution eines Metallhydrids (bzw. -deuterids) haben.

Es ist bekannt, dass das Collmans-Reagenz $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und sein Analogon $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]$ mit Alkylhalogeniden oder Säuren unter Angriff des Elektrophils am Fe zu σ -Alkylverbindungen bzw. Metallhydriden reagieren, welche durch die CO-Liganden stabilisiert sind.^[12]

In Analogie zur Protonierung von Na[**29**] sollte auch die Möglichkeit einer Fe-Alkylierung bestehen. Besonders interessant wären Untersuchungen zur Reaktion mit *tert*-Butyl- und Allyl-Derivaten. Einerseits konnte nämlich *Rosenblum et al.*^[80] 1970 erstmals einen *tert*-Butyl-Eisenkomplex herstellen, andererseits zeigten *Vela et al.*^[81] 2002, dass solche Komplexe u. U. nicht stabil sind und über eine β -H-Eliminierung zu *i*-Bu-Derivaten isomerisieren können (Schema 25).



Schema 25: Reaktion eines Butyl-Eisenkomplexes^[81].

Im Jahr 1959 gelang *Smidt* und *Hafner* die Darstellung des ersten η^3 -Allyl-Metallkomplexes $[(C_3H_5)PdCl]_2$.^[82] Allylierungen sind interessant, weil sie entweder η^1 - oder η^3 -Allylkomplexe liefern können. Diese beiden Typen haben nicht nur unterschiedliche Strukturen, sondern können auch als ein- oder drei-Elektronen-Donor fungieren (Abbildung 14).^[37]

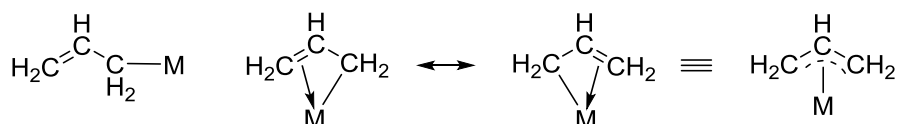


Abbildung 14: Allyl-Ligand als monohapto- und trihapto-Ligand.^[37]

η^3 -Allylliganden besitzen als Folge der Delokalisation des π -Elektronenpaares über die p_π -Orbitale aller drei C-Atome meist gleiche CC-Abstände. Die Bindung zum Metallion wird durch Überlappung der π -Molekülorbitale des Liganden mit geeigneten σ - und π -Orbitalen des Metallatoms vermittelt (Abbildung 15).^[21]

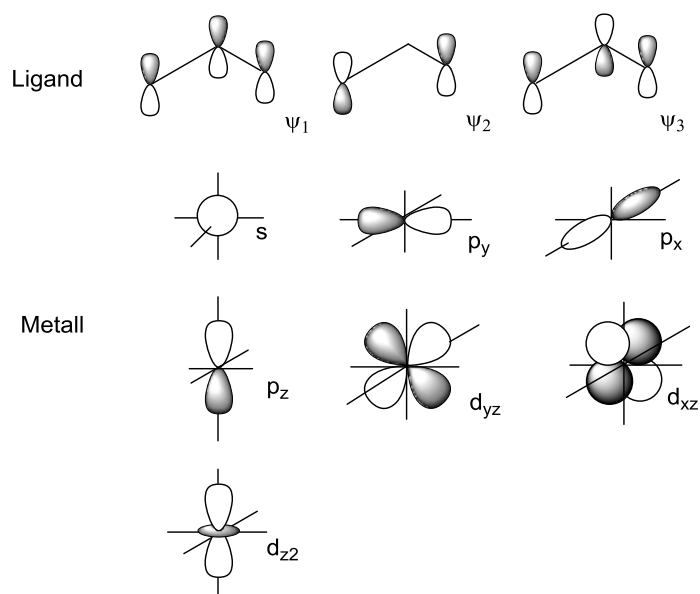
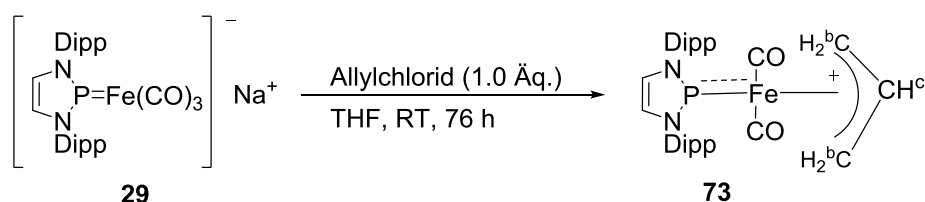


Abbildung 15: Metall-Ligand-Wechselwirkung in Allylkomplexen.^[37]

Zur Untersuchung der Reaktivität von Na[**29**] gegenüber *tert*-Butyl-Iodid wurde der Phospheniumkomplex in THF bei Raumtemperatur gelöst und mit einem leichten Überschuss *tert*-Butyliodid versetzt. Direkt nach der Zugabe verfärbte sich die Lösung von orange nach rot. Das ^{31}P -NMR Spektrum der Reaktionslösung zeigte ein Signal bei 220.8 ppm. Trotz des

einheitlichen Reaktionsverlaufs konnte das Produkt auch nach mehrfachen Versuchen nicht rein isoliert werden.

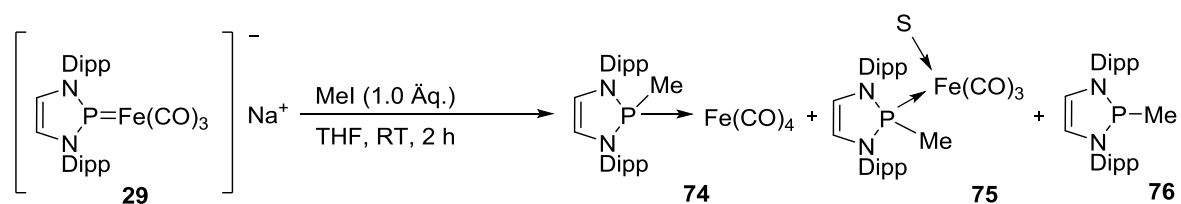
Bei Umsetzung von Na[**29**] mit einer stöchiometrischen Menge Allylchlorid verfärbte sich die Reaktionslösung ebenfalls von orange nach rot. Ein nach Beendigung der Reaktion aufgenommenes ^{31}P -NMR Spektrum zeigt ein einem Reaktionsprodukt zuzuordnendes Signal, ein Singulett mit einer Verschiebung von 213.3 ppm (THF) bzw. 211.8 ppm (C_6D_6) sowie einige nicht identifizierbare Verunreinigungen. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und das entstandene NaCl entfernt. Die Charakterisierung des neuen Produktes erfolgte mittels NMR-Spektroskopie.



Schema 26: Umsetzung von Na[**29**] mit Allylchlorid.

Das ^1H - ^{31}P -HMQC-Spektrum zeigt die erwarteten Korrelationen zu den H-Atomen im heterocyclischen Ring und in den Aryl- und Isopropylgruppen des NHP-Liganden. Daneben traten weitere Kreuzsignale zu drei Multipletts im ^1H -Spektrum auf, die sich aufgrund ihrer charakteristischen Verschiebungen und Multiplizität den H-Atomen der CH- ($\delta = 4.3$ ppm, dtt, $^3J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 5.8$ Hz) und CH_2 -Gruppen ($\delta = 2.3$ ppm, d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz; $\delta = 1.6$ ppm, dd, $^3J_{\text{HH}} = 11.2$ Hz) eines η^3 -gebundenen Allylliganden zuordnen lassen. Leider gelang es nicht die vorhandenen Verunreinigungen durch Lösungsmittelleffekte zu trennen und auch eine Kristallisation war nicht m\u00f6glich.

Da die Produkte der bisher untersuchten Reaktionen nicht rein isoliert und vollst\u00e4ndig charakterisiert werden konnten, wurde weiterhin die Umsetzung von Na[**29**] mit MeI untersucht. Die Reaktion \u00e4quimolarer Mengen beider Edukte bei Raumtemperatur verlief unter Farbumschlag von orange nach braun und lieferte eine Mischung aus drei NMR-spektroskopisch nachweisbaren Produkten, die sp\u00e4ter als **74** ($\delta^{31\text{P}} = 169.3$ ppm), **75** ($\delta^{31\text{P}} = 166.2$ ppm) und **76** ($\delta^{31\text{P}} = 109.7$ ppm) identifiziert wurden.



Schema 27: Produkte der Umsetzung von Na[**29**] mit Methyljodid (S = THF).

Im Gegensatz zum Eisenhydrid **59** und dem postulierten Allyl-Eisenkomplex **73** trat hier erstmals keine Anlagerung des Elektrophils am Metall auf. Um herauszufinden, ob die Produkte **74** - **76** durch direkte P-Methylierung oder durch Umlagerung eines Methyl-Eisenkomplexes entstanden sind, wurde die Reaktion bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ unter NMR-spektroskopischer Kontrolle wiederholt.

Anhand der ^1H - und ^{31}P -NMR Spektren wurde sofort deutlich, dass bei diesen Bedingungen zu 90 % ein bisher nicht beobachteter Komplex **75** neben geringen Mengen **76** und **74** und Spuren nicht identifizierbarer Nebenprodukte entstanden sind. Bei Temperaturen unter $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ver\u00e4nderte sich die Zusammensetzung der Reaktionsmischung nicht, allerdings war danach eine langsame und irreversible Umwandlung des Prim\u00e4rproduktes **75** in **76** und **74** zu beobachten. Durch weiteres Erw\u00e4rmen beschleunigte sich die Umwandlung und war mit Erreichen von Raumtemperatur abgeschlossen. Es konnte auch beobachtet werden, dass die anf\u00e4ngliche Produktverteilung bei Wiederholungen des Experiments variierte. In allen F\u00e4llen trat **75** als erstes Reaktionsprodukt auf, w\u00e4hrend die anf\u00e4nglichen Mengen von **76** und **74** abh\u00e4ngig von der bei der Zugabe des MeI herrschenden Temperatur und der Konzentration der Reaktanden schwankte.

Die Konstitution des Intermediates **75** konnte durch ein- und zwei-dimensionale NMR-Spektroskopie zugeordnet werden. Die Signale der Methyl-Gruppe waren im ^1H -NMR bei 2.02 ppm und im ^{13}C -NMR bei 26.7 ppm sichtbar. Sie \u00e4hneln damit den f\u00fcr **74** beobachteten Werten ($\delta\ ^1\text{H} = 1.96$ und $\delta\ ^{13}\text{C} = 29.5$) und zeigen nicht die f\u00fcr Fe-gebundene CH_3 -Gruppen^[83] typischen negativen chemischen Verschiebungen. Des Weiteren wurde die angenommene Zuordnung durch die Anwesenheit zweier unterscheidbarer anisochroner Umgebungen der ^iPr -Gruppen in den N^{Dipp} -Substituenten unterst\u00fctzt. Dies impliziert eine pyramidale oder tetraedrische Koordination am Phosphor. Eine planare Koordination wie in den Eisenkomplexen Na[**29**] Ph₄P[**29**], **59**, **77**, **28** konnte ausgeschlossen werden. Ein weiteres Indiz f\u00fcr die

konstitutionelle Zuordnung sind Kreuzsignale im ^1H -NOESY, welche das CH_3 -Signal mit dem Signal der beiden CH-Atome im Diazaphospholenring und mit dem Signal einer anisochronen ^iPr -Gruppe verbinden. Die CH_3 -Gruppe und ^iPr -Gruppe liegen auf einer und die zweite ^iPr -Gruppe, die kein NOE-Kreuzsignal zur CH_3 -Gruppe zeigt, auf der anderen Seite des Fünfrings. Basierend auf diesen Befunden wurde die Konstitution des Me-Diazaphospholen-Komplexes **75** formuliert.

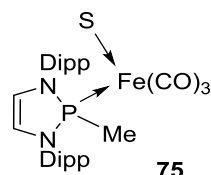
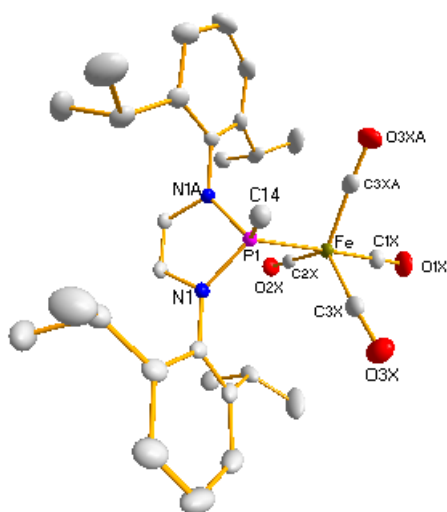


Abbildung 16: Konstitution des Phosphankomplexes **75** und Lösungsmittelmolekül oder freier Koordinationsstelle ($\text{S} = d_8\text{-THF}$).

Hierbei handelte es sich um einen neutralen Phosphankomplex **75**, dessen Eisen-Atom drei Carbonyl-Gruppen trägt und entweder eine freie Koordinationsstelle besitzt oder zusätzlich an ein Lösungsmittelmolekül gebunden ist.

Bei der Aufarbeitung der Reaktion konnten Kristalle gewonnen werden. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung ergab, dass es sich dabei um den $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplex **74** handelte.

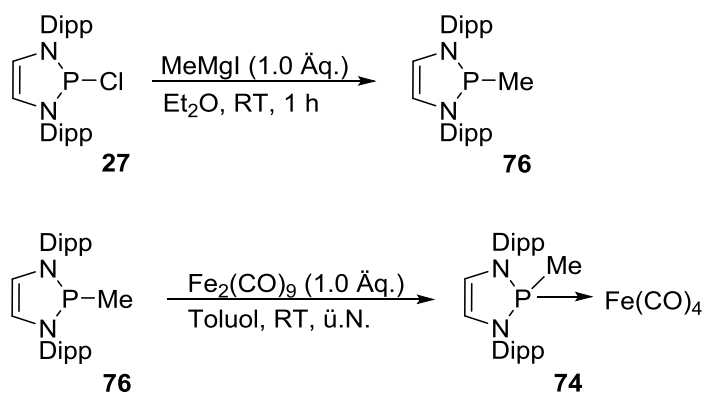


Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Fe-C1X	1.796(2)	C1X-Fe-C2X	87.5(1)
Fe-C2X	1.796(2)	C1X-Fe-C3X	92.2(1)
Fe-C3X	1.797(2)	C2X-Fe-C3XA	123.6(1)
Fe-C3XA	1.797(2)	C1X-Fe-P1	176.2(1)
Fe-P1	2.212(6)		
P1-C14	1.809(2)		

Abbildung 17: Molekülstruktur des {2-methyl-1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholene}-tetracarbonylisen Komplexes mit ausgewählten Bindungsabständen und-winkeln; H-Atome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Gemessen, gelöst und verfeinert von *Dr. W. Frey*.

Der Fe-P-Bindungsabstand ist mit 2.212(6) Å ähnlich wie in den Phosphankomplexen [(Me₂N)₃P(Fe(CO)₄)] (Fe-P 2.245(1) Å)^[84] oder [(Ph₂N)₂PH]Fe(CO)₄] (Fe-P 2.234(1) Å)^[76] und entspricht damit einer typischen Länge einer dativen Fe-P-Bindung. Der P1-C14 Abstand zum C-Atom der Methylgruppe beträgt 1.809(2) Å. Dieser Bindungsabstand entspricht den für Methylphosphankomplexe typischen Werten, wie z. B. der P-C-Abstand in dem kationischen Methyl-Phospholidin-Eisenkomplex von *Nakazawa*^[83] (1.800(8) Å). Die Fe-CO-Bindungslängen liegen mit 1.796(2) – 1.797(2) Å im erwarteten Bereich für Tetracarbonylferrate^[85].

Nachdem das Intermediat **75** sowie das bei Raumtemperatur stabile Reaktionsprodukt **74** identifiziert worden waren, musste die Konstitution der Verbindung **76** noch aufgeklärt werden. Das deutlich ins Hochfeld verschobene ³¹P-NMR Signal von **76** (δ = 109.7 ppm) im Gegensatz zu **75** (δ = 166.2 ppm) und **74** (δ = 169.3 ppm) sowie die weiteren spektroskopischen Daten lassen darauf schließen, dass es sich um ein freies Methylphosphan handelt, welches nicht an ein Eisen-Atom koordiniert ist. Dies konnte durch die unabhängige Synthese zur Darstellung des Komplexes **74** verifiziert werden. Diese verläuft über das N-Heterocyclische Methylphosphan **76**.



Schema 28: Direkte Darstellung des methylierten Phosphankomplexes **76** und anschließender Umsetzung zum methylierten Phosphan-Eisenkomplex.

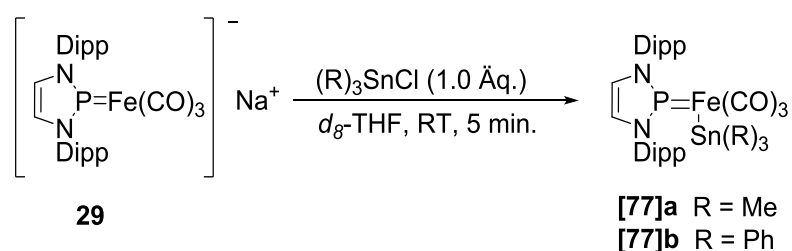
Umsetzung mit Fe₂(CO)₉ lieferte dann erwartungsgemäß den Komplex **74**. Beide Produkte wurden durch spektroskopische Untersuchungen eindeutig identifiziert. Dadurch konnte die Zuordnung der beobachteten Produkte **74** und **76** in der ursprünglichen Reaktion bestätigt werden.

Nachdem alle Produkte der Reaktionsmischung identifiziert worden waren, war es einfach den Mechanismus zu erklären. Da es keine Hinweise auf die primäre Bildung Fe-methylierter Produkte gab, wird angenommen, dass **75** das Primärprodukt ist. Die Entstehung von **74** und **76** ist davon ausgehend durch CO-Transferreaktionen zu erklären.

Mit dieser Umsetzung wurde aufgezeigt, dass ein Angriff nicht nur am nukleophilen Eisen möglich ist, wie es bei der Protonierung und den anderen Alkylierungsreagenzien der Fall war, sondern auch am Phosphor-Atom.

3.1.1.2 Reaktionen von Na[29] mit Silicium- und Zinn-Elektrophilen

Die Reaktionen von Na[29] mit Trimethylzinnchlorid und Triphenylzinnchlorid verliefen gemäß Schema 29 unter Bildung von [77]a/b.



Schema 29: Darstellung von [77]a und [77]b.

Das bei der Reaktion entstandene Salz wurde durch Dekantieren abgetrennt. Die Produkte [77]a und [77]b konnten als roter Feststoff bzw. in Form gelber Kristalle isoliert werden. Im ^{31}P -NMR Spektrum tritt für beide Verbindungen ein Singulett ($\delta = 244.8$ ppm ([77]a), $\delta = 251.2$ ppm ([77]b)) mit Sn-Satelliten auf. Die Kopplungen ([77]a: $^2J^{119/117}_{\text{SnP}} = 125/124$ Hz; [77]b: $^2J^{119/117}_{\text{SnP}} = 221/220$ Hz) waren deutlich kleiner als für $^1J_{\text{SnP}}$ -Kopplungen zu erwarten war und legten nahe, dass das Sn-Atom nicht am Phosphor, sondern am Eisen gebunden war. Wäre das Zinn nicht an das Eisen, sondern an das Phosphoratom gebunden, so würde es eine deutliche Hochfeldverschiebung geben, wie beispielsweise in $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{P}(\text{Ph})_2]\}_2$ $\delta = -28.5$ ppm $^1J^{119/117}_{\text{SnP}} = 1470/1404$ Hz, $\text{Me}_2\text{Si}(\mu\text{-}^t\text{BuN})_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{P}^t\text{Bu}_2$ $\delta = 92.8$ ppm $^1J^{119/117}_{\text{SnP}} = 1734/1657$ Hz^[86].

Die unterschiedliche Größe der $^2J_{\text{SnP}}$ -Kopplungen lässt sich vermutlich auf die unterschiedliche Gruppen-Elektronegativität der Substituenten bzw. auf die unterschiedliche Hybridisierung der Sn-gebundenen C-Atome in den SnR_3 -Gruppen zurückführen. Eine über $\text{C}(\text{sp}^2)$ gebundene

Phenyl-Gruppe ist elektronegativer als eine C(sp³) gebundene Methyl-Gruppe. Dies führt zu einer größeren Kopplung.

Die anhand der NMR-Daten postulierte Konstitution konnte für **[77]b** durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Im Kristall liegen isolierte Moleküle vor, in denen ein CO-Ligand über zwei annähernd gleich besetzte Positionen fehlgeordnet ist. Zur Verdeutlichung der Konformation und Konstitution des Moleküls zeigt Abbildung 18 lediglich eine der beiden möglichen Lagen.

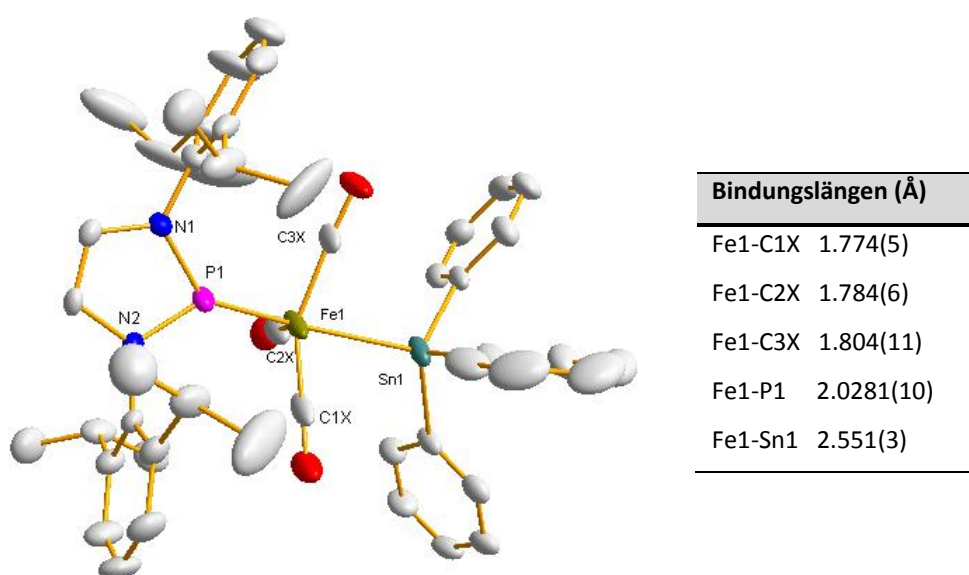
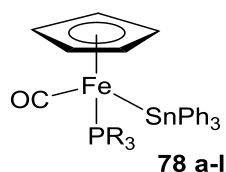


Abbildung 18: Molekülstruktur des 1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-triphenylstannyl-tricarbonylferrats mit ausgewählten Bindungsabständen. H-Atome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Gemessen von *Dr. W. Frey*; gelöst und verfeinert von *Dipl.-Chem. J. Bender*.

Die Fehlordnung verhindert eine umfassende Diskussion der Bindungslängen und Bindungswinkel. Dennoch können einige markante Abstände mit publizierten Werten anderer Zinn-Eisenkomplexe verglichen werden. Im Jahr 2014 stellte die Gruppe um *Carlton*^[87] die Stannyl-Eisenkomplexe mit PR₃-Liganden (PR₃ = PⁿBu₃, Cy₃, PMePh₂, P(CH₂Ph)₃, PPh₃, P(4-MeC₆H₄)₃, P(4-MeOC₆H₄)₃, P(4-FC₆H₄)₃, P(4-CF₃C₆H₄)₃, P(NMe₂)₃, P(OMe)₃, P(OPh)₃) vor.

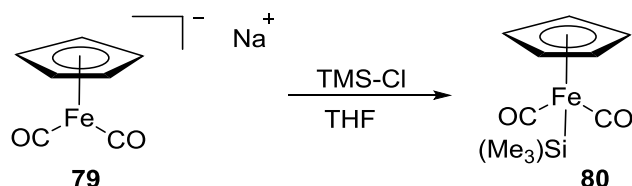


PR_3 = PnBu_3 (a), Cy_3 (b), PMePh_2 (c), $\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ (d), PPh_3 (e), $\text{P}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$ (f), $\text{P}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$ (g), $\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$ (h), $\text{P}(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ (i), $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ (j), $\text{P}(\text{OMe})_3$ (k), $\text{P}(\text{OPh})_3$ (l)

Abbildung 19: Struktur des Eisen-Stannylkomplexes **78 a-l**^[87].

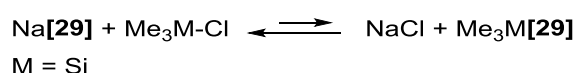
Die Fe-Sn-Bindung in den Eisen-Stannylkomplexen **78 a-l** (Abbildung 19) weist Längen zwischen 2.5236(4) und 2.5569(9) Å^[87] auf. Auch der $[\text{Fe}(\text{Cp})\{\text{Sn}(\text{Et}_3)\}(\text{Py})(\text{CO})]$ -Komplex (2.5455(13) Å) von *Nakazawa*^[88] weist einen gleichen Längenbereich auf. Der Fe-Sn-Abstand in Komplex **[77]b** liegt mit einer Länge von 2.551(3) Å in den vorgestellten Werten der Stannylkomplexe. Die Fe-C Abstände zu den CO-Liganden in **[77]b** sind mit 1.774 – 1.804 Å im erwarteten Bereich.^[77,78,89] Die Fe-P-Bindung zum planar koordinierten P-Atom ist mit 2.028(2) Å kürzer als in Phosphankomplexen, wie zum Beispiel in dem Methyl-Phosphan-Tetracarbonyl-Eisenkomplex **74** (2.212(6) Å) oder in den Komplexen $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}(\text{Fe}(\text{CO})_4)]$ (Fe-P 2.245(1) Å)^[84] und $[(\text{Ph}_2\text{N})_2\text{PH}]\text{Fe}(\text{CO})_4$ (Fe-P 2.234(1) Å)^[76]. Eine ähnliche kurze Bindung ist im kationischen Komplex $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{SiMe}_3)\text{Fe}\{\text{PNN}\}]\text{PPh}_4$ (2.018(2) Å) von *Nakazawa*^[75] zu finden und weist auf einen deutlichen Doppelbindungscharakter hin. Demzufolge liegt auch der NHP-Ligand in **[77]b** als „Carben-analoger“-σ-Donor/π-Akzeptorligand und nicht als Z-type-Ligand vor.

Im Gegensatz zu den Stannanen ging $\text{Na}[\mathbf{29}]$ weder mit R_3SiCl (R = Ph, Me) noch mit dem stärker elektrophilen Me_3SiOTf eine Reaktion ein. Die fehlende Reaktivität von $\text{Na}[\mathbf{29}]$ erscheint verwunderlich, da Metathesen von Fe-Carbonylaten mit elektrophilen Halogensilanen^[90] (Schema 30) wie auch analoge Reaktionen von Mo- und W-Komplexen^[91] gut bekannt sind.



Schema 30: Darstellung einer Eisen-Silicium-Bindung durch Salzeliminierung.^[90]

Mögliche Erklärungen wären zu geringe Nukleophilie von Na[29], sterische Hinderung oder die geringere Stabilität von Sn-Cl-Bindungen (Dissoziationsenergie 323 kJ/mol^[37,92]) gegenüber Si-Cl-Bindungen (Dissoziationsenergie 381 kJ/mol)^[37]. Durch die höhere Stabilität der Si-Cl-Bindung wird das Gleichgewicht in der Reaktion in Schema 31 stärker nach links verschoben, als für M = Sn (wobei allerdings damit zu rechnen ist, dass dieser Effekt zumindest partiell durch die Bildung einer ebenfalls stärkeren Fe-M-Bindung kompensiert wird).^[93]



Schema 31: Darstellung des Gleichgewichts in der Umsetzung von Na[29] und Me₃M-Cl (M = Si).

3.1.1.3 Reaktionen von Na[29] mit Übergangsmetall-Elektrophilen

Die Ausweitung der Reaktionsstudien auf Umsetzungen von Na[29] mit Übergangsmetall-Elektrophilen ist insofern interessant, da bestimmte Übergangsmetalle sowohl eine hohe Affinität zu Phosphorliganden^[94] haben als auch eine Tendenz zur Bildung polarer Metall-Metall-Bindungen zeigen^[95] und somit möglicherweise weitere Beispiele für ein ambidenten Verhalten, wie es sich in der unterschiedlichen Reaktivität von Na[29] gegenüber H⁺ und Me⁺ offenbarte, gefunden werden können.

Im Speziellen sollten Umsetzungen mit Ag- und Au-Komplexen untersucht werden, da Silber und Gold in der Lage sind kleine Koordinationszahlen^[37] auszubilden und sterische Wechselwirkungen so minimiert werden.

In Analogie zu literaturbekannten Reaktionen^[96] wurde nach *Halim et al.*^[97] synthetisiertes Ph₃PAgCl zu einer Lösung von Na[29] in THF bei Raumtemperatur zugegeben. Nach 15 Min hatte sich ein dunkelgrauer Niederschlag gebildet. Das ³¹P-NMR Spektrum zeigte, dass das Eduktsignal verschwunden war und somit vollständiger Umsatz erzielt wurde. Im nächsten Schritt wurde der dunkelgraue Niederschlag, welcher bei der Reaktion entstanden war, abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan versetzt. Dieser konnte nicht vollständig gelöst werden, weshalb eine Filtration durchgeführt wurde. Das ³¹P-NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigte nur das PPh₃-Signal bei -3.7 ppm. Der gelbe Rückstand wurde in THF gelöst. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Lösung zeigte ein Triplett bei

240.5 ppm mit einer Aufspaltung von 33 Hz. Bei Abkühlung tritt eine temperaturabhängige reversible Änderung der Linienform auf, bis bei -40 °C ein Dublett mit einer Aufspaltung von 57 Hz sichtbar war (Abbildung 20).

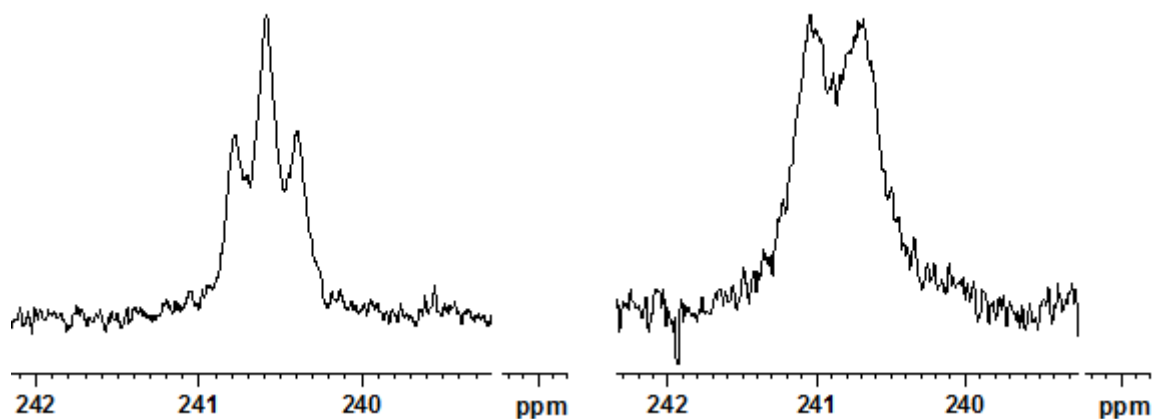


Abbildung 20: Linienform des postulierten Ag_2Fe_2 -4-Kern-Komplexes **81**.

Dass die Aufspaltung durch Kopplungen mit $^{107/109}\text{Ag}$ -Kernen hervorgerufen wird, konnte durch Aufnahme von $^{31}\text{P}/^{109}\text{Ag}$ -HMQC-Spektren belegt werden. Diese zeigen ein Signal bei (850.3 ppm), das sowohl bei tiefer Temperatur (-40 °C) (240.5 ppm, d, 57 Hz) als auch bei Raumtemperatur (240.5 ppm, t, 33 Hz) durch Kreuzpeaks mit dem ^{31}P -Signal verbunden ist. Aus der bei Raumtemperatur beobachteten Triplett-Aufspaltung ergibt sich die Hypothese, dass ein Dimer vorliegt. Die Temperaturabhängigkeit ist möglicherweise dadurch zu erklären, dass bei tiefer Temperatur zwei aus jeweils einem Ag-Atom und einem P-Atom bestehenden Untereinheiten vorliegen, die bei Temperaturerhöhung intramolekulare dynamische Austauschprozesse eingehen.

Kristallisation bei -28 °C aus THF lieferte gelbe viereckige Plättchen, die sich aber als amorph erwiesen. Kristallisation bei -28 °C aus Toluol lieferte eine Mischung, in der neben ähnlich aufgebauten amorphen Plättchen orangene stäbchenförmige Kristalle vorlagen. Die Röntgenstrukturanalyse von einem dieser Kristalle zeigte, dass das erstmals 1978 von *Anders Casse*^[98] beschriebene Dimer Chlorobis(triphenylphosphan)silber (Abbildung 21) vorliegt.

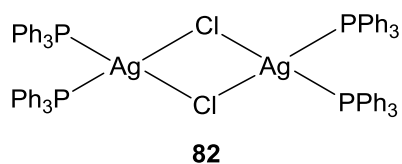
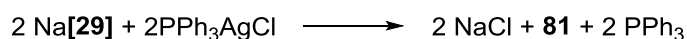
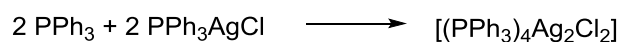


Abbildung 21: Struktur des Dimers Chlorobis(triphenylphosphan)silber^[98].

Die Befunde könnten durch Annahme folgender Reaktionen erklärt werden (Schema 32)



Nebenreaktion:



Schema 32: Postulierter Reaktionsverlauf für die Umsetzung von Na[29] mit PPh₃AgCl.

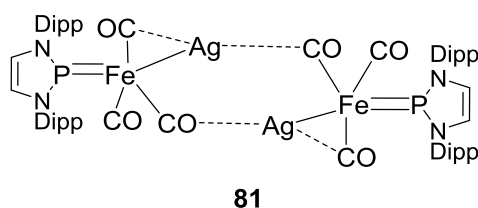
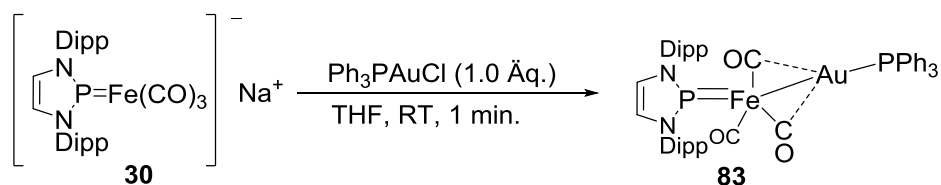


Abbildung 22: Strukturvorschlag eines Ag₂Fe₂-4-Kern-Komplexes.

Da der Reaktionsverlauf nicht eindeutig aufgeklärt werden konnte müssen noch weitere Untersuchungen dazu erfolgen.

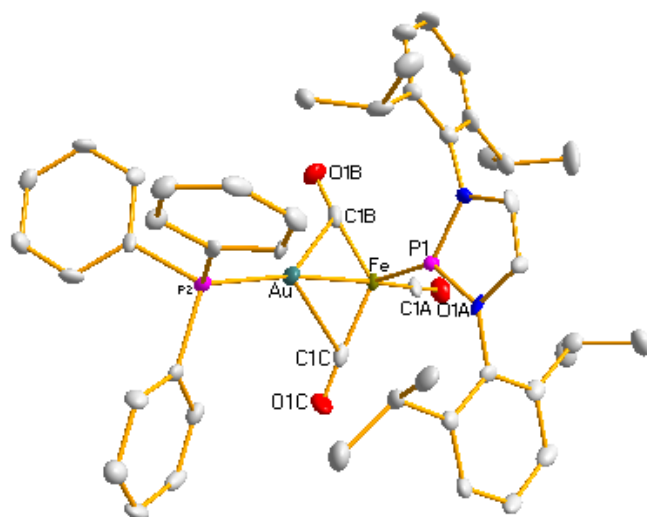
Bei der Reaktion einer orangenen Lösung von Na[29] in THF, mit dem nach *Zaleskiy et al.*^[99] hergestellten Ph₃PAuCl, erfolgte ein Farbumschlag nach gelb.



Schema 33: Darstellung des Eisen-Goldkomplexes **83**.

Eine NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte, dass beide Produkte vollständig abreagiert hatten. Anstelle der Eduktsignale waren im ^{31}P -NMR Spektrum drei Dubletts zu sehen, von denen zwei ein AX-Spinsystem bildeten ($\delta = 221 \text{ ppm}$ $^3J_{\text{PP}} = 6.1 \text{ Hz}$, $\delta = 44.7 \text{ ppm}$ $^3J_{\text{PP}} = 6.8 \text{ Hz}$). Die Ursache für die Aufspaltung des verbleibenden Signals konnte nicht ermittelt werden. Das ^1H -NMR Spektrum zeigte die Signale der 1,3,2-Diazaphospholen-Einheit, von denen die H-Atome der Phenyl-Gruppen (7.1-7.0 ppm), des Heterozyklus (6.8 ppm) und der Atome der CH- (3.1 ppm) und Methyl-Gruppen (0.97 ppm) der $i\text{Pr}$ -Substituenten im $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMQC-Spektrum Korrelationen mit dem ^{31}P -Signal bei 221 ppm zeigten. Weiter treten im aromatischen Bereich Signale von Phenyl-Gruppen auf, die im $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMQC-Spektrum mit den ^{31}P -Signalen bei 44.7 ppm und 40.0 ppm korrelieren. Aufgrund der Größe der auftretenden Kopplungen konnte das Vorliegen einer P-Au-P-Einheit und damit eine Koordination der Au(PPh_3)-Einheit an das Phosphoratom des Phospheniumliganden ausgeschlossen werden.

Das Produkt konnte in Form orangener Kristalle isoliert und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.



Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Fe-C1C	1.771(1)	C1A-Fe-C1B	97.4(3)
Fe-C1B	1.784(1)	C1C-Fe-C1B	125.1(3)
Fe-C1A	1.760(1)	C1A-Fe-C1C	99.2(3)
Fe-P1	2.011(1)	Au-Fe-P2	171.903(2)
Fe-Au	2.492(1)	Au-Fe-P1	83.198(2)
Au-C1C	2.695(1)	Au-C1C-O1C	119.3(4)
Au-P2(30)	2.274(1)		

Abbildung 23: Molekülstruktur des {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-triphenylgold-tricarbonylferrats mit ausgewählten Bindungsabständen und -winkeln. H-Atome und THF-Molekül wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.^[100] Gemessen von *Dr. W. Frey*; gelöst und verfeinert von *Dipl.-Chem. J. Bender*.

Der monokline Kristall (Raumgruppe Pn) ist aus einem Eisen-Fragment und einem Gold-Fragment aufgebaut. Das Eisenatom weist eine verzerrte tetraedrische (ohne Au) Koordination durch die Carbonyl-Liganden und den Phospheniumliganden auf. Eine Fläche des Tetraeders wird durch die Ph_3PAu -Gruppe überkappt, so dass insgesamt eine verzerrte trigonale bipyramidale Koordinationsfigur resultiert.

Zwei Carbonyl-Liganden, C1C-O1C und C1B-O1B, weisen eine "semi-verbrückende" Koordination zum Eisen- und Gold-Atom auf. Die Fe-CO-Bindungen sind mit 1.784(1) Å, 1.771(1) Å, 1.760(1) Å im erwarteten Bereich.^[85,101] Die Au-CO-Bindungen betragen 2.764(1) Å und 2.695(1) Å und sind damit deutlich länger als im Komplex $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3\text{AuPPh}_3$ (i. F. Fe-Au I)^[101] mit 2.595 (7) Å und 2.569(7) Å. Die Fe-C-O-Winkel liegen zwischen 175.4(5)° und 178.4(6)° und deuten auf eine starke Fe-CO-Wechselwirkung hin. Die Größe der Au-C-O-Winkel von 119.3(4)° impliziert, dass das Au-Atom demgegenüber nahezu „side-on“ koordiniert ist. Die Bindungswinkel in der Fe-Au-(CO)₂-Einheit betragen 76.36(18)° und 78.65(18)° und sind damit im Vergleich zu den Komplexen Fe-Au I^[101] mit 72.0(2)° und 70.9(2)°, (CO)₃(HPh₂P)(PhMe₂Si)Fe-Au-PPh₂Tol (i. F. Fe-Au II) mit 72.3(7)° und 74.1(7)°^[102], (CO)₃(Ph₃P)(Ph₂MeSi)Fe-Au-PPh₃ (i. F. Fe-Au III) mit 68.5(3)° und 78.9(3)°^[103] minimal aufgeweitet. Dementsprechend ist auch die Bindungslänge Au-C1C mit 2.695(6) Å länger als in Fe-Au I^[101] mit Au-C(5)/C(6) 2.595(7) und 2.569(7) Å. Diese ungewöhnliche Anordnung der Carbonyle wurde schon in anderen Komplexen gefunden, in denen „semi-verbrückende“ Carbonyl-Liganden vorlagen und es sich um polare Metall-Metall-Bindungen der Form $\text{L}_n\text{M-AuPPh}_3$ handelte.^[101] Die Fe-Au-Bindungslänge liegt bei 2.492(1) Å und ist etwas kürzer als in ähnlichen Komplexen wie zum Beispiel Fe-Au II mit 2.527(3) Å^[102], Fe-Au III mit 2.551(1) Å^[103] und Fe-Au I mit 2.519(1)^[101], entspricht aber der Summe der Pauling'schen Atomradien (Fe = 1.17 Å und Au = 1.34 Å)^[104] und damit einer Einfachbindung. Die Au-P(Ph)₃-Bindung beträgt 2.274(1) Å und liegt damit im selben Bereich wie in vergleichbaren Goldkomplexen Fe-Au I (2.273(5) Å)^[101], Fe-Au II (2.282(7) Å)^[102] und Fe-Au III 2.228(3) Å^[103].

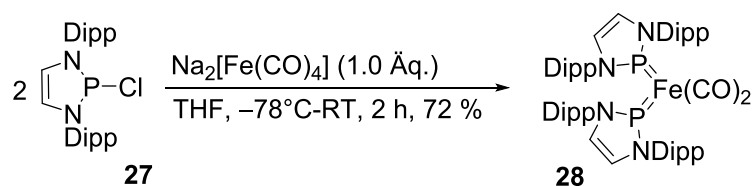
Anhand des Beispiels $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{bipy}$, hergestellt aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit Bipyridin, soll die Funktion eines „semi-Verbrückenden“ CO-Liganden erklärt werden.^[88] Durch die Substitution zweier terminaler CO-Liganden, welche gute π -Akzeptor-Eigenschaften besitzen durch Bipyridin, kommt es zu einer ungleichen Ladungsverteilung an den Eisen-Atomen, da Bipyridin zwar ein guter σ -Donor, aber

ein schwächerer π -Akzeptor ist. Um diese Ladungsungleichheit zu beseitigen, müssen zwei CO-Verbrückungen geöffnet werden. Dabei entstehen zwei terminale CO-Liganden, die wesentlich π -acider sind als die verbrückten, von denen einer an dem Eisenatom mit der höheren Ladungsdichte sitzt. Um diese Ladungsdichte vollständig abzubauen, neigt sich der zweite terminale CO-Ligand zu diesem Eisen-Atom und entfaltet nur seine Akzeptoreigenschaften. Die Donorwirkung bleibt auf dem anderen Eisen-Atom.^[105] Diese „semi-Verbrückung“ tritt im Falle von Komplexen der Form $L_nM-AuPPh_3$ häufig auf, um die ungleiche Ladungsverteilung, bedingt durch den besseren σ -Donor/schwächeren π -Akzeptor Charakter der Triphenylphosphan-Einheit, auszugleichen. Durch die Bindungssituation der halb-verbrückenden CO-Liganden kann die Elektronendichte am Gold-Atom verringert und so der entstandene Komplex weiter stabilisiert werden.^[105]

Die Winkelsumme am Phosphoratom beträgt $359.898(6)^\circ$, wodurch eine planar koordinierte Umgebung am Phosphor vorliegt. Die Bindungslänge des NHP-Liganden zum Eisen ist mit $2.011(1) \text{ \AA}$ in **83** sehr kurz und entspricht in etwa der P-Fe-Bindungslänge des anionischen Phospheniumkomplexes **29** ($1.989(1) \text{ \AA}$) sowie der Bindungslängen im Bisphospheniumkomplex **28** mit $2.011(1) \text{ \AA}$ und $2.018(1) \text{ \AA}$ ^[54]. Dieser Bindungsabstand und die vorliegende planare Koordination am Phosphoratom sind typisch für „carbenanaloge“ Phospheniumliganden.^[75]

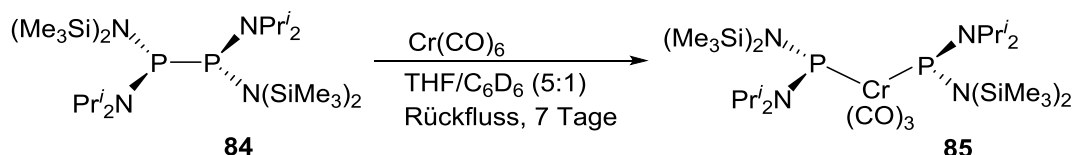
3.2 Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von Bis-{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphenium}-dicarbonylferrat

Wie in der Einleitung bereits beschrieben, ist es im Rahmen früherer eigener Arbeiten^[54] gelungen neutrales Bis-{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphenium}-dicarbonylferrat **28** erfolgreich durch Umsetzung des 2-Chloro-1,3,2-Diazaphosphenols **27**, mit Dinatriumtetracarbonylferrat darzustellen und vollständig zu charakterisieren.



Schema 34: Darstellung des Bis-{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-dicarbonylferrats.

Im Gegensatz zu den zahlreichen Monophospheniumkomplexen ist **28** erst der zweite bekannte Vertreter eines monometallischen Komplexes mit 2 terminalen Bisphospheniumliganden. Der einzige weitere Komplex, welcher allerdings keine cyclischen Liganden enthält, wurde durch Umsetzung des Diphosphans $[P\{N-(SiMe_3)_2\}(NPr^i_2)]_2$ mit Chromhexacarbonyl von *Lappert et al.* 2004 synthetisiert (Schema 35), aber nicht strukturell charakterisiert.



Schema 35: Darstellung des Chromtricarbonyl-Komplexes nach *Lappert et al.*^[106]

Im Vergleich dazu gibt es noch Bisphospheniumkomplexe mit verbrückender Koordination der R_2P -Liganden. 1982 stellte die Gruppe um *Paine*^[66] einen Bis(phosphenium)-Ion-Dicobalt-Carbonyl-Komplex vor (Abbildung 24). Weitere Beispiele folgten mit den Phosphenium-Metall(0)-Halogenid-Komplexen ($M = Pd, Pt$) von *Gudat et al.*^[62] und den trimeren Komplexen von *Dyer et al.*^[107] (Abbildung 24).

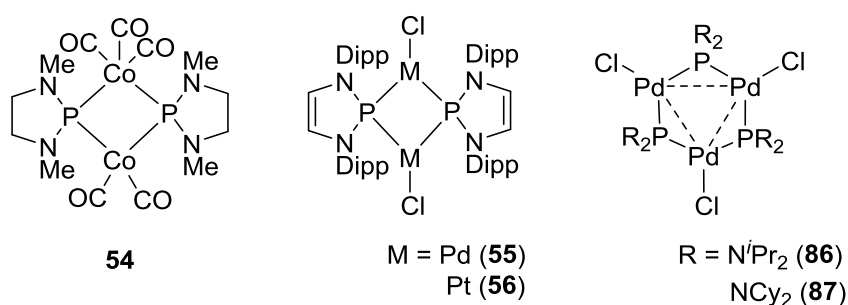
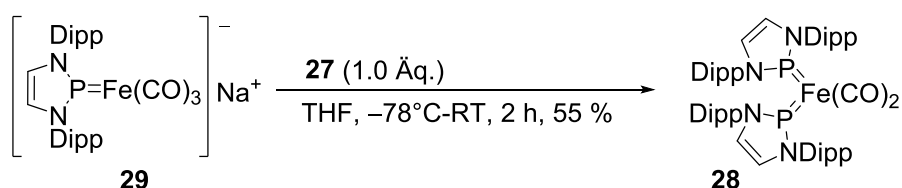


Abbildung 24: Bisphospheniumkomplexe **54**^[66], **55** und **56**^[62] mit verbrückenden R_2P -Liganden und trimere Komplexe **86** und **87**^[107].

3.2.1 Neue Zugänge zum Bis-{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-dicarbonylferrat

Im Folgenden sollen neue Syntheserouten für den Komplex **28** untersucht werden.

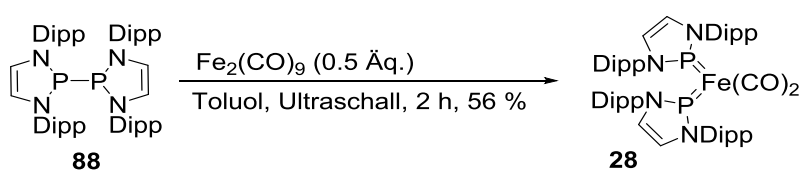
Zunächst wurde die Darstellung von **28** ausgehend von dem anionischen Komplex Na[**29**] über eine Salzeliminierung und folgende Decarbonylierung untersucht. Hierzu wurde Na[**29**], wie in Kapitel 3.1 beschrieben, dargestellt und anschließend mit einem weiteren Äquivalent **27** versetzt.



Schema 36: Darstellung des Bisphospholeniumkomplexes ausgehend vom Na[**29**].

Komplex **28** konnte in Form roter Kristalle isoliert werden. Aufgrund dieses Befundes liegt es nahe, dass die Synthese von **28** aus zwei Äquivalenten **27** und $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ als zwei-stufige Reaktion über Na[**29**] als Intermediat verläuft. Somit ist die Darstellung von **28** ein weiteres Beispiel einer Reaktion, in welcher ein Elektrophil am Eisen-Atom von Na[**29**] angreift.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von **28** sollte die Übertragung der Synthese von **85** nach *Lappert*^[106] bieten. Hierzu wurde das Diphosphan **88**^[108] mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Toluol im Ultraschallbad, zur Beschleunigung der Reaktion, umgesetzt (Schema 37).



Schema 37: Darstellung des Bisphospholeniumkomplexes **28** ausgehend vom Diphosphan **88**.

Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Pentan aufgenommen und **28** konnte bei 4 °C in Form roter Kristalle isoliert werden. Der Nachteil dieser Synthese gegenüber der zwei-stufigen Synthese von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ mit **27** liegt darin, dass das Diphosphan **88** empfindlicher gegenüber Hydrolyse als das Chloro-Diazaphospholen **27** und somit schwerer zu handhaben ist.

28 konnte in früheren Arbeiten^[54] vollständig charakterisiert werden. Eine computerchemische Analyse der Bindungsverhältnisse wurde aber bisher nicht vorgenommen. Als Grundlage für eine solche Diskussion sollen zunächst die wesentlichen Strukturmerkmale des Komplexes **28** noch einmal kurz zusammengefasst werden.

Es liegt eine verzerrt tetraedrische Koordination am Eisen vor. Die Fe-P-Bindungsabstände sind mit 2.011(1) Å und 2.018(1) Å ein wenig länger als in PPh₄[**29**] (1.989(1) Å). Die Fe-C-Abstände sind mit 1.771(3) Å und 1.773(3) Å etwas länger als in PPh₄[**29**] (1.751(6) – 1.769(5) Å), aber kürzer als in Komplexen mit Fe(0) als Formalladung.^[84] Die Winkelsumme am Phosphor beträgt 360°, weist die für Phospheniumkomplexe erwartete planar koordinierte Umgebung auf.

Die strukturellen Unterschiede zwischen **28** und dem Anion von PPh₄[**29**] werden durch DFT-Rechnungen an den Modellkomplexen [(NHP^{Me})₂Fe(CO)₂] und [(NHP^{Me})Fe(CO)₃]⁻ reproduziert. Die Fe-P-Bindung im Bisphospheniumkomplex [(NHP^{Me})₂Fe(CO)₂] ist um einen kleinen Beitrag länger (Fe-P 2.017 Å) und der kovalente Beitrag nicht so stark ausgeprägt (WBI 1.33) wie im freien Anion [(NHP^{Me})Fe(CO)₃]⁻ (WBI 1.41). Dennoch ist auch hier ein merklicher Doppelbindungscharakter zu formulieren, der auch im Einklang mit den Strukturdaten (kurze Fe-P-Bindung und planare P-Koordination) ist. Die Partialladung auf den NHP-Liganden ist höher als in [(NHP^{Me})Fe(CO)₃]⁻ (+1.01 vs. +0.86) und deutet an, dass die Beiträge von dativer L-M σ-Bindung und M-L π-Rückbindung nahezu ausgeglichen sind. Diese Daten bekräftigen die Rolle des Phospheniums als Fischer-Carben analoger Ligand, welcher durch eine Kombination von amphiphilischen σ-Donor/π-Akzeptor und elektrostatischen Wechselwirkungen seinen Einfluss auf die Stabilität ausübt. Es liegt also ein elektrophiler Charakter am Phospheniumliganden vor und es lässt sich ein nukleophiler Charakter am Eisen ableiten.

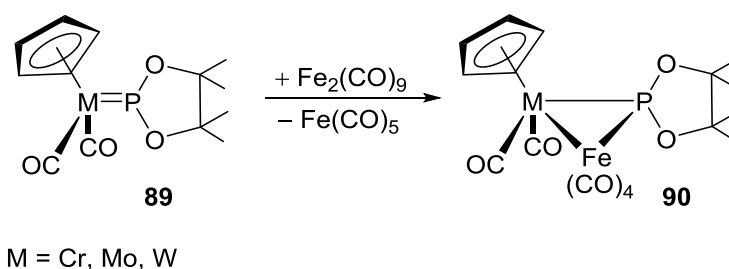
3.2.2 Reaktivitätsstudien zum Bisphospheniumkomplex **28**

Um die chemischen Eigenschaften zu charakterisieren, sollen Reaktionen mit Elektrophilen und Nukleophilen untersucht werden.

Die Ergebnisse der Rechnungen lassen erwarten, dass ein nukleophiler Angriff am P-Atom und ein elektrophiler Angriff am Fe-Atom stattfinden sollte. In Verbindung mit dem "NO-analogen"

Phosphenium-Phosphido-Formalismus von *Thomas et al.*^[46] könnte unter Umständen auch ein amphiphiles Verhalten gegenüber Elektrophilen auftreten.

Komplex **28** stellt eine interessante Vorstufe für bimetallische Komplexe mit verbrückenden Phospheniumionen dar. Arbeiten der Gruppe um *Malisch*^[94] hatten gezeigt, dass solche Komplexe durch Reaktion eines terminalen Phospheniumkomplexes mit koordinativ ungesättigten Metallfragmenten hergestellt werden können (Schema 38).^[94]



Schema 38: Umsetzung eines Metallo-Phosphans mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.^[94]

Das Verhalten von **28** gegenüber Nucleophilen wurde anhand der Reaktionen mit *tert*-Butylisonitril und 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol untersucht. Isonitrile haben zu CO analoge Ligandeneigenschaften und können CO in Komplexen substituieren.^[109,110,111] Allerdings zeigen nicht alle Metallcarbonyle die gleiche Reaktionsfähigkeit. Diese nimmt bei den geradzahligen Metallen von Nickel über Eisen zum Chrom deutlich ab. Dies gilt auch für die Substituierbarkeit von CO-Liganden durch Nitrile.^[110] Dennoch sind einige Eisenisonitrilkomplexe bekannt, welche durch Substitution von Carbonylgruppen entstanden sind.^[110,112] Carbonylgruppen lassen sich auch durch N-heterocyclische Carbene aus entsprechenden Metallcarbonylkomplexen verdrängen.^[113]

Zur Durchführung der Reaktionen wurde eine Lösung von **28** in Toluol mit zwei Äquivalenten frisch destilliertem *tert*-Butylisonitril bzw. einem Äquivalent 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol versetzt. In beiden Fällen konnte weder nach längerer Reaktionszeit bei Raumtemperatur noch bei Erhitzen auf 90 °C eine Reaktion beobachtet werden. Das inerte Verhalten kann möglicherweise dadurch erklärt werden, dass sowohl die CO als auch die Phospheniumliganden in **28** sehr fest gebunden sind, was auch mit den kurzen Fe-P- und Fe-C-Bindungen im Einklang ist, und dazu noch das Fe-Atom und die P-Atome stark sterisch

abgeschirmt sind. Diese sterische Abschirmung des Fe-Atoms und der P-Atome kann anhand des „space-filling-Modells“ graphisch dargestellt werden (Abbildung 25).

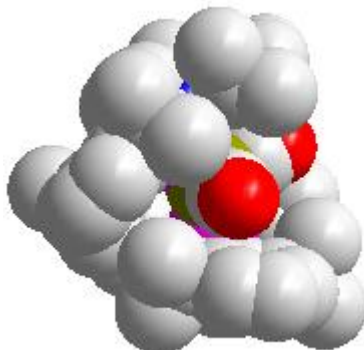


Abbildung 25: Space-filling Modell des Bisphospheniumkomplexes (das Eisenatom ist golden, die Phosphoratome sind magentafarben).

Als ein erstes Beispiel für eine Untersuchung der Reaktion mit Elektrophilen erschien die Umsetzung mit Iod als interessant. Dies liegt daran, dass schon 1928 von *Hieber*^[114] eine Reaktion zwischen Eisenpentacarbonyl und Iod zu $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ beobachtet werden konnten. Die Stabilität der Halogencarbonylkomplexe $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nimmt von Chlor über Brom zum Iod zu.^[114] Im Jahr 1977 stellten *Pańkowski* und *Bigorgne*^[115] die Umsetzungen von $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$) mit I_2 vor. Hierbei entstanden Komplexe der Form $[\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n]^+ \text{I}^-$. Ausgehend von diesen Verbindungen ließen sich weitere kationische, neutrale sowie anionische Komplexe bilden.^[115] Dieser Reaktionspfad sollte nun auf **28** übertragen werden. Dazu wurde **28** in Toluol gelöst und bei -78 °C mit Iod versetzt. Weder nach längerer Reaktionszeit bei Raumtemperatur noch bei Erhitzen auf 90 °C konnte eine Reaktion beobachtet werden.

Mit einem großen Überschuss Iod (10 Äq.) wurde eine Umwandlung in ein neues Produkt beobachtet ($\delta^{31}\text{P} = -34\text{ ppm (s)}$). Die gemessene chemische Verschiebung lässt darauf schließen, dass kein Bisphospheniumkomplex **28** mehr vorlag. Allerdings konnte das neu entstandene Produkt nicht weiter identifiziert werden.

Wie gegenüber Iod erwies sich **28** auch gegenüber Me_3SiCl und den Metallcarbonylen $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ als inert, und erwartete Reaktionen unter Abspaltung von 2-Chloro-Diazaphospholen und Übertragung einer SiMe_3 -Gruppe auf das Fe-Atom bzw. Bildung zweikerniger Metall-

Phospheniumkomplexe konnten auch unter drastischen Bedingungen, wie längeres Erhitzen auf 90 °C, nicht beobachtet werden.

Da nicht auszuschließen ist, dass das inerte Verhalten von **28** gegenüber Ni/Fe-Carbonylen sterische Gründe hat, erschien eine Umsetzung mit einem sterisch möglichst wenig gehinderten elektrophilen Metallion interessant. Geeignete Kandidaten hierfür wären einwertige Münzmetallkationen, aufgrund ihrer Tendenz zu linearer Koordination. Aus diesem Grund wurde eine Reaktion mit Silbertriflat untersucht. Überraschenderweise wurde ein Radikal generiert.

28 wurde in Toluol gelöst und mit einem Äquivalent AgOTf versetzt. Innerhalb einer Minute war ein Farbverlauf von Rot über dunkelrot nach gelb zu beobachten. Dabei entstand ein Silberniederschlag. Das ^{31}P -NMR der Reaktionslösung zeigte keine Signale. Dies ließ vermuten, dass sich eine paramagnetische Verbindung gebildet hatte, woraufhin ein ESR-Spektrum bei Raumtemperatur in Toluol aufgenommen wurde. Im ESR-Spektrum ist ein Signal sichtbar.

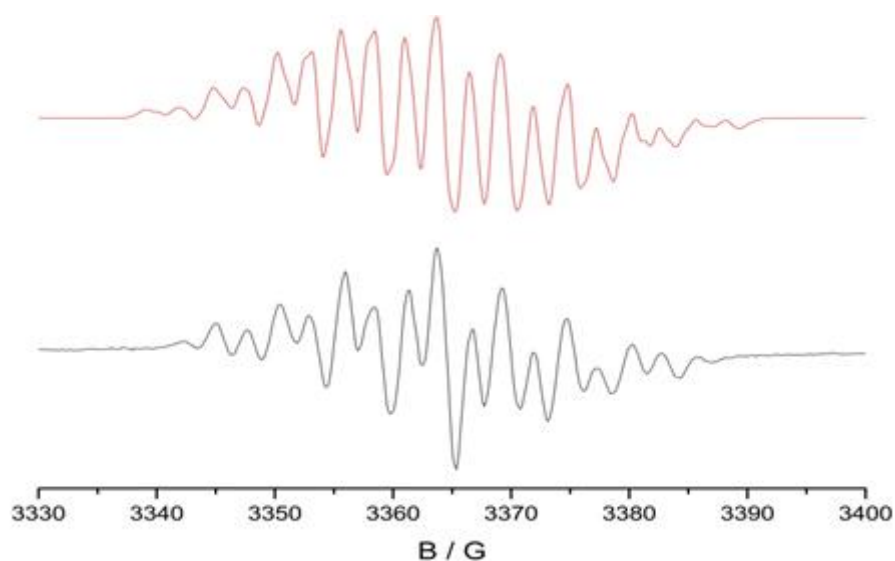


Abbildung 26: ESR-Spektrum der Verbindung (grau, unten) und Simulation (rot, oben). Gemessen und simuliert von Dr. S. Plebst.

Der gemessene g-Wert von 2.003 ist typisch für organische Radikale, d.h. die Spindichte muss mit einem maßgeblichen Anteil auf einem NHP-Ring sitzen,^[95,108] und spricht gegen ein Fe-zentriertes Radikal. Durch Simulation mit Easyspin^[116] konnten die in Tabelle 4 aufgeführten Hyperfeinaufspaltungen erhalten werden.

Tabelle 4: Werte der Hyperfeinaufspaltung a in Gauss für das bei der Reaktion erhaltene Radikal.

Koppelnde Spins	a [G]
$2 \cdot {}^{31}\text{P}$	2.4
$4 \cdot {}^{14}\text{N}$	5.3
$4 \cdot {}^1\text{H}$	0.9

Aus den Hyperfeinaufspaltungsdaten würde daraus folgen, dass das SOMO hauptsächlich in den NHP-Einheiten zentriert ist. Allerdings ist der Wert der Hyperfeinaufspaltung zum Phosphor mit 2.4 Gauss extrem gering im Vergleich zu den metallfreien NHP-Radikalen^[95,108]. Es wurden allerdings keine Hyperfeinkopplungen zu ${}^{57}\text{Fe}$ beobachtet. Dies kann aber mit der niedrigen natürlichen Häufigkeit des Isotops und der daraus resultierenden geringen Signalstärke zusammenhängen. Um weitere Erkenntnisse über das entstandene Radikal zu erhalten wurden theoretische Rechnungen durchgeführt.

Einfachste Interpretation der Daten erfolgt unter der Annahme, dass das Radikal durch $1e^-$ Oxidation aus dem Neutralkomplex erzeugt wurde. Um diese Hypothese zu überprüfen wurde die Molekülstruktur des Modellkations $[(\text{NHP}^{\text{Me}})_2\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$ durch DFT-Rechnungen (Windows-Version des Gaussian 03 Programms^[117]) auf PCM-b3lyp/def2-tzvp-Niveau optimiert und für diese Struktur Hyperfeinaufspaltungen berechnet (Tabelle 5). Das Radikalkation kann am besten mit einer pseudo-trigonalen-bipyramidalen Geometrie am Eisen beschrieben werden, in der ein CO-Ligand und die beiden NHP-Liganden die äquatorialen und das andere Carbonyl sowie das ungepaarte Elektron die axialen Positionen besetzen. Der Neutralkomplex hätte damit ein $d(\text{Fe})$ -Elektron verloren. Dies passt zu den berechneten Ladungen: das $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Fragment hat hier eine Gesamtladung von -1.39 im Vergleich zu -2.01 im Neutralkomplex $[(\text{NHP})_2\text{Fe}(\text{CO})_2]$. Nach der Rechnung ist die Spindichte zu 83 % am Eisen lokalisiert.

Tabelle 5: Auf PCM-b3lyp/def2-tzvp-Niveau berechnete Werte der Hyperfeinaufspaltungen a für den Modellkomplex $[(\text{NHP}^{\text{Me}})_2\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$; berechnet von Prof. Dr. D. Gudat.

Koppelnde Spins	a [G]
$2 \cdot {}^{31}\text{P}$	11.3, 19.6
$4 \cdot {}^{14}\text{N}$	1.7, 0.34, 0.5, 0.4
$1 \cdot {}^{57}\text{Fe}$	7.1

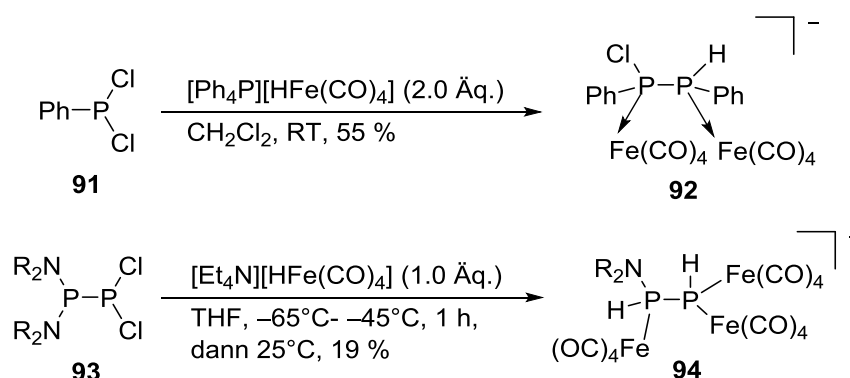
Die Kopplungen deuten an, dass die Elektronendichteverteilung auf den NHP-Liganden deutlich unsymmetrisch ist. Dadurch ist die Überlappung der Orbitale unterschiedlich. Dies lässt auf unterschiedliche Torsionswinkel schließen.

Es zeigte sich, dass die berechneten Daten nicht mit den vorliegenden Messdaten übereinstimmen. Der g-Wert für ein Fe-zentriertes Radikal sollte eigentlich von dem Wert von 2.003 deutlich abweichen. Auch die berechneten $a(^{31}\text{P})$ -Werte sind um fast eine Größenordnung zu hoch und die $a(^{14}\text{N})$ -Werte zu klein. Dadurch entsteht die Vermutung, dass das gemessene Spektrum nicht von dem durch einfache Oxidation entstandenen Produkt, sondern einem Folgeprodukt stammt. Dies wird auch durch die geringe Signalintensität unterstützt. Die Konstitution dieses Folgeproduktes konnte aus den vorhandenen Daten bisher nicht sinnvoll abgeleitet werden.

3.3 Synthese und ausgewählte Reaktionen zur Reaktivität des {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarbonylhydridoferrats

Im Folgenden soll die Herstellung des komplexen Eisenhydrids **59**^[54] erläutert werden. Bereits in früheren Arbeiten^[54] wurde die Verbindung als unbeabsichtigtes Nebenprodukt bei der Darstellung von Na**[29]** beobachtet. In deren weiterem Verlauf gelang es **59** aus $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ herzustellen und es partiell spektroskopisch zu charakterisieren. Bisher konnte es aber noch nicht analysenrein isoliert werden. Das Interessante an der Bildung von **59** aus Na**[29]** war, dass im Gegensatz zu vergleichbaren Reaktionen^[76,118] die Synthese nicht über einen Hydridtransfer vom Metall zum Phosphoratom unter Ausbildung eines Phosphankomplexes verläuft.

Beispiele für solche Reaktionen (Schema 39) sind die Umsetzungen von Dichlorphosphan **91** bzw. Dichlorodiphosphan **93** mit Hydrido-Carbonyl-Metallaten ($[\text{Ph}_4\text{P}][\text{HFe}(\text{CO})_4]$ oder $[\text{Et}_4\text{N}][\text{HFe}(\text{CO})_4]$) zu den Komplexen **92**^[119] und **94**^[120].



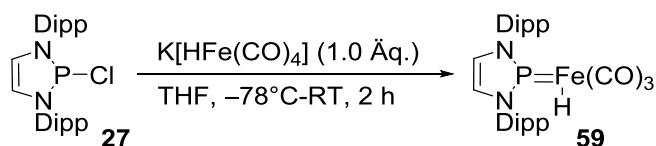
Schema 39: Umsetzung des Dichlorphosphans **91** mit $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{HFe}(\text{CO})_4]$ zu **92**^[121] und Umsetzung des Dichlorodiphosphans **93** mit $[\text{Et}_4\text{N}][\text{HFe}(\text{CO})_4]$ zu **94**^[120].

Um die Verbindung **59** vollständig zu charakterisieren und die chemischen Eigenschaften zu untersuchen, lag der Schwerpunkt zunächst auf der Isolierung der Verbindung. Es sollte festgestellt werden, ob das Ausbleiben des Hydridtransfers auf diese eine Reaktion beschränkt ist. Ein weiterer interessanter Gesichtspunkt dieser Verbindung ist die Säure-Base-Reaktivität von FeH/FeNa , welche genauer untersucht werden sollte.

Im Folgenden werden zunächst verschiedene Möglichkeiten zur geplanten Synthese von **59** und dessen vollständige Charakterisierung beschrieben. Anschließend wurden Untersuchungen zur Reaktivität von **59** gegenüber $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und Basen durchgeführt. Durch die Umsetzung von **59** mit Basen besteht die Möglichkeit eines alternativen Zugangs zu **29**.

3.3.1 Darstellung des {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarbonylhydridoferrats

Die Synthese erfolgte über die Umsetzung des 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholen **27** mit $\text{K}[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ ^[122]. Die Reaktion wurde in THF bei -78°C durchgeführt (Schema 40).^[54]



Schema 40: Darstellung des {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarbonylhydridoferrats **59**.

Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und im Unterschied zu früheren Untersuchungen^[54] zusätzlich für weitere zwei Stunden gerührt. Danach erst war die Reaktion vollständig abgeschlossen und das Produkt konnte nach erfolgter Salzeliminierung und einer Decarbonylierung als gelber kristalliner Feststoff in einer guten Ausbeute isoliert werden.

Die spektroskopischen Daten waren im Falle des ³¹P-NMR- und ¹H-NMR Spektrums mit den vorher beschriebenen Daten^[54] identisch. Die Anwesenheit der Carbonylliganden wurde durch ein charakteristisches ¹³C-NMR-Signal (214.3 ppm, ²J_{PC} = 13.6 Hz) und das Auftreten von $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum ($\tilde{\nu} = 2014, 1960, 1933 \text{ cm}^{-1}$) belegt. Im Vergleich zu den IR-Banden in Na[**29**] ($\tilde{\nu} = 1912, 1834, 1767 \text{ cm}^{-1}$) sind sie in **59** zu höherer Wellenzahl verschoben. Die generelle Rotverschiebung der Carbonylbanden im IR wird durch DFT-Modellrechnungen (Modell-Verbindung [(NHP^{Me})FeH(CO)₃]; Tabelle 6) reproduziert. Sie kann auf die geometrischen Änderungen und die unterschiedliche Gesamtladung des Komplexes zurückgeführt werden.

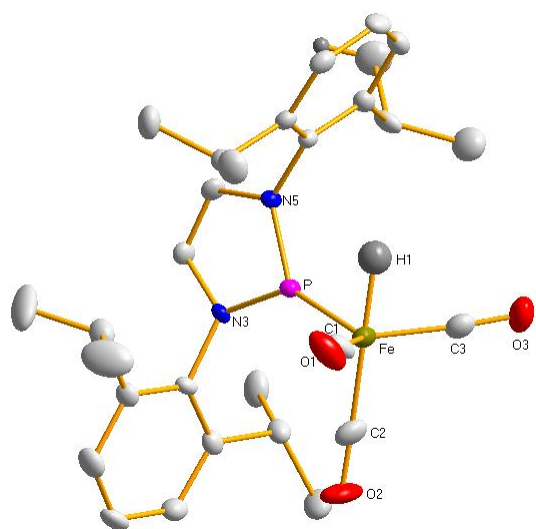
Tabelle 6: Auf PCM-b3lyp/def2-tzvp-Niveau berechnete Wellenzahlen der Verbindung [(NHP^{Me})FeH(CO)₃] verglichen mit **59** und Na[**29**]; berechnet von Prof. Dr. D. Gudat.

Verbindung	$\tilde{\nu}(\text{CO})$			$\tilde{\nu}(\text{FeH})$
[(NHP ^{Me})FeH(CO) ₃]	1967	1989	2052	1922(w)
59	[1933]	[1960]	[2014]	
Na[29]	[1767]	[1834]	[1912]	

Die in den Rechnungen bei 1922 cm⁻¹ auftretende $\nu(\text{FeH})$ -Schwingung konnte in den experimentellen Befunden nicht eindeutig identifiziert werden

Die aus einer NBO-Populationsanalyse^[72] ermittelte Ladung der koordinierten NHP-Einheit in der Modellverbindung [(NHP^{Me})FeH(CO)₃] beträgt +1.19 und ist damit höher als im entsprechenden Anion [(NHP^{Me})Fe(CO)₃]⁻ (+0.86). Dies hängt damit zusammen, dass das NHP in **29** eine stärkere Rolle in der Delokalisierung der negativen Ladung der Carbonyl-Ferrat-Hälfte spielt. Der elektrophile Charakter des NHP-Liganden ist somit in [(NHP^{Me})FeH(CO)₃] und **59** deutlich ausgeprägter als in [(NHP^{Me})Fe(CO)₃]⁻ und **29**. Der große Ladungsunterschied am Eisen- (-2.54) und am Phosphoratom (+1.66) weist darauf hin, dass die Metall-Ligand-Bindung auch eine starke elektrostatische Komponente besitzt.

Anhand der Einkristallröntgenstrukturanalyse kann gezeigt werden, dass eine am Eisen verzerrt trigonal bipyramidale Koordination vorliegt, in der H- und der NHP-Ligand jeweils eine axiale bzw. äquatoriale Position einnehmen. Der P-Fe-H-Winkel beträgt $77.104(3)^\circ$. Die Eisen-Wasserstoff-Bindung ($1.48(6)$ Å) ist kürzer als im $\text{H}[\text{Fe}(\text{CO})_4]^-$ -Anion ($1.57(12)$ Å).^[85] Die Fe-CO-Bindungslängen von **59** liegen mit $1.765(3)$, $1.789(3)$, $1.797(3)$ im erwarteten Bereich.^[77,78] Die Fe-P-Bindung in **59** ($2.010(9)$ Å) ist kürzer als in Phosphankomplexen ($2.212(6)$ Å (**74**) - $2.245(1)$ Å^[84]) aber etwas länger als in PPh_4 [**29**] ($1.989(1)$ Å/ $1.989(2)$ Å). Der letztere Befund wird auch durch Modellrechnungen reproduziert (Fe-P 2.047 Å in $[(\text{NHP}^{\text{Me}})\text{FeH}(\text{CO})_3]$ vs. 2.006 Å in $[(\text{NHP}^{\text{Me}})\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$) und ist auf eine Abnahme des kovalenten Bindungsbeitrags zurückzuführen (WBI 1.20 in $[(\text{NHP}^{\text{Me}})\text{FeH}(\text{CO})_3]$ vs. 1.41 in $[(\text{NHP}^{\text{Me}})\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$). Die Winkelsumme am Phosphoratom von **51** beträgt 360° . Insgesamt spiegeln die genannten Effekte eine starke Metall-Ligand π -Rückbindung wider und bekräftigen die Rolle der NHP-Einheit als Fischer-Carben analoger Ligand.



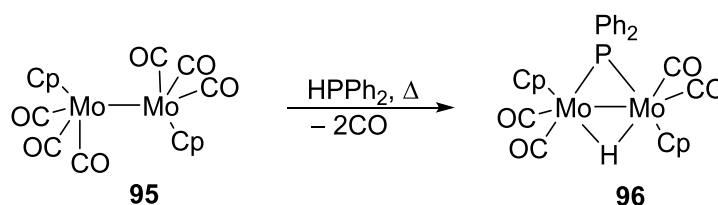
Bindungslängen (Å)	Bindungswinkel (°)
Fe1-C1 1.765(3)	C1-Fe1-C3 114.63(13)
Fe1-C2 1.797(3)	C1-Fe1-C2 96.86(14)
Fe1-C3 1.789(3)	C3-Fe1-C2 100.76(14)
Fe1-P1 2.011(1)	C1-Fe1-P1 118.35(10)
Fe1-H1 1.48(2)	C3-Fe1-P1 119.01(10)
P1-N2 1.673(2)	C2-Fe1-P1 100.79(11)
P1-N5 1.676(2)	P-Fe1-H1 77.104(3)

Abbildung 27: Molekülstruktur des {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarbonylhydridoferrats mit ausgewählten Bindungsabständen und -winkeln. H-Atome (mit Ausnahme von H1) wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Gemessen von *Dr. W. Frey*; gelöst und verfeinert von *Dr. D. Förster*.

Das bei der Synthese von **59** beobachtete Ausbleiben einer FeH \rightarrow PH Hydridverschiebung, das in gewissem Gegensatz zu den in der Literatur^[118–120] beschriebenen Reaktionen steht, könnte möglicherweise dadurch zu erklären sein, dass hier die relative Stabilität der beiden Produkte

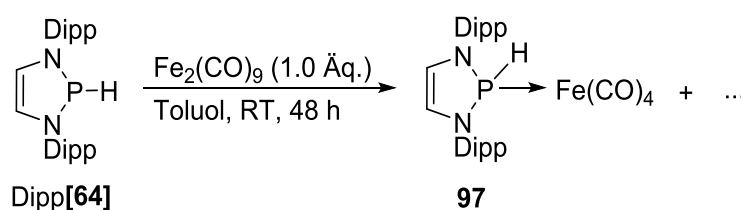
genau umgekehrt ist und die H-Verschiebung damit energetisch ungünstig ist. Wenn dies der Fall wäre, dann sollte eine H-Verschiebung in umgekehrter Richtung begünstigt sein. Diese Hypothese legte nahe zu versuchen, dass die Möglichkeit besteht Verbindung **59** ausgehend von einem sekundären Phosphan Dipp[**64**] durch Komplexierung und H-Verschiebung vom Liganden zum Metall zu synthetisieren.

Bisher sind solche Reaktionen in der Literatur sehr selten beschrieben. *Garcia et al.* stellten einen Molybdän- und Wolfram-Hydrido-Phosphidokomplex $[M_2Cp_2(\mu-H)(\mu-PRR')(CO)_4]$ durch Umsetzung von $[M_2Cp_2(CO)_6]$ mit einem sekundären Phosphan her (Schema 41).^[123]



Schema 41: Umsetzung von $[Mo_2Cp_2(CO)_6]$ mit Ph_2PH zu einem Hydrido-Phosphidokomplex.^[123]

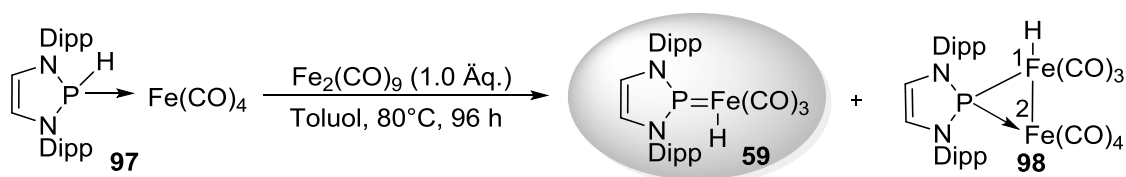
$Fe_2(CO)_9$ wurden zu einer Lösung von Dipp[**64**] in Toluol bei Raumtemperatur zugegeben. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte, dass das Edukt **59** vollständig abreagiert hatte und **97** partiell erhalten wurde. Das dabei entstandene Nebenprodukt (240 ppm) konnte nicht identifiziert werden.



Schema 42: Umsetzung von Dipp[**64**] mit $Fe_2(CO)_9$.

Jedoch gelang es bisher nicht diese Verbindung analysenrein zu isolieren, aufgrund der ähnlichen Löslichkeit der entstandenen Produkte. Deshalb wurde versucht, durch CO-Eliminierung eine H-Verschiebung zu initiieren unter Bildung von **59**.

Im folgenden Schritt wurde das Rohprodukt **97** mit einer weiteren Äquivalente $Fe_2(CO)_9$ umgesetzt.



Schema 43: Umsetzung des Rohproduktes **97** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

Die Umwandlung von **97** in **59** erfordert eine CO-Eliminierung. Da diese Liganden relativ fest gebunden sind, ist eine hohe Aktivierungsenergie erforderlich, weshalb die Reaktion bei Raumtemperatur sehr langsam verlief und eine Erhöhung der Temperatur erforderlich war.

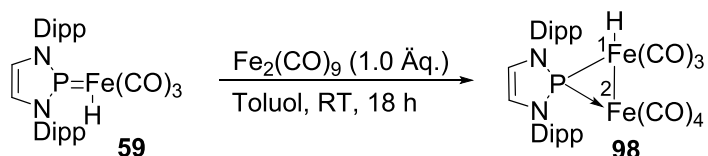
Eine Reaktionskontrolle durch ^{31}P -NMR zeigte nach 48 Stunden neben dem Signal für **59** ($\delta = 226$ ppm) noch 50 % der Ausgangsverbindung **97**. Um den Umsatz zu steigern, wurde die Reaktionszeit auf 96 Stunden verlängert. **97** konnte nach diesen Bedingungen vollständig umgesetzt werden. Allerdings führte diese Reaktion nicht selektiv zu **59**, sondern lieferte ein weiteres Produkt, welches im ^{31}P -NMR ein Signal bei 261 ppm zeigte, das durch spätere Untersuchungen (s. u.) als **98** identifiziert werden konnte.

98 könnte über zwei Stufen entstanden sein. Zunächst bildete sich Komplex **59**. Dieser reagierte dann mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter Komplexierung der M=P-Bindung. Ähnliche Reaktionen wurden von *Malisch et al.*^[94] und von *Huttner et al.*^[124] beschrieben. Versuche zu dessen gezielter Darstellung durch Umsetzung von **59** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden im folgenden Kapitel beschrieben.

3.3.2 Reaktionen des {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarboxylhydridoferrats

3.3.2.1 Umsetzung von **59** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Um die Hypothese (**98** durch Komplexierung von **59** herzustellen) zu testen, wurde eine Lösung von **59** und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Toluol für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.



Schema 44: Umsetzung von **59** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu **98**.

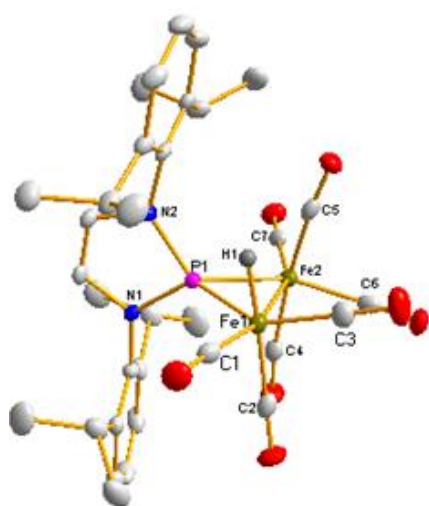
Das ^{31}P -NMR der Reaktionslösung zeigte wie erwartet ein Signal bei 261 ppm mit einer Kopplungskonstante von 72 Hz. Nach Aufarbeiten in Pentan konnte das Produkt in Form orangener Kristalle erhalten und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse und spektroskopische Daten identifiziert werden.

Das ^1H -Signal bei -10.5 ppm mit einer Kopplungskonstante von 72 Hz belegt das Vorliegen eines Fe-Hydrids. In der Literatur gibt es nun aber zwei-Kern-Komplexe mit verbrückenden oder terminalen Hydriden.^[85,125,126] Ein Unterschied ist durch NMR-Spektroskopie wegen ähnlicher Signallage oft nicht feststellbar.^[125] Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse gibt meist den entscheidenden Hinweis. Die restlichen Signale konnten eindeutig dem NHP-Liganden zugeordnet werden. Die IR-Daten von **98** wiesen im Vergleich zu **59** ($\tilde{\nu} = 2014, 1960, 1933 \text{ cm}^{-1}$) zwei weitere Banden auf ($\tilde{\nu} = 2076, 2050, 2001, 1978, 1959 \text{ cm}^{-1}$). Diese ließen sich der neu eingeführten $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe zuordnen.

Durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse ging die Konstitution der in Schema 44 abgebildeten Formel eindeutig hervor. Die Eisenatome Fe1 und Fe2 besitzen eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie. Der H- und der NHP-Ligand besetzen jeweils eine axiale und eine äquatoriale Position am Fe1-Atom. Der Fe1-Fe2-Abstand entspricht mit $2.6875(6) \text{ \AA}$ in etwa denjenigen in den Dieisenkomplexen von *Ellermann*^[127] ($[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppa})]\cdot\text{THF}$ (dppa = $\text{Ph}_2\text{P-NH-PPh}_2$) Fe1-Fe2 = $2.668(1) \text{ \AA}$ und $[\text{Fe}_2(\text{H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_5(\mu\text{-dppa})]\cdot\text{THF}$ Fe1-Fe2 = $2.687(2) \text{ \AA}$). *Hogarth*^[126] hatte ein Jahr zuvor einen Dicyclohexylphosphido-dieisenkomplex $[\text{Fe}_2(\text{H})(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2)(\text{CO})_5(\mu\text{-dppm})]$ mit einer deutlich kürzeren Fe-Fe-Bindung ($2.579(2) \text{ \AA}$) vorgestellt. Das Hydrid konnte im Gegensatz zu Komplex **98** und in der Hydrid-Verbindung von *Ellermann*^[127] nicht lokalisiert werden. Vermutlich liegt dieses verbrückt vor und nicht wie in Komplex **98** als terminales Wasserstoff-Atom.

Die Fe1-H-Bindung in Komplex **98** beträgt $1.45(1) \text{ \AA}$ und ist im Vergleich zu der Hydrid-Verbindung von *Ellermann*^[127] ($1.48(5) \text{ \AA}$) und zu Komplex **59** ($1.48(6) \text{ \AA}$) ähnlich, wie auch die Fe-H-Bindung in $[\text{H}(\text{Fe}(\text{CO})_4)]^-$ ($1.57(12) \text{ \AA}$).^[85] Die Gruppe um *Böttcher*^[125] stellte verschiedene Dieisenkomplexe vor, in denen verbrückte Hydrido-Liganden vorlagen. Die Fe-H-Bindungslängen variierten zwischen $1.577 \text{ \AA}/1.531 \text{ \AA}$, $1.68(2) \text{ \AA}/1.65(2) \text{ \AA}$ und $1.639(3) \text{ \AA}/1.684(2) \text{ \AA}$.^[125] Die Eisen-Carbonyl-Bindungen lagen mit 1.77 \AA - 1.82 \AA im gängigen Bereich. Die Fe1-P-Bindung ist mit $2.140(1)$ etwas

länger als in den bisherigen hier vorgestellten Eisenkomplexen, wie zum Beispiel **59** und **28**, allerdings kürzer als in Fe(0)-P-Komplexen, wie zum Beispiel in **74** mit 2.212(6) Å oder dem Bis(amino)phosphan-Tetracarbonylkomplex [(Ph₂N₂)PH]Fe(CO)₄ mit 2.234(1) Å.^[76] Im Gegensatz dazu weist die Fe2-P-Bindung eine Länge von 2.295(5) Å auf und ist damit wesentlich länger als die Fe1-P-Bindung. Das Phosphoratom weist eine verzerrt tetraedrische Geometrie auf. Die NHP-Einheit kann als „unsymmetrisch verbrückender“ Ligand zweier Fe-Atome beschrieben werden. Diese Asymmetrie entsteht durch eine differente Verteilung der σ-Donor/π-Akzeptor-Beiträge in den Fe-P-Bindungen.^[62] Solch eine Verbrückung der Phosphenium-Einheiten ist auch im Bis(phosphenium)Ionen-Dicobalt-Carbonyl Komplex von *Paine et al.*^[66] oder in dem [(NHP)-MCl]₂-Komplex (M = Pd, Pt) von *Gudat et al.*^[62] anzutreffen. Auch die Arbeitsgruppe um *Thomas*^[46] stellte Beispiele für verbrückende Phospheniumkomplexe vor. Es wird davon ausgegangen, dass formal ein Phospheniumligand vorliegt, welcher einerseits über sein freies Elektronenpaar eine Ligand → Metall-Donor/Akzeptorbindung zu einem Metallatom ausbilden kann und zusätzlich über sein LUMO eine Metall → Ligand-Donor/Akzeptorwechselwirkung mit einem zweiten Metall ausbildet.^[39] Die Ursache für die unterschiedlichen Bindungslängen und die Asymmetrie ist vermutlich auf die verschiedene Anzahl an Carbonyl-Liganden an den Eisenatomen zurückzuführen.

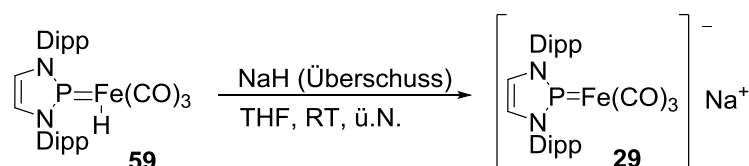


Bindungslängen (Å)	Bindungswinkel (°)
Fe1-Fe2 2.6875(6)	P1-Fe1-H1 78.931(13)
Fe1-H1 1.4495(4)	N2-P1-Fe2 122.187(14)
Fe1-P1 2.1394(6)	N1-P1-Fe2 121.110(13)
Fe2-P1 2.2958(5)	C1-Fe1-P1 107.342(13)
Fe1-C1(2/3) 1.7786(4)-1.8018(4)	N2-P1-Fe1 125.870(14)
Fe2-C4(5-7) 1.7841(5)-1.8249(4)	N1-P1-Fe1 128.832(14)
P1-N1 1.6958(5)	N1-P1-N2 88.907(14)
P1-N2 1.7023(4)	

Abbildung 28: Molekülstruktur des {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphenium}-heptacarbonylhydridodiferrats mit ausgewählten Bindungsabständen und –winkeln. H-Atome (mit Ausnahme von H1) wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Gemessen von *Dr. W. Frey*; gelöst und verfeinert von *Dipl.-Chem. J. Bender*.

3.3.2.2 Umsetzung von 59 mit Basen

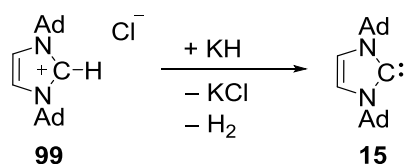
Bisher kann über die Säure/Base-Eigenschaften des $[(\text{NHP}^{\text{Dipp}})\text{FeH}(\text{CO})_3]/\text{Na}[(\text{NHP}^{\text{Dipp}})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ -Paares gesagt werden, dass es sich im Falle von $\text{Na}[29]$ um eine starke Base handelt, welche sehr leicht ein Proton bindet. **59** weist eine geringe kinetische Acidität auf, so dass $\text{Na}[29]$ und **59** nicht in einem auf der NMR-Zeitskala schnellen dynamischen Gleichgewicht vorliegen. In früheren eigenen Arbeiten^[54] konnte aber gezeigt werden, dass eine Deprotonierung von **59** unter Bildung des anionischen Komplexes $\text{Na}[29]$ durch NaH in THF bei Raumtemperatur möglich war (Schema 45). Diese alternative Syntheseroute zu $\text{Na}[29]$ zeichnete sich besonders durch fehlende Nebenprodukte und besseren Ausbeuten aus.



Schema 45: Synthese von $\text{Na}[29]$ durch Deprotonierung.

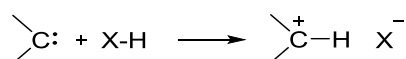
Es ist interessant zu untersuchen, ob die Deprotonierung auch mit anderen Basen möglich ist, da sich so sehr einfach Salze von **29** mit verschiedenen Kationen darstellen ließen. Eine besonders interessante Klasse von Basen sind NHCs.^[32]

1970 entwickelte *Wanzlick et al.*^[128] eine Synthese, um aus Imidazoliumsalzen durch Deprotonierung Imidazol-2-ylidene zu synthetisieren. Aufbauend auf diesen Grundlagen konnte *Arduengo* das erste freie stabile Carben isolieren.^[23,32]



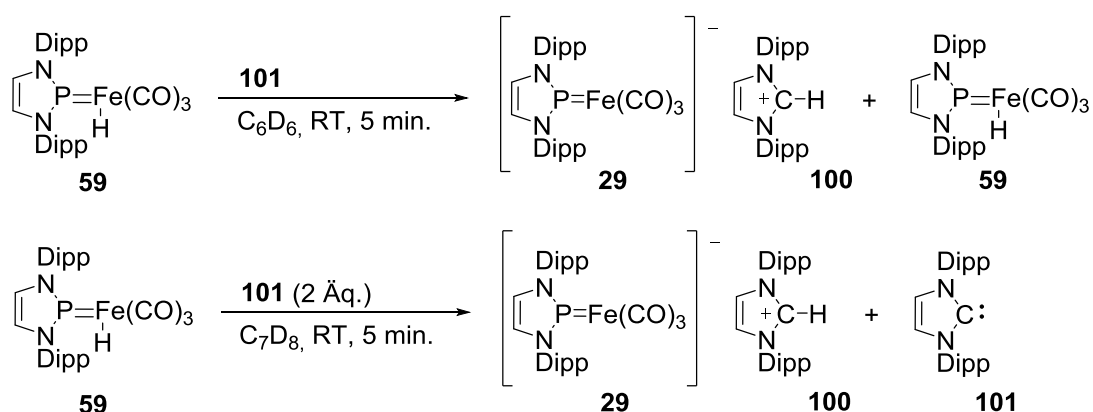
Schema 46: Darstellung des Arduengo-Carbens^[32].

In *Bourissou's Review*^[23] wurden einige Beispiele für Säure-Base-Reaktionen vorgestellt. In Schema 47 wird ein Beispiel der allgemeinen Form aufgezeigt.



Schema 47: Allgemeine Säure-Base-Reaktion eines Carbens^[23].

Ausgehend von diesem Wissen sollte es möglich sein, **59** mit 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden zu deprotonieren und dadurch den anionischen Komplex **29** zu erzeugen. Dazu wurde **59** in C₆D₆ (zur sofortigen ¹H-NMR-Reaktionskontrolle) gelöst und mit einem Äquivalent 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden **101** umgesetzt.



Schema 48: Umsetzung von **59** mit 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden.

Es konnte ein deutlicher Farbverlauf von hellrot nach tief-dunkelrot beobachtet werden. Das ³¹P-NMR Spektrum zeigt ein Signal bei 207 ppm, welches dem anionischen Komplex zugeordnet werden kann. Im ¹H-NMR sind die Protonen des Anions **29** sowie die des Imidazoliumkations **100** sichtbar. Zusätzlich konnte allerdings, wenn auch nur in Spuren, das Hydrid-Signal der Ausgangsverbindung gesehen werden. Versuche das Produkt durch Lagern bei Raumtemperatur zur Kristallisation zu bringen, verlief erfolglos.

Es ist bekannt, dass das Na[**29**] eine starke Base ist, weshalb schon geringe Spuren an Feuchtigkeit zu einer Rückreaktion führen könnten. Um eine Rückreaktion zu unterbinden wurde die Reaktion mit zwei Äquivalenten **101** und in C₇D₈ (für Tieftemperaturmessungen) unter ansonsten identischen Bedingungen wiederholt (Schema 48). Anhand der spektroskopischen Daten war ersichtlich, dass die Umsetzung vollständig abgelaufen war. Es waren keine Hydrid-Signale sichtbar. Neben den Signalen von **29** und **100** sind zusätzlich Signale des freien Carbens **101** sichtbar. Im Gegensatz zur vorher beschriebenen Reaktion schied sich bei längerer Lagerung

eine geringe Menge orangener Kristalle ab, die bei Raumtemperatur isoliert werden konnten. Das isolierte Produkt wurde zusätzlich durch IR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Das IR-Spektrum zeigt die drei erwarteten Carbonylschwingungen für das Anion bei $\tilde{\nu} = 2019, 1896, 1799 \text{ cm}^{-1}$. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung der Verbindung offenbarte isolierte Ionenpaare, in denen das kationische Imidazolium sowie die anionische Einheit **29** getrennt vorliegen. Aufgrund der schlechten Kristall-Daten (r -Wert von 12 %) wird hier auf eine Diskussion einzelner Parameter verzichtet.

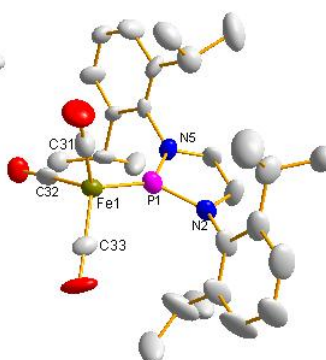
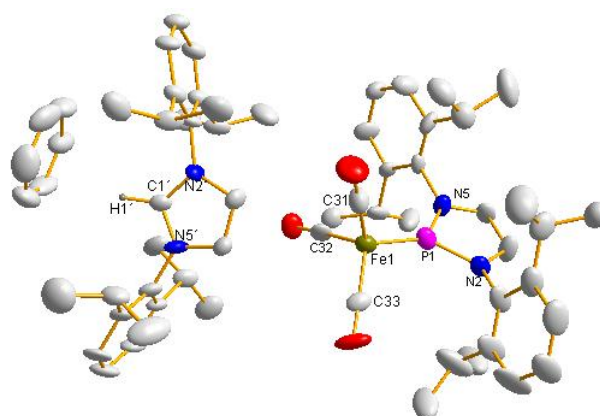
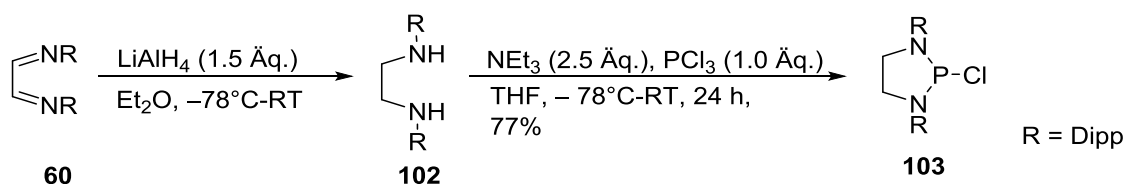


Abbildung 29: Molekülstruktur des 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazolium-{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarboxylferrats. H-Atome (mit Ausnahme von H1') und C₆D₆-Molekül wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Gemessen von *Dr. W. Frey*; gelöst und verfeinert von *Dipl.-Chem. J. Bender*.

4 Ergebnisse zur Synthese von 1,3,2-Diazaphospholidinium-eisencarbonylkomplexen

4.1 Allgemeine Betrachtung zu 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholidine

In den 1960er Jahren wurde von Ramirez *et al.*^[129] eines der ersten 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholidine synthetisiert. Zahllose weitere Derivate dieser Verbindungsklasse wurden in den darauffolgenden Jahren publiziert. Die Synthese erfolgt üblicherweise ausgehend von den 1,4-Diazabutadienen durch Reduktion zum Amin und anschließender Umsetzung mit Phosphor(III)chlorid.^[130] Nach dieser Route wurde auch das in der vorliegenden Arbeit verwendete und erstmals von Abrams *et al.*^[45] beschriebene Derivat 2-Chloro-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin **103** dargestellt (Schema 49).



Schema 49: Darstellung des 2-Chloro-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin^[45].

Die 1,3,2-Phospholene unterscheiden sich von 1,3,2-Phospholidine formal nur durch das Fehlen der Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen C3 und C4 (Abbildung 30).

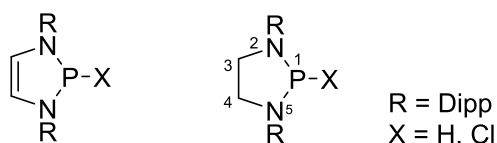


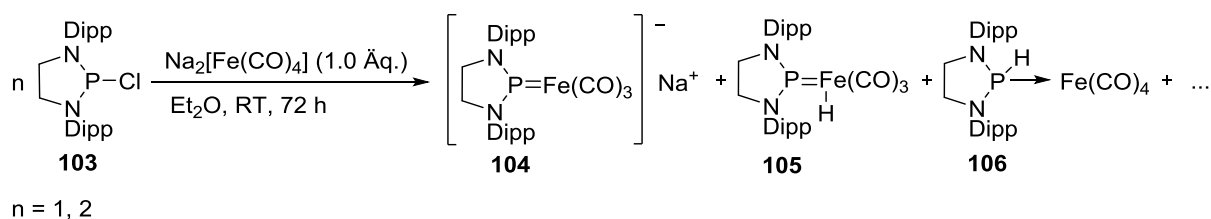
Abbildung 30: Molekülstrukturen eines Diazaphospholens und eines Diazaphospholidins (R = Dipp; X = H, Cl).

Zwischen beiden Typen von Heterocyclen können signifikante Reaktivitätsunterschiede bestehen. So zeigen sekundäre Diazaphospholidine (vgl. Abbildung 30, X = H) nicht die typische Hydrid-analoge Reaktivität der entsprechenden Diazaphospholene.^[131] Auch die Phosphor-Chlor-Bindungslängen in Diazaphospholidinen (z. Bsp. 2,2013(9) Å in **103**) sind wesentlich kürzer als in Diazaphospholenen (z. Bsp. 2,243(1) Å in **27**).^[132] Als Folge dieses Unterschieds eignen sich Diazaphospholene im Gegensatz zu Diazaphospholidinsystemen als elektrophiler Katalysator

oder lassen eine leichte Insertion von Metallen in die P-Cl-Bindung zu.^{[63][68]} Aufgrund dieser Befunde liegt es im Bereich der Möglichkeit, dass **27** und **103** sich auch in ihrer Reaktivität gegenüber Eisencarbonylen unterscheiden. In dem folgenden Kapitel wird demonstriert, dass diese Erwartung in der Tat erfüllt wird.

4.2 Eisencarbonylkomplexe der 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholidine

Reaktionen des Collmans-Reagenzes $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ mit einem oder zwei Äquivalenten des Diazaphospholidins **103** verliefen in allen Fällen uneinheitlich. Die Reaktion (im Verhältnis 2:1) in THF zeigte nach 17 Tagen erst einen Umsatz von 50 %. Dabei entstand ein Produktgemisch, welches vermutlich die Verbindungen **104**, **105** und **106** enthielt (Schema 50) sowie Spuren an nicht identifizierbaren Nebenprodukten. Die Zuordnung der Produkte erfolgte auf Basis der Ähnlichkeit der ^{31}P -NMR-Daten mit den entsprechenden Diazaphospholenderivaten (Kapitel 3.1) und wurde durch die Analyse von Kopplungsmustern im ^{31}P -NMR und Mustern von ^1H , ^{31}P -Korrelationen unterstützt. Reaktionen bei erhöhten Temperaturen lieferten erhöhte Mengen an Zersetzungsprodukten. In Diethylether verlief die Reaktion schneller, und es konnte bereits nach drei Tagen ein 50 % iger Umsatz zu einem analogen Produktgemisch verzeichnet werden. Die Analyse der Produktverteilung legte nahe, dass maximal ein Äquivalent **103** mit $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ reagiert hatte. Dennoch konnte auch im Falle der Reaktion mit jeweils einem Äquivalent der Reaktionspartner keine einheitliche Reaktion erzielt werden und das postulierte Produkt konnte nicht isoliert werden.



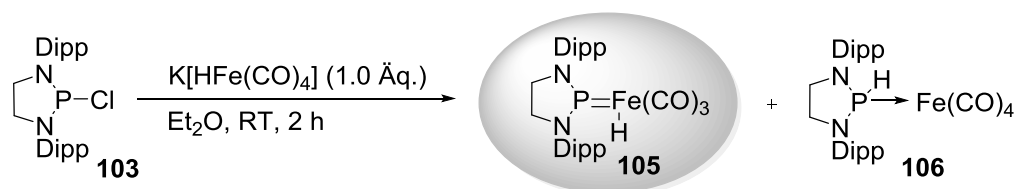
Schema 50: Umsetzung von **103** zu den postulierten Verbindungen **104**, **105** und **106**.

Für die Bildung eines neutralen Bisphospheniumkomplexes konnte kein Anhaltspunkt erhalten werden. Auch der für die Darstellung von **28** gangbare Weg über Umsetzung des Diphosphans **88**

(Schema 37) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ führte im Diazaphospholidinsystem nicht zum Ziel; auch bei längeren Reaktionszeiten und erhöhten Temperaturen (90 °C in Toluol) konnte keinerlei Umsetzung beobachtet werden.

Als Alternative zur Synthese des anionischen Komplexes **104** bietet sich die Darstellung der Verbindung **105** an, welche über die Umsetzung von **103** mit $\text{K}[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ erfolgen soll.

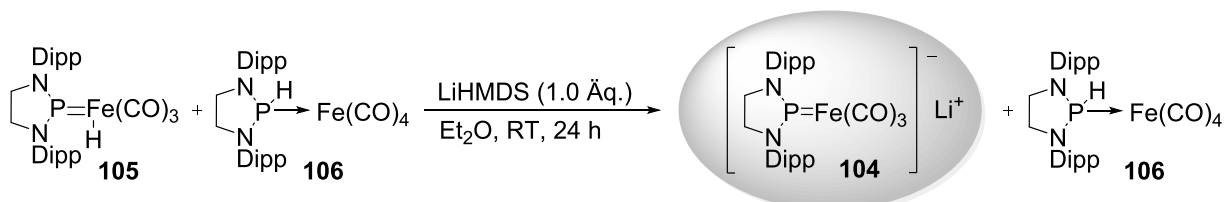
Umsetzung äquimolarer Mengen von **103** und $\text{K}[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ lieferten eine Lösung, dessen ^{31}P -NMR Spektrum zwei bereits bekannte Signale zeigte, die den Produkten **105** ($\delta = 254 \text{ ppm}$, $^2J_{\text{PH}} = 90 \text{ Hz}$) und **106** ($\delta = 136 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{PH}} = 350 \text{ Hz}$) zugeordnet worden waren (Schema 51).



Schema 51: Umsetzung von **103** mit $\text{K}[\text{HFe}(\text{CO})_4]$.

Hierbei lag **106** als Hauptprodukt vor (86 % zu 8 %). Da das gewünschte Produkt **105** aufgrund ähnlicher Löslichkeit nicht separiert werden konnte, wurde versucht, dieses mit NaH in situ zu deprotonieren und das neutrale Nebenprodukt **106** anschließend durch Extraktion mit einem unpolaren Lösungsmittel von dem gebildeten Salz zu trennen.

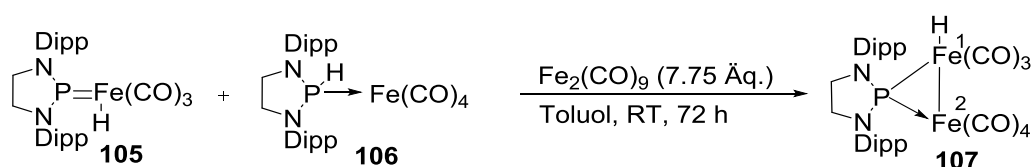
Hierzu wurde die Reaktionslösung mit dem Gemisch der Verbindungen **105** und **106** in Diethylether gelöst und mit einem Überschuss an NaH versetzt. Nach 72 Stunden konnte noch kein Umsatz beobachtet werden. Bei Verwendung von LiHMDS als Base wurde die Reaktion wiederholt (Schema 52).



Schema 52: Umsetzung der Rohproduktmischung **105** und **106** mit LiHMDS ; **106** lag nach Reaktion unverändert vor.

Im ^{31}P -NMR Spektrum wurde das Auftreten eines neuen Signals bei 249 ppm beobachtet, das keine Aufspaltung durch $^1J_{\text{PH}}$ zeigte. Aufgrund dieser Befunde konnte von der Entstehung des gewünschten anionischen Komplexes **104** ausgegangen werden. Allerdings war es nicht möglich Verbindung **104** von Komplex **106** zu trennen. Versuche durch Kationenaustausch (Li^+ gegen Ph_4P^+) ein isolierbares Produkt zu erhalten, verliefen ohne Erfolg.

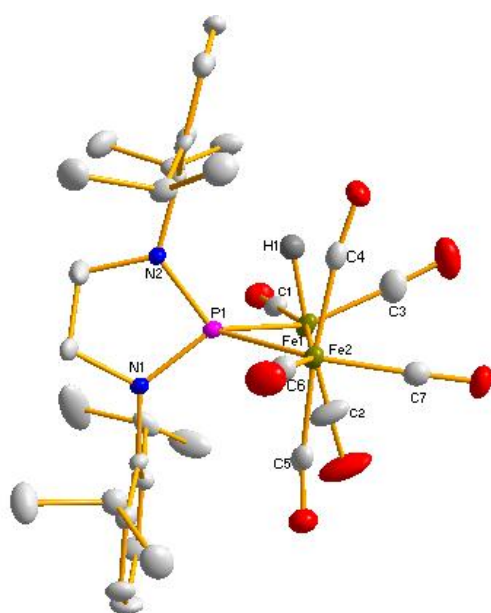
Eine weitere Möglichkeit die Verbindung **106** aus dem - wie vorher beschrieben (Schema 51) - erhaltenen 86:8 Gemisch aus **106** und **105** zu entfernen, wäre eine Umwandlung in den Komplex **105**. Dies könnte durch eine H-Wanderung vom Phosphoratom zum Fe-Atom erfolgen. Zur Bildung des Phosphenium-Eisenhydrids **105** wäre dann eine CO-Eliminierung notwendig, welche vermutlich eine hohe Aktivierungsenergie erfordert. Um diese Decarbonylierung zu erleichtern sollte die Produktmischung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ umgesetzt werden, da diese Verbindung ein $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment generieren kann, welches ein Carbonyl aufnehmen könnte. Gemäß dieser Hypothese wurde die Reaktionslösung von **106** und **105** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ versetzt und für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Schema 53).



Schema 53: Umsetzung der Rohproduktmischung **105** und **106** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

Da das ^{31}P -NMR Spektrum unvollständigen Umsatz belegt, wurde $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ im Überschuss (6.75 Äq.) zugegeben und weitere 54 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung zeigte nun eine tief dunkelgrüne Färbung, was die Bildung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ nahelegte. Ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigte, dass die Edukt-Signale vollständig verschwunden waren und ein neues Produkt-Signal bei 261 ppm entstanden war. Nach Aufarbeiten in Pentan konnte das Produkt in Form von orangenen Kristallen erhalten werden. Im ^{31}P -NMR Spektrum spaltet das Signal bei 261 ppm mit einer Kopplungskonstante von 71 Hz auf. Im ^1H -NMR tritt ein Hydrid-Signal bei -10.6 ppm mit einer Kopplungskonstante von 71 Hz auf. Die restlichen Signale können eindeutig der NHP-Einheit zugeordnet werden. Die beschriebenen spektroskopischen Daten ließen vermuten, dass erneut ein Dieisenhydridokomplex, wie in Kapitel 3.3.2.1 entstanden ist. Dies

wird auch durch das IR-Spektrum unterstützt, in dem ein Muster ähnlicher $\nu(\text{CO})$ -Banden ($\tilde{\nu} = 2077, 2020, 2010, 1991, 1956 \text{ cm}^{-1}$) wie im Fall von **98** auftritt. Durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse ging die Konstitution der in Schema 53 abgebildeten Formel eindeutig hervor. Die Eisenatome Fe1 und Fe2 besitzen, wie schon in **98**, eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie. Der H- und der NHP-Ligand besetzen erneut eine axiale und eine äquatoriale Position am Fe1-Atom. Die Fe1-Fe2-Bindung ist mit $2.6692(1) \text{ \AA}$ kürzer als im vergleichbaren Phospholenkomplex **98**, in dem die Bindungslänge $2.6875(6) \text{ \AA}$ beträgt, woraufhin ein signifikanter Einfluss des Ligandens auf die Bindungslänge ersichtlich ist. Der Fe1-H-Abstand ($1.51(4) \text{ \AA}$) ist ähnlich wie in **98** ($1.45(1) \text{ \AA}$) und **59** ($1.48(6) \text{ \AA}$). Der Abstand kommt in den Längenbereich des $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ -Komplexes, der eine Fe-H-Bindung von $1.57(12) \text{ \AA}$ hatte^[85] sowie in die der Komplexe mit den verbrückten Hydrido-Liganden.^[125] Auch die Eisen-Carbonyl-Bindungen liegen mit Bindungslängen von $1.76 \text{ \AA} - 1.82 \text{ \AA}$ im gängigen Bereich. Auch hier weisen die Fe-P-Bindungen unterschiedliche Längen auf (Fe1-P-Bindung $2.1591(1) \text{ \AA}$ und Fe2-P $2.2879(1) \text{ \AA}$). Dies wird auf die in Kapitel 3.3.2.1 ausführlich beschriebene Asymmetrie zurückgeführt.

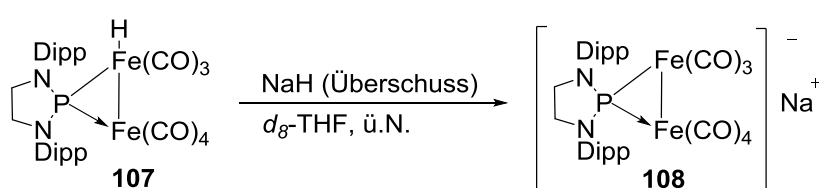


Bindungslängen (Å)	Bindungswinkel (°)
Fe1-Fe2 2.6692(1)	P1-Fe1-H1 75.982(2))
Fe1-H1 1.5132(1)	N2-P1-Fe2 122.187(14)
Fe1-P1 2.1591(1)	N1-P1-Fe2 120.439(2)
Fe2-P1 2.2879(1)	C1-Fe1-P1 107.342(13)
Fe1-C1(2/3) 1.7671(1)-1.7989(1)	N2-P1-Fe1 123.517(2)
Fe2-C4(5-7) 1.7948(1)-1.8215(1)	N1-P1-Fe1 128.832(14)
P1-N1 1.6875(1)	N1-P1-N2 90.949(2)
P1-N2 1.6841(1)	

Abbildung 31: Molekülstruktur des {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidinium}-heptacarbonylhydridodiferrats mit ausgewählten Bindungsabständen und -winkeln. H-Atome (mit Ausnahme von H1) wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Gemessen von *Dr. W. Frey*; gelöst und verfeinert von *Dipl.-Chem. J. Bender*.

Leider gelang es auch auf diesem Wege nicht, das Phosphenium-Eisenhydrid **105** zu isolieren. Allerdings gelang es erneut einen Dieisenhydridokomplex, in diesem Falle mit einem Phospholidinliganden, zu generieren. Im Folgenden sollen erste einleitende chemische Untersuchungen an **107** vorgestellt werden.

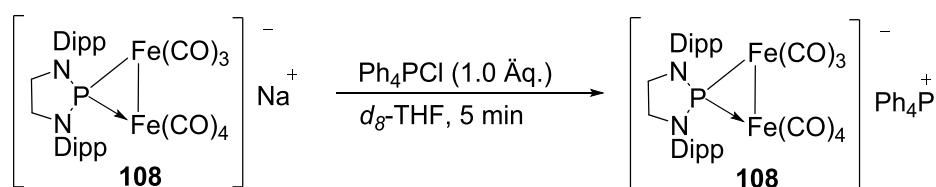
In Anlehnung an die Reaktion von **59** mit NaH wurde auch die Deprotonierung von **107** unter analogen Bedingungen untersucht. Versetzen einer Lösung von **107** in d_8 -THF mit einem Überschuss NaH führte zu starker Gasentwicklung (Schema 54).



Schema 54: Deprotonierung von **107** mit NaH.

Dass eine Reaktion stattgefunden hatte, wurde durch das ^1H -NMR Spektrum bestätigt, in dem das Hydrid-Signal nicht mehr nachzuweisen war. Auch die Aufspaltung im ^{31}P -NMR Spektrum ist nicht mehr sichtbar. Dies wird auch durch das IR-Spektrum unterstützt, in dem die $\nu(\text{CO})$ -Banden ($\tilde{\nu} = 2048, 2012, 1979, 1903, 1889 \text{ cm}^{-1}$) wie schon im Falle der deprotonierten 1,3,2-Diazaphospholen-Verbindung Na[**29**], zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind. Diese Daten belegen, dass eine Deprotonierung stattgefunden hat und das Salz Na[**108**] vorlag.

Da das Na-Salz Na[**108**] nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde ein Kationenaustausch mit Ph_4P^+ vorgenommen. Zunächst wurde Na[**108**] in d_8 -THF gelöst und mit einem Äquivalent Ph_4PCl versetzt. Das entstandene NaCl wurde durch Dekantieren entfernt (Schema 55).



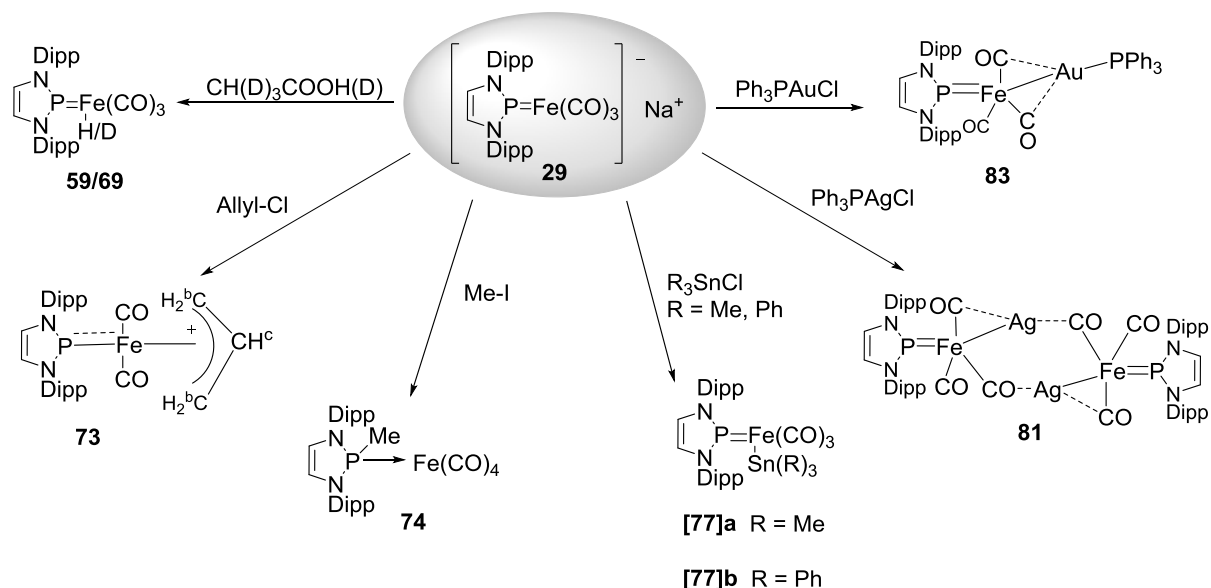
Schema 55: Umsetzung von Na[**108**] mit Ph_4PCl .

Anhand der spektroskopischen Daten konnte der Austausch bestätigt werden. Im ^{31}P -NMR Spektrum ist das unveränderte Signal des vermuteten Anions auszumachen und das Signal für PPh_4^+ (22.9 ppm). Im ^1H -NMR sind die Phenyl-Signale des Ph_4P^+ -Ions und die des Anions nachzuweisen. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden von PPh_4 **[108]** ($\tilde{\nu} = 2048, 2000, 1942, 1896, 1877 \text{ cm}^{-1}$) sind gegenüber den $\nu(\text{CO})$ -Banden von Na **[108]** ($\tilde{\nu} = 2048, 2012, 1979, 1903, 1889 \text{ cm}^{-1}$) rotverschoben. Auch hier kann als Ursache, wie schon bei Na **[29]** und PPh_4 **[29]**, die unterschiedliche Tendenz zur Ionenpaarung angenommen werden und die Abnahme der Schwingungsfrequenz lässt sich auch über die Berücksichtigung des Gegenions erklären. Das Produkt konnte noch nicht isoliert werden. Kristallisationsversuche, die bei **29** funktioniert hatten, waren in diesem Fall noch nicht erfolgreich.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Synthese und vollständige Charakterisierung des ersten anionischen Phospheniumkomplexes **29** erfolgen. Des Weiteren konnten experimentelle und theoretische Erkenntnisse zur Struktur und Reaktivität gewonnen werden.

Obwohl der N-heterocyclische Phospheniumligand in **29** den Rechnungen nach einen schwachen elektrophilen Charakter besitzt, kam dieser in chemischen Reaktionen mit Nucleophilen nicht zum Tragen. Die Ursache hierfür könnte an der negativen Gesamtladung des Komplexes liegen. Es erfolgten aber Reaktionen mit Elektrophilen. Diese verliefen bevorzugt am Eisen. Sowohl eine Protonierung als auch eine Deuterierung fanden am Eisen statt. Auch die Umsetzungen mit den Alkylierungsreagenzien Allylchlorid und *tert*-Butyliodid erfolgten am Eisen-Atom. Im Gegensatz dazu konnte durch Einsatz von Methyljodid eine Alkylierung am Phosphoratom beobachtet werden. Dies verdeutlichte, dass auch das Anion **29** den für einige neutrale Phospheniumkomplexe nachgewiesenen ambidenten Charakter aufzeigt.



Schema 56: Gesamtübersicht über alle charakterisierten und zum Teil kristallisierten Produkte aus den Umsetzungen von Na[29] .

Mit metallzentrierten Elektrophilen (R_3SnCl ($\text{R} = \text{Ph, Me}$), Ph_3PAgCl , Ph_3PAuCl) konnten ausschließlich Reaktionen unter Angriff des Elektrophils am Eisen verzeichnet werden. Bei der

Umsetzung mit $\text{Ph}_3\text{P}(\text{AgCl})$ konnte durch Tieftemperaturmessungen aufgedeckt werden, dass ein Ag_2Fe_2 -4-Kern-Komplex vorliegt, welcher bei Raumtemperatur einem dynamischen Austausch unterliegt. Dieses Produkt konnte allerdings nicht isoliert werden und die Strukturzuordnung hat daher nur einen vorläufigen Charakter. Im Gegensatz dazu ließ sich die entstandene Verbindung der Umsetzung von $\text{Na}[29]$ mit Ph_3PAuCl isolieren. Es konnte eine Kristallstruktur des Eisen-Goldkomplexes **83** erhalten werden, die das Vorliegen von „semi-verbrückten“ Carbonyl-Liganden zeigte.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit gelang die vollständige Charakterisierung des 1,3,2-Diazaphospholenium-tricarbonylhydridoferrats **59**. Des Weiteren wurden experimentelle Erkenntnisse zur Struktur und Reaktivität gewonnen. Bei der Umsetzung von Chloro-Diazaphospholen **27** und $\text{K}[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ wurde im Gegensatz zu literaturbekannten Beispielen kein Hydridtransfer vom Eisen- zum Phosphoratom beobachtet. Der gewünschte Komplex **59** konnte als ausschließliches Produkt gewonnen werden. Eine weitere Darstellungsmethode sollte die Umsetzung des sekundären Phosphans Dipp[**64**] mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ liefern. Tatsächlich ließ sich der gewünschte Komplex spektroskopisch nachweisen, jedoch erfolgte eine Weiterreaktion zu Komplex **98**.

Diese Verbindung ließ sich gezielt durch die Umsetzung von **59** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ herstellen. In dem entstandenen Mehrkernkomplex **98** lagen aufgrund der unterschiedlichen Co-Liganden verschieden lange Fe-P-Bindungen vor. Daraus resultierte die unsymmetrische Verbrückung des NHP-Liganden

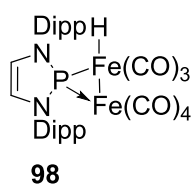


Abbildung 32: {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen}-heptacarbonylhydridodiferrat.

Ein weiterer interessanter Gesichtspunkt des Komplexes **59** stellte die Säure-Base-Reaktivität zu $\text{Na}[29]$ da. Es konnte gezeigt werden, dass es sich im Falle von $\text{Na}[29]$ um eine starke Base handelte, welche sehr leicht protoniert werden konnte. Zudem gelang es die aus früheren Arbeiten bereits bekannte Deprotonierung von **59** um die Base Imidazol-2-yliden **101** zu

erweitern. Untersuchungen bestätigten, dass **59** eine geringe kinetische Acidität besitzt und die Protonenübertragung deshalb kinetisch stark gehemmt ist.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Reaktivität der seltenen Verbindungsklasse des Bisphospheniumkomplexes **28** vorgenommen sowie neue Synthesemöglichkeiten dieser Verbindung vorgestellt.

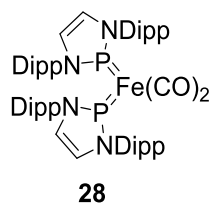
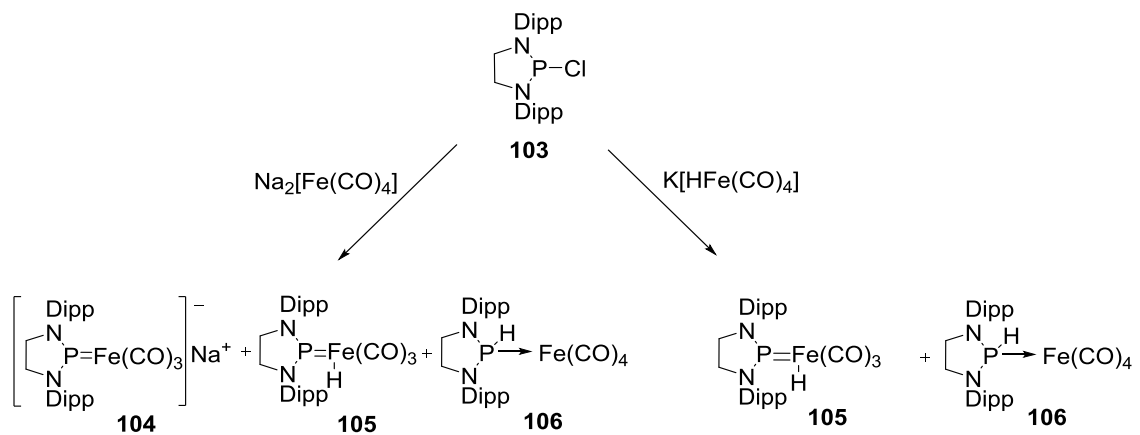


Abbildung 33: Bis-{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphenium}-dicarbonylferrat.

Die Reaktivitätsstudien zum Komplex **28** sollten Hinweise liefern, ob auch hier möglicherweise ein ambidenten Verhalten vorliegt. Es stellte sich allerdings heraus, dass Komplex **28** gegenüber nahezu allen eingesetzten Elektrophilen oder Nucleophilen inert war. Eine Umsetzung mit dem sterisch wenig gehinderten AgOTf verlief offenbar im Sinne einer Redoxreaktion, allerdings konnte die Konstitution des Produkts nicht ermittelt werden.

Im Unterschied zu den glatt verlaufenden Reaktionen des Chloro-Diazaphospholens **27** mit Fe-Carbonylarten verliefen analoge Umsetzungen des Chloro-Diazaphospholidins wenig selektiv. Die Synthesen zu den Komplexen erwiesen sich als schwierig, aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität des Diazaphospholidins **103** im Gegensatz zur ungesättigten Verbindung **27**. Dies hängt unter anderem mit der unterschiedlichen P-Cl-Bindungslänge zusammen und zeigte schon in anderen Reaktionen deutliche Auswirkungen auf das Reaktionsverhalten. Im Gegensatz zu den Komplexen mit Diazaphospholengruppen konnten hier nur Produktgemische nachgewiesen werden.



Schema 57: Umsetzung von **103** mit verschiedenen Eisencarbonylsalzen.

Es gelang aber einen Dieisenheptacarbonylhydridokomplex **107** durch Übertragung eines $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragmentes zu synthetisieren und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse vollständig zu charakterisieren.

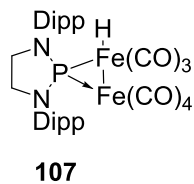


Abbildung 34: {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin}-heptacarbonylhydridodiferrat.

Auch hier kam es durch die unterschiedliche Anzahl an Carbonyl-Liganden zu einer Asymmetrie. Weiterhin gelang es Komplex **107** mit NaH zu deprotonieren und mit Ph_4PCl einen Kationenaustausch durchzuführen.

6 Conclusion

In this work the synthesis and characterization of the anionic phosphonium complex **29** was reported. Furthermore intense experimental and theoretical studies of structure and reactivity have been done.

Although theoretical studies showed that the N-heterocyclic phosphonium-ligand in **29** owns some electrophilic character, no reactions with nucleophiles could be observed. Certainly the negative charge of complex **29** have been responsible for this. As expected a variety of reactions with different electrophiles could be performed. Protonation as well as deuteration of the iron atom was successful. Treatment with alkylating reagents, like allyl chloride and *tert*-butyl-iodide, yielded products that showed iron-carbon bonds. On the contrary, treatment with MeI ended with the formation of a P-Me bond. These results indicate clearly the ambiphilic character of **29**.

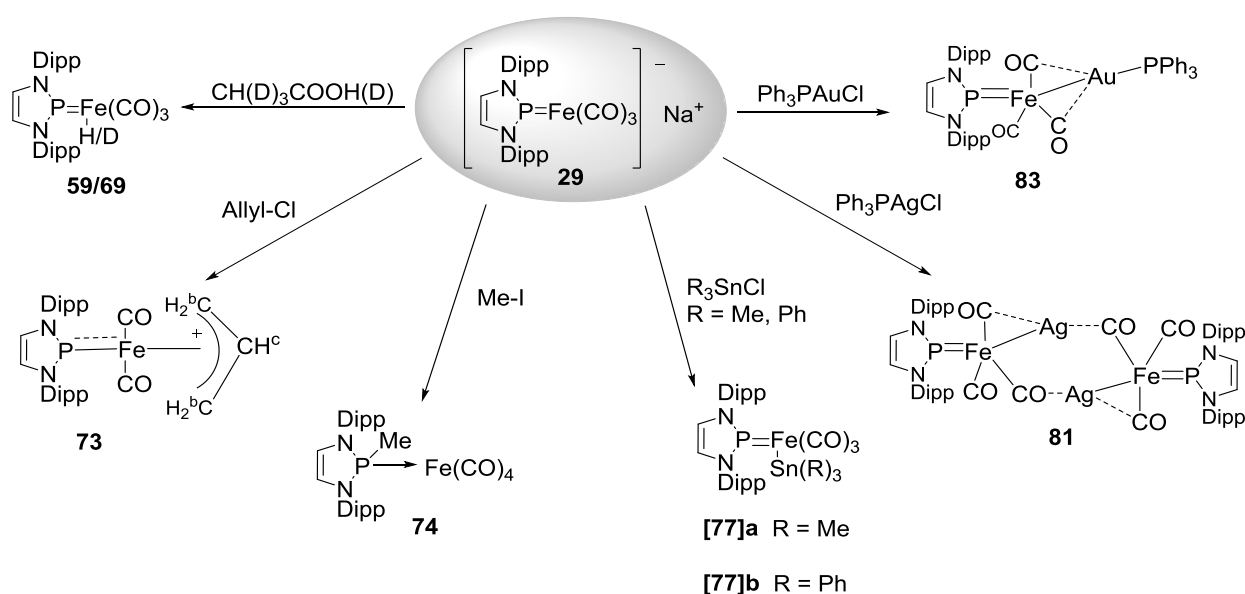


Figure 1: Overview of all characterized and crystalized products, which were obtained from Na[**29**].

The reaction between Na[**29**] and tin reagents (R_3SnCl ($\text{R} = \text{Ph, Me}$)) yielded the desired products **[77]a** and **[77]b**. Fortunately a crystal structure of **[77]b** could be obtained. By adding silver and gold reagents ($\text{Ph}_3\text{P}(\text{AgCl})$, $\text{Ph}_3\text{P}(\text{AuCl})$) the formation of an iron-transition metal bond could be realized successful. Based on low temperature NMR measurements and x-ray analysis of the silver side product, the structure of complex **81** could be postulated. Furthermore a crystal

structure of **83** could be obtained by salt elimination. X-ray analysis showed half-bridging CO ligands.

Another part of this work dealt with the synthesis and characterization of the 1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonylhydridoferrat **59**. A crystal structure could be obtained and experimental and theoretical studies of structure and reactivity have been done. In trying to synthesize **59** by treatment of 2-Chloro-diazaphospholene **27** with $K[HFe(CO)_4]$, the desired product was formed. Surprisingly no hydride transfer from the metal atom to the phosphor atom, like known in literature, could be monitored. A reaction between secondary phosphine Dipp[**64**] and $Fe_2(CO)_9$ yielded product **98**, but spectroscopy data produced evidence that **51** have been formed as transition product.

In further studies the formation of product **98**, a multicore-iron-hydride complex, could be realized successful. Starting from complex **59**, product **92** was sustained by treatment with $Fe_2(CO)_9$. Compound could be purified, isolated and fully characterized via x-ray analysis.

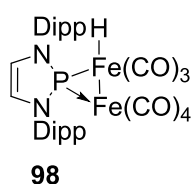


Figure 2: {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen}-heptacarbonylhydridodiferrat.

Due to the different number of co-ligands at the iron atoms the bonding-length of the Fe-P-bonds differ from bond lengths. Thus the NHP-unit adopts asymmetrical coordination.

Another interesting aspect of hydrid complex **59** is the acid-base-reactivity. The deprotonated form Na[**29**] is a strong base which could be easily protonated to form **51**. Former studies showed the reactivity of **59** towards bases. In this work deprotonation of **59** with imidazole-2-ylidene **101** could be presented. That highlighted the low kinetic acidity of **59** and indicated the proton transfer to be kinetically inhibited.

Another part of this work focused on new synthetic routes and the reactivity of bisphosphenium compound **28**.

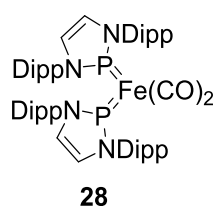


Figure 3: Bis-{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-dicarbonylferrat.

Investigations concerning the reactivity of **28** with various nucleophiles and electrophiles were done. Among a variety of reagents tested, only in one instance could a reaction be observed, which was when using the silver salt AgOTf. Unfortunately the products of this reaction could neither be isolated nor characterized, which will be the focus of future work for this reaction.

In contrast to the positive reactions of 2-chloro-1,3,2-diazaphospholene **27** with iron carbonylates, conversions of 2-chloro-1,3,2-diazaphospholidine **103** with iron carbonylates turned out to be more challenging. The reactions showed a loss of selectivity that can be traced back to the differences of P-Cl bond lengths in 2-chloro-diazaphospholenes and 2-chloro-diazaphospholidines. Due to similar solubility of all compounds separation to pure products have not been successful.

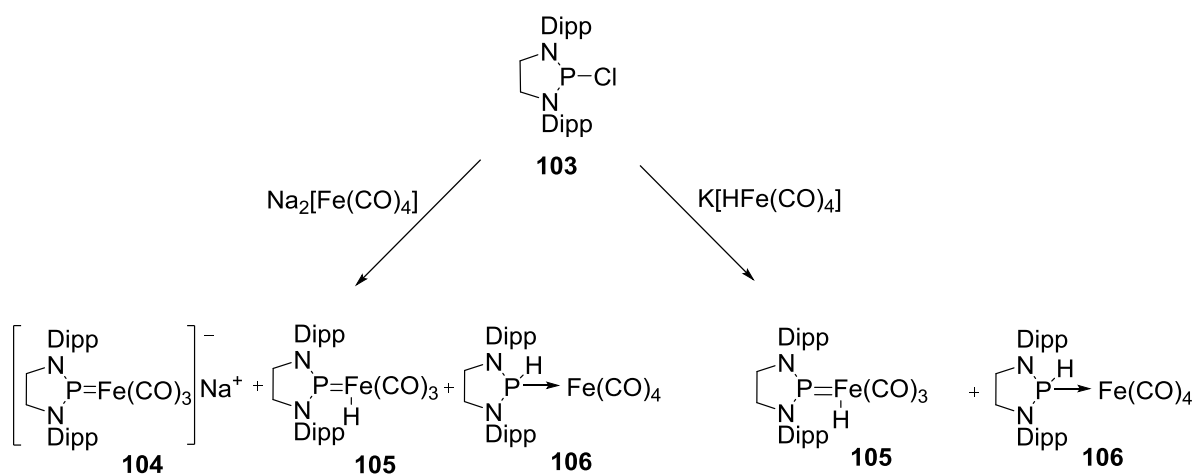


Figure 4: Reaction of **103** with various iron carbonyl salts.

The transfer of a $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -fragment yielded in the multicore complex **107**, which could be identified and fully characterized via x-ray analysis.

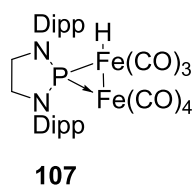


Figure 5: {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidine}-heptacarbonylhydridodiferrat.

Compound **107** represents the first complex that was isolated of the reaction between 2-chloro-diazaphospholidine **103** and an iron carbonyl salt. Complex **107** could be deprotonated with NaH and a cation exchange of Na⁺ to Ph₄P⁺ turned out to be successful.

7 Experimenteller Teil

7.1 Arbeitsbedingungen

Alle Arbeiten wurden aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit unter Inertgasatmosphäre (Argon) in ausgeheizten Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren gereinigt und getrocknet.^[133]

7.2 Verwendete Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden nach Literaturangaben dargestellt:

1,4-Di-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien^[134]

2-Chloro-1,3-di-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazaphospholen^[135]

2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen^[108,135]

1,1',3,3'-Tetradiisopropylphenyl-1,1',3,3'-tetrahydro-2,2'-bi-1,3,2-diazaphospholen^[108]

$K[HFe(CO)_4]$ ^[122]

Imidazolium-Salz *i*Pr-HCl^[136]

1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden^[137]

Triphenylphosphangoldchlorid^[99]

Triphenylphosphansilberchlorid^[97]

Alle übrigen Substanzen wurden im Handel käuflich erworben oder aus Laborbeständen übernommen.

7.3 Analytische Untersuchungsmethoden

Kernresonanzspektren

NMR-Spektren wurden auf Bruker AV-250 (^1H , ^{13}C , ^{31}P , Sn) oder Bruker AV 400 (^1H , ^{13}C , ^{31}P , Sn) Spektrometern gemessen. Die NMR-Spektren wurden von Frau *K. Török*, Frau *M. Benzinger*, Frau *B. Förtsch* und Herrn *B. Rau* gemessen.

^1H -NMR: 250.0 / 400.1MHz,

ext. Standard: TMS; $\delta = 0.0$ ($\Xi = 100.000000$ MHz)

^{13}C -NMR: 62.9 / 100.5 MHz,

ext. Standard: TMS; $\delta = 0.0$ ($\Xi = 25.1454004$ MHz)

^{31}P -NMR: 101.2 / 161.9 MHz,

ext. Standard: 85 % H_3PO_4 ; $\delta = 0.0$ ($\Xi = 40.480737$ MHz)

^{119}Sn -NMR: 148.7 MHz,

ext. Standard: SnMe_4 ; $\delta = 0.0$ ($\Xi = 37.290632$ MHz)

IR-Spektren

FT-IR-Spektren fester Proben wurden auf einem mit einer iD5-ATR-Einheit ausgestatteten FT-Thermo Scientific Nicolet iS5 Spektrometer aufgenommen.

Elementaranalysen

Die C, H, N-Analysen wurden mit einem Perkin Elmer 240 CHSN/O Analysator von Frau *B. Förtsch* durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmungen

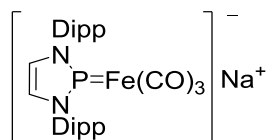
Die Schmelzpunktbestimmungen erfolgten in abgeschmolzenen Kapillaren mit einer Büchi Melting Point B-545 Schmelzpunkt-Bestimmungsapparatur.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Verwendet wurde ein Diffraktometer vom Typ Nonius Kappa CCD (Mo K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71703 \text{ \AA}$) und ein Bruker Kappa Apex II Duo Diffraktometer mit einem CCD-Detektor und einem Oxford Cryostream 700 Kühlvorrichtung (Mo K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71703 \text{ \AA}$ oder Cu K_{α} -Strahlung, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). Die Messungen wurden bei 100 (2) K durchgeführt von *Dr. W. Frey*. Die Berechnungen der Strukturparameter wurden von *Dipl.Chem. J. Bender, Dr. D. Förster, Dr. W. Frey* mit den Programmpaketen SHELXS, SHELXL und SHELXTL-Plus^[138] durchgeführt.

7.4 Synthese und Charakterisierung

7.4.1 Darstellung von Natrium {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarbonylferrat



29

(a) Eine Lösung von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (390 mg, 1.12 mmol) in THF (20 mL) wurde mit einem Trockeneis-Aceton-Bad auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und tropfenweise mit **27** (500 mg, 1.12 mmol) in THF (5 mL) versetzt. Die Lösung wurde langsam im Verlauf von 2 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, weitere zwei Stunden gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingeeengt und mit Hexan gewaschen. Trocknung des braunen Feststoffes im Vakuum lieferte 312 mg (48 %) eines luft- und wasserempfindlichen Feststoffes, der ohne weitere Reinigung für Folgereaktionen eingesetzt wurde. Schmelzpunkt: $306\text{ }^\circ\text{C}$.

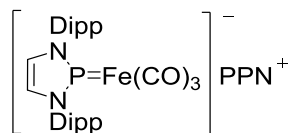
(b) Eine Lösung von **59** (200 mg, 365 μmol) in THF (10 mL) wurde mit festem NaH (8.7 mg, 365 μmol) versetzt. Die Mischung wurde 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges NaH wurde durch Filtration entfernt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene braune, luft- und wasserempfindliche Feststoff 141 mg (67 %) wurde mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Schmelzpunkt: $306\text{ }^\circ\text{C}$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF): $\delta = 211.1$ (s).

^1H -NMR (d_8 -THF): $\delta = 7.21$ (m, 6H, C_6H_3), 6.48 (d, 2H, =CH, $^3J_{\text{PH}} = 3.8$ Hz), 3.48 (sept, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.37 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.21 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz).

IR: $\tilde{\nu} = 1912, 1834, 1767\text{ cm}^{-1}$.

7.4.2 Darstellung von Bis(triphenylphosphin)iminium-{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarboxylferrat



29

Eine Lösung von **59** (310 mg, 0.566 mmol) in THF (12 mL) wurde mit festem NaH (13.5 mg, 0.566 mmol) versetzt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur PPN⁺ Cl⁻ (324 mg, 0.566 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, um das entstandene NaCl zu entfernen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit Diethylether gewaschen und das Filtrat bis zur Trockene eingeeengt. Das Produkt konnte als orangener Feststoff 480 mg (76 %) isoliert werden. Schmelzpunkt: 350 °C.

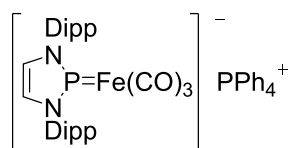
³¹P{¹H}-NMR (*d*₈-THF): δ = 197.6 (s), 22.3 (s).

¹H-NMR (*d*₈-THF): δ = 7.39 (m, 30H, C₆H₅), 6.99 (m, 6H, C₆H₃), 6.17 (d, 2H, =CH, ³J_{HH} = 3.81 Hz), 3.47 (sept, 4H, CH(CH₃)₂), 1.22 (d, 12H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.81 Hz), 1.05 (d, 12H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.81 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (*d*₈-THF): δ = 229.81 (d, CO, ²J_{PC} = 13.87 Hz), 138.57 (d, *i*-C, ²J_{PC} = 7.39 Hz), 133.78 (s, *i*-C₆H₅, PPN⁺), 132.53 (m, *m/p*-C₆H₅, PPN⁺, ^{2/4}J_{PC} = 7.39 Hz), 129.65 (m, *o*-C₆H₅, PPN⁺, ³J_{PC} = 6.70 Hz), 127.50 (dd, *o*-C), 127.04 (s, *p*-C), 123.04 (s, *m*-C), 120.89 (d, =CH, ²J_{PC} = 5.08 Hz), 28.67 (s, C(CH₃)₂), 24.47 (s, CH₃), 23.45 (s, CH₃).

IR: $\tilde{\nu}$ = 1899, 1818, 1803 cm⁻¹.

7.4.3 Darstellung von Tetraphenylphosphonium-{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarboxylferrat



29

Eine Lösung von Na[29] wurde wie beschrieben aus Komplex **59** (200 mg, 365 μmol) und NaH (8.7 mg, 365 μmol) hergestellt. Unter Rühren wurde $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ (137 mg, 365 μmol) zugegeben. Nach zehn Minuten wurde filtriert, um das entstandene NaCl abzutrennen. Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in einer kleinen Menge THF aufgenommen. Aufbewahrung der Lösung bei 4 °C lieferte orangefarbene Kristalle (Ausbeute: 230 mg (71 %), Schmelzpunkt >350 °C (Zersetzung)).

Das Produkt wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

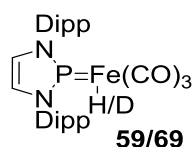
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF): $\delta = 197.9$ (s, P-Fe), 22.7 (s, PPh_4).

^1H -NMR (d_8 -THF): $\delta = 7.73$ (m, 4H, C_6H_5), 7.60 (m, 16H, C_6H_5), 7.01 (m, 6H, C_6H_3), 6.19 (d, 2H, =CH, $^3J_{\text{PH}} = 3.2$ Hz), 3.41 (sept, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.19 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.04 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF): $\delta = 229.2$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.2$ Hz, CO), 147.4 (s, o -C), 137.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz, i -C), 134.8 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.95$ Hz, p -C(PPh_4)), 134.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz, o -C(PPh_4)), 130.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.9$ Hz, m -C(PPh_4)), 126.6 (s, p -C), 122.5 (s, m -C), 120.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz, =CH), 28.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 23.8 (s, CH_3), 22.8 (s, CH_3).

IR: $\tilde{\nu} = 1894, 1813, 1798$ cm^{-1} .

7.4.4 Darstellung des {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarbonyl-hydrido/deuterido-ferrats



Eine Lösung von Na[29] (5 mg) in THF- d_8 wurde mit einem Tropfen wasserfreier Essigsäure bzw. deuterierter Essigsäure- d_4 umgesetzt. Dabei konnte die Verbindung **59** und **69** erhalten werden.

59: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF): $\delta = 225.0$ (s).

$^1\text{H-NMR}$ (d_8 -THF): $\delta = 7.18$ (m, 6H, C_6H_3), 6.13 (d, 2H, $^3J_{\text{PH}} = 6.7$ Hz, =CH), 3.07 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.10 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), -8.88 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 88.1$ Hz, FeH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF) $\delta = 214.30$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.6$ Hz, CO), 147.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, o -C), 132.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz, i -C), 130.2 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz, p -C), 124.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.0$ Hz, m -C), 123.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz, =CH), 28.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.4 (s, CH_3), 23.0 (s, CH_3).

IR: $\tilde{\nu} = 2014, 1960, 1933$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: berechnet $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{FeN}_2\text{O}_3\text{P}$ (548.19): C 63.51 H 6.80 N 5.11; gefunden C 62.42 H 6.61 N 5.05.

69: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (d_8 -THF): $\delta = 228.1$ (t, $^2J_{\text{PD}} = 13.5$ Hz).

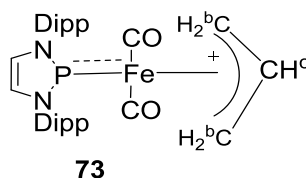
^1H NMR (d_8 -THF): $\delta = 7.36$ (m, 2 H, C_6H_3), 7.24 (m, 4 H, C_6H_3), 6.88 (d, 2 H, =CH, $^3J_{\text{PH}} = 6.8$ Hz), 2.89 (sept, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.19 (d, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.11 (d, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz).

7.4.5 Umsetzung von Na[29] mit *tert*-Butyliodid

Eine Lösung von Na[29] (110 mg, 0.18 mmol) in THF (6 mL) wurde mit *tert*-Butyliodid (33.6 mg, 0.19 mmol) bei Raumtemperatur versetzt und für 16 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung färbte sich von hellrot nach dunkelrot. Das Produkt konnte nicht isoliert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (Pentan): $\delta = 221.9$ (s).

7.4.6 Umsetzung von Na[29] mit Allylchlorid



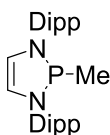
Eine Lösung von Na[29] (110 mg, 0.18 mmol) in THF (6 mL) wurde mit Allylchlorid (13.9 mg, 0.18 mmol) bei Raumtemperatur versetzt und für 36 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung

färbte sich von rot nach orange. Das Produkt konnte anhand von NMR-Daten identifiziert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = 211.3$ (s).

^1H NMR (C_6D_6): $\delta = 7.27$ - 7.10 (m, 6 H, C_6H_3), 6.13 (d, 2 H, =CH, $^3J_{\text{PH}} = 4.43$ Hz), 4.31 (tt, 1 H, CH_2CHCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6.2, 11.3$ Hz), 3.32 (sept., 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 2.38 (d, 2 H, CH_2CHCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz), 1.60 (dd, 2 H, CH_2CHCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 11.2, ^4J_{\text{PH}} = 19.4$ Hz), 1.33 (d, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.14 (d, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz).

7.4.7 Darstellung von 2-Methyl-1,3-di-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazaphospholen



76

Eine Lösung von **27** (1.00 g, 2.25 mmol) in Et_2O (20 mL) wurde zu einer Lösung von MeMgI (374 mg, 2.25 mmol) in Et_2O (15 mL) zu getropft. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand anschließend in Hexan aufgenommen. Die entstandene Suspension wurde filtriert und im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Das Phosphan **76** verblieb als gelber Feststoff (91 %), der ohne weitere Reinigung für Folgereaktionen eingesetzt wurde.

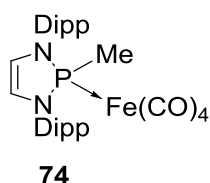
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 111.9$ (s).

^1H NMR (C_6D_6): $\delta = 7.2 - 7.1$ (m, 6H, C_6H_3), 5.74 (d, 2H, $^3J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz, =CH), 3.83 (dsept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 3.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.65 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.43 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.04 (d, 3H, $^1J_{\text{PH}} = 8.5$ Hz, PCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 148.9$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, *o*-C), 148.4 (s, *o*-C), 138.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, *i*-C), 127.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz, *m*-C), 124.9 (s, *p*-C), 124.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.3$ Hz, *m*-C), 119.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz,

=CH), 29.1 (d, $^4J_{PC} = 6.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.9 (s, CH_3), 25.4 (s, CH_3), 25.1 (s, CH_3), 24.2 (d, $^5J_{PC} = 2.7$ Hz, CH_3), 19.8 (d, $^1J_{PC} = 48.2$ Hz, CH_3).

7.4.8 Darstellung von {2-methyl-1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholene}-tetracarbonyleisen



a) Eine Lösung von Na[**29**] wurde, wie in 7.4.1 Variante (a) ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$) (390 mg, 1.12 mmol) und **27** (500 mg, 1.12 mmol) beschrieben, hergestellt und auf -78 °C gekühlt. Frisch destilliertes Mel (160 mg, 1.12 mmol) wurde tropfenweise hinzugegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere zwei Stunden gerührt. Ein ^{31}P NMR Spektrum zeigte Signale bei 169.4 ppm und 110.5 ppm, welche dem Phosphan **76** und dem neu entstandenen Komplex **74** zugeordnet werden konnten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Rückstand in Hexan aufgenommen. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in einer geringen Menge Hexan gelöst. Aufbewahrung bei 4 °C lieferte gelbe Kristalle (Ausbeute: 35 mg (53 %) vom Schmelzpunkt >350 °C (Zersetzung)).

b) Das Phosphan **76** (340 mg, 0.73 mmol) wurde in Toluol (10 mL) gelöst und mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (260 mg, 0.73 mmol) versetzt. Die Mischung wurde über Nacht gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Kristallisation bei 4 °C lieferte den Komplex **74** (Ausbeute: 375 mg (87 %)) in Form gelber Kristalle. Schmelzpunkt: >350 °C (Zersetzung).

Das Produkt wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 169.4$ (s).

^1H NMR- (C_6D_6): $\delta = 7.07$ (m, 6H, C_6H_3), 5.76 (d, 2H, $^3J_{\text{PH}} = 11.0$ Hz, =CH), 3.75 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.41 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.96 (d, 3H, $^2J_{\text{PH}} = 5.2$ Hz, PCH_3), 1.48 (d, 6H,

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF): $\delta = 216.8$ (d, CO, $^2J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz), 147.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.2$ Hz, o -C), 133.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz, i -C), 130.5 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.0$ Hz, p -C), 127.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, =CH), 124.6 (d, $^4J_{\text{PC}} = 0.5$ Hz, m -C), 29.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.9 (s, CH_3), 23.1 (s, CH_3), 0.00 (d, $^2J_{^{119/117}\text{SnC}} = 436/436$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$).

IR: $\tilde{\nu} = 2001, 1935$ cm^{-1} .

77b: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF): $\delta = 251.2$ (s, $^2J_{^{119/117}\text{SnP}} = 221/220$ Hz).

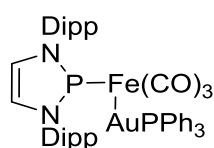
^1H -NMR (d_8 -THF): $\delta = 7.45$ - 7.05 (m, 23H, C_6H_3 , C_6H_5 und =CH), 3.13 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF): $\delta = 214.7$ (d, CO, $^2J_{\text{PC}} = 8.8$ Hz), 147.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, i -C), 145.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz, o -C), 137.0 (s, o -C), 133.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.4$ Hz, o -C), 130.5 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.3$ Hz, m -C), 127.9 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz, p -C), 127.69 (s, m -C), 127.68 (s, p -C), 124.6 (s, i -C), 29.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 (s, CH_3), 22.8 (s, CH_3).

IR: $\tilde{\nu} = 2064, 1978, 1909$ cm^{-1} .

–Elementaranalyse: berechnet $\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{FeN}_2\text{O}_4\text{PSn}$ (926.20) C 62.30 H 5.55 N 3.03; gefunden C 61.50 H 5.08 N 3.13.

7.4.10 Darstellung von {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphenium}-triphenylgold-tricarbonylferrat



83

Eine wie beschrieben aus **59** (100 mg, 0.18 mmol) und NaH (13 mg, 0.54 mmol) hergestellte Lösung von Na[**29**] in THF (5 mL) wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von (Triphenylphosphan)gold(I)chlorid (80 mg, 0.162 mmol) in THF (3 mL) versetzt. Nach wenigen Sekunden war ein Farbumschlag von rot nach orange sichtbar. Das Produkt wurde nach Kristallisation bei -18 °C in Form orangefarbener Kristalle isoliert.

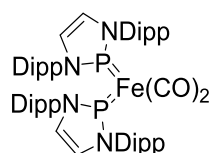
Das Produkt wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF): $\delta = 221.6, 46.1, 41.3$.

^1H NMR (d_8 -THF): $\delta = 7.56\text{-}7.01$ (m, 18H, C_6H_3 , C_6H_5), 6.83 (d, 2H, =CH, $^3J_{\text{PH}} = 4.9$ Hz), 3.28 (sept, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.03 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 0.98 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz).

IR: $\tilde{\nu} = 2047, 1941, 1882$ cm^{-1} .

7.4.11 Darstellung von Bis-{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphenium}-dicarbonylferrat



28

Alternativ zur bereits beschriebenen Methode^[54] wurde **28** aus $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und **27** bzw. aus **88** und nach folgenden Vorschriften hergestellt.

(a) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (390 mg, 1.12 mmol) wurde in THF (20 mL) gelöst und für 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf -78 °C abgekühlt. Eine Lösung von **27** (500 mg, 1.12 mmol) in THF (5 mL) wurde tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde die Kühlung entfernt. Nachdem die Lösung wieder Raumtemperatur erreicht hatte, wurde diese noch weitere zwei Stunden gerührt und anschließend filtriert. Die Lösung wurde erneut auf -78 °C abgekühlt und ein weiteres Äquivalent von **27** zugegeben. Nach weiteren zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der entstandene schwarze Feststoff in Hexan aufgenommen. Die Suspension wurde filtriert. Bei Aufbewahrung des Filtrats bei 4 °C schied sich **28** in Form roter Kristalle vom Schmelzpunkt >350 °C (Zersetzung) ab. (Ausbeute: 570 mg (55 %)).

(b) Eine Mischung von **88** (100 mg, 0.12 mmol), $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (21 mg, 0.06 mmol) und Toluol (10 mL) wurde ca. zwei Stunden im Ultraschallbad bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende Feststoff wurde in Pentan

aufgenommen. Kristallisation bei 4 °C lieferte den Komplex **28** in Form roter Kristalle. Schmelzpunkt: >350 °C (Zersetzung).

Das Produkt wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

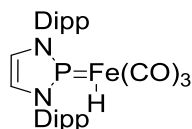
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 217.7$ (s).

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.19$ (m, 2H, C_6H_3), 7.09 (m, 4H, C_6H_3), 6.09 (s, 2H, =CH), 3.25 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 222.4$ (s, CO), 147.7 (s, *o*-C), 136.6 (s, *i*-C), 129.5 (s, *p*-C), 124.8 (s, =CH), 124.6 (s, *m*-C), 29.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.6 (s, CH_3), 24.0 (s, CH_3).

IR: $\tilde{\nu} = 1930, 1883$ cm^{-1} .

7.4.12 Darstellung von {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarbonylhydridoferrat



59

$\text{K}[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ (234 mg, 1.12 mmol) und THF (3 mL) wurden in einen Schlenkkolben gegeben und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit einem Trockeneis-Aceton-Bad auf -78 °C gekühlt. Eine Lösung von **27** (500 mg, 1.12 mmol) in THF (5 mL) wurde langsam zu getropft. Anschließend wurde die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere zwei Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der entstandene schwarze Feststoff mit Hexan extrahiert. Entstandene Salze wurden durch Filtration entfernt und das Filtrat zur Trockene eingengt. Der Feststoff wurde in etwas Hexan aufgenommen. Bei 4 °C konnte das Produkt 573 mg (93 %) in Form gelber Kristalle erhalten werden. Schmelzpunkt: >350 °C (Zersetzung).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 225.0$ (s).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.18$ (m, 6H, C_6H_3), 6.13 (d, 2H, $^3J_{\text{PH}} = 6.7$ Hz, =CH), 3.07 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.10 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), -8.88 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 88.1$ Hz, FeH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 214.30$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.6$ Hz, CO), 147.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, *o*-C), 132.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz, *i*-C), 130.2 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz, *p*-C), 124.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.0$ Hz, *m*-C), 123.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz, =CH), 28.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.4 (s, CH_3), 23.0 (s, CH_3).

IR: $\tilde{\nu} = 2014, 1960, 1933$ cm^{-1} .

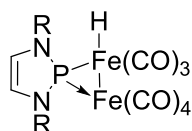
Elementaranalyse: berechnet $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{FeN}_2\text{O}_3\text{P}$ (548.19): C 63.51 H 6.80 N 5.11; gefunden C 62.42 H 6.61 N 5.05.

7.4.13 Umsetzung von Dipp[64] mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Eine Lösung von Dipp[64] (44 mg, 0.10 mmol) in Toluol (4 mL) wurde mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (38 mg, 0.10 mmol) bei Raumtemperatur versetzt und für 48 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung färbte sich von hellgelb nach gelb. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der entstandene Feststoff in Pentan aufgenommen. Das Produkt konnte nicht isoliert werden. Es waren Spuren eines Nebenproduktes bei 260 ppm zu sehen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (Pentan): $\delta = 137.4$ (s).

7.4.14 Darstellung von {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphen}-heptacarbonylhydridodiferrat



98

Eine Mischung von **59** (150 mg, 0.274 mmol), $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (0.099 mg, 0.274 mmol) und Toluol (10 mL) wurde bei Raumtemperatur für 18 Stunden lang gerührt. Die Reaktionslösung verfärbte sich von hellorange nach dunkelrot und das $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ hatte sich fast vollständig gelöst. Anschließend wurden flüchtige Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der schwarze Rückstand

in Pentan aufgenommen und filtriert. Kristallisation bei 4 °C lieferte den Komplex **98** in Form orangener Kristalle. Schmelzpunkt: 166 °C.

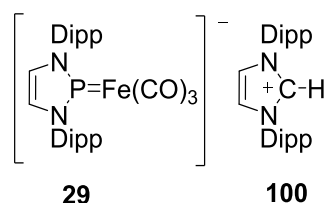
Das Produkt wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF): $\delta = 260.8$ (s).

^1H NMR (d_8 -THF): $\delta = 7.21$ (br m, 6H, C_6H_3), 6.38 (d, 2H, =CH, $^3J_{\text{PH}} = 11.1$ Hz), 1.35 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.16 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz), 1.02 (br m, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

IR: $\tilde{\nu} = 2076, 2050, 2001, 1978, 1959$ cm^{-1} .

7.4.15 Darstellung von 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium-{1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarboxylferrat



a) Komplex **59** (33 mg, 0.085 mmol) und 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-yliden (47 mg, 0.085 mmol) wurden in C_6D_6 gelöst. Eine Reaktionskontrolle, welche anhand von ^1H -NMR Spektroskopie durchgeführt wurde, zeigte, dass noch Spuren des Hydrid-Signals vorhanden waren. Um das Gleichgewicht zu verschieben wurde die Reaktion in einem Verhältnis von 1:2 durchgeführt.

b) Komplex **59** (12 mg, 0.002 mmol) und 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-yliden (18 mg, 0.004 mmol) wurden in C_7D_8 gelöst und ohne weitere Aufarbeitung gemessen. Nach Kristallisation bei Raumtemperatur wurde das Produkt in Form orangener Kristalle erhalten. Schmelzpunkt: 163 °C.

a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 207.60$ (s)

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.72$ (br s, 2H, =CH, Kation), 7.32-6.94 (m, 12H, C_6H_3), 6.36 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 3.24$, =CH), 3.77 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.81$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Anion), 2.26 (br m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Kation), 1.60 (d, 12H,

$^2J_{\text{HH}} = 6.67$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Anion), 1.29 (d, 12H, $^2J_{\text{HH}} = 6.86$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Anion) 0.98 (br m, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Kation), -8.88 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 88.1$ Hz, FeH).

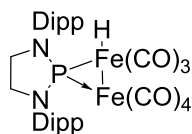
b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_7D_8): $\delta = 207.43$ (s).

^1H -NMR (C_7D_8): $\delta = 7.67$ (s, 2H, =CH, Kation), 7.35-6.84 (m, 18 H, C_6H_3), 6.57 (s, 2H, =CH, freies Carben), 6.43 (s, 2H, =CH, Anion), 3.82 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.72$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Anion), 2.94 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.76$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, freies Carben), 2.29 (br s, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Kation), 1.66 (d, 12H, $^2J_{\text{HH}} = 6.64$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Anion), 1.37 (d, 12H, $^2J_{\text{HH}} = 6.64$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Anion), 1.32 (d, 12H, $^2J_{\text{HH}} = 6.64$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, freies Carben), 1.23 (d, 12H, $^2J_{\text{PH}} = 6.81$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, freies Carben), 1.08 (br. s, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Kation), 1.03 (br. d, 12H, $^2J_{\text{PH}} = 5.28$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Kation).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_7D_8): $\delta = 230.82$ (d, CO, $^2J_{\text{PC}} = 11.09$ Hz, Anion), 219.75 (s, N-C-N, freies Carben), 148.54 (s, C_6H_3), 146.44 (s, C_6H_3), 145.50 (s, C_6H_3), 139.21 (s, C_6H_3), 132.37 (s, C_6H_3), 130.61 (s, C_6H_3), 127.15 (m, =CH, Kation), 124.18 (s, C_6H_3), 123.98 (s, C_6H_3), 121.54 (s, =CH, freies Carben), 122.12 (s, =CH, Anion), 29.30 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Anion), 29.02 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, freies Carben), 28.90 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Kation), 25.53 (s, CH_3 , Anion), 25.20 (s, CH_3 , freies Carben), 24.29 (s, CH_3 , Kation), 24.21 (s, CH_3 , Anion), 23.58 (s, CH_3 , freies Carben).

IR: $\tilde{\nu} = 2019, 1896, 1799$ cm^{-1} .

7.4.16 Darstellung von {1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin}-heptacarbonylhydridodiferrat



107

Eine Lösung von **103** (225 mg, 0.5 mmol) in Et_2O (7 mL) wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von $\text{K}[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ (100 mg, 0.5 mmol) in Et_2O (7 mL) getropft. Nach Beendigung der Reaktion, überprüft durch eine Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der schwarze Rückstand in Toluol aufgenommen. Nach Filtration wurde das Filtrat mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (1.45 g, 4.0 mmol) versetzt und die Mischung 12 Stunden

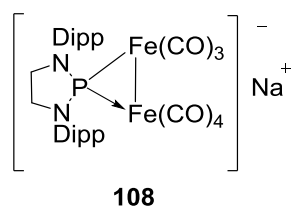
lang gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der enthaltene Rückstand wurde in Pentan aufgenommen und filtriert. Kristallisation bei 4 °C lieferte Komplex **107** in Form gelber Kristalle. Schmelzpunkt: 159 °C (Zersetzung).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF): $\delta = 261.6$ (s).

^1H NMR (d_8 -THF): $\delta = 7.17$ (m, 6H, C_6H_3), 3.95 (br s, 2H, NCH_2), 3.79 (m, 2H, NCH_2), 3.65 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (d, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 1.17 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.11 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.07 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), -10.68 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 70.6$ Hz, FeH).

IR: $\tilde{\nu} = 2077, 2020, 2010, 1991, 1956$ cm^{-1} .

7.4.17 Darstellung von Natrium{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin}-heptacarbonyldiferrat



Zu einer Lösung von **107** (20 mg, 27 μmol) in d_8 -THF wurde ein Überschuss NaH zugegeben. Als Reaktionskontrolle wurde ein ^1H -NMR Spektrum aufgenommen, um zu zeigen, dass eine vollständige Deprotonierung stattgefunden hatte und die markanten Hydridsignale verschwunden waren. Nach 12 Stunden war die Reaktion beendet und überschüssiges NaH wurde durch Dekantieren der Lösung entfernt. Im Folgenden wurde eine spektroskopische Charakterisierung durchgeführt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene tiefdunkelrote Feststoff zur Bestimmung des Schmelzpunktes (162 °C Zersetzung) und zur Messung eines Infrarot-Spektrums verwendet.

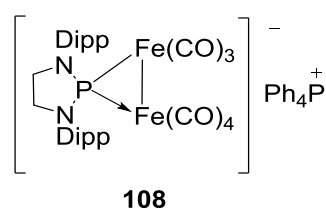
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF): $\delta = 261.6$ (s).

^1H -NMR (d_8 -THF): $\delta = 7.06$ (br s, 6H, C_6H_3), 3.78 (sept, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 3.66 (d, 4H, $=\text{CH}$, $^3J_{\text{PH}} = 4.6$ Hz), 1.37 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), 1.13 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF): $\delta = 227.2$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, CO), 150.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, o -C), 141.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, i -C), 127.2 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.3$ Hz, m -C), 123.8 (d, $^5J_{\text{PC}} = 0.8$ Hz, p -C), 54.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 1.68$ Hz, NCH_2), 28.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.8 (s, CH_3), 22.9 (s, CH_3).

IR: $\tilde{\nu} = 2048, 2012, 1979, 1903, 1889$ cm^{-1} .

7.4.18 Darstellung von Tetraphenylphosphonium{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin}-heptacarbonyldiferrat



Eine Lösung des $\text{Na}[108]$ wurde wie in 7.4.17 (dieses Mal in THF) beschrieben aus **107** (20 mg, 27 μmol) und einem Überschuss an NaH dargestellt und mit $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ (10 mg, 27 μmol) versetzt. Anschließend wurde die Lösung durch Dekantieren von den vorhandene Feststoffen (NaH und NaCl) abgetrennt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wurde als tief dunkelroter Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 161 $^\circ\text{C}$ (Zersetzung).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF): $\delta = 261.3$ (s, P-Fe), 22.9 (s, PPh_4).

^1H NMR (d_8 -THF): $\delta = 7.86$ (m, 4H, C_6H_5), $7.72 - 7.64$ (m, 16H, C_6H_5), 7.02 (br s, 6H, C_6H_3), 3.78 (sept, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 3.66 (d, 4H, $=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{PH}} = 4.4$ Hz), 1.35 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.12 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF): $\delta = 225.7$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.4$ Hz, CO), 149.8 (s, o -C), 141.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.0$ Hz, i -C), 135.3 (s, p -C(PPh_4)), 134.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.4$ Hz, m -C(PPh_4)), 130.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.7$ Hz, o -C(PPh_4)), 126.6 (s, p -C), 123.3 (s, m -C), 118.7 (s, i -C(PPh_4)), 117.3 (s, p -C(PPh_4)), 53.7 (s, $=\text{CH}_2$), 28.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.6 (s, CH_3), 22.5 (s, CH_3).

IR: $\tilde{\nu} = 2048, 2000, 1942, 1896, 1877$ cm^{-1}

8 Kristallographischer Anhang

8.1 Kristallographische Daten

Tetraphenylphosphonium-{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarboxylferrat

veröffentlicht in B. Stadelmann, J. Bender, D. Förster, W. Frey, M. Nieger und D. Gudat, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 6023-6031. (CCDC 1032393)

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Verbindung Ph₄P[29]

Empirical formula	C ₂₉ H ₃₆ Fe N ₂ O ₃ P – C ₂₄ H ₂₀ P – 1.5 THF
Formula weight	994.94
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	orthorhombic, Pna2 ₁
Unit cell dimensions	a = 19.0086 (16) Å alpha = 90 deg b = 12.8494 (10) Å beta = 90 deg. c = 43.849 (3) Å gamma = 90 deg.
Volume	10710.2 (14) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.234 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.390 mm ⁻¹
F (000)	4224
Crystal size	0.28 x 0.22 x 0.04 mm
Diffractometer	Bruker Kappa APEX II Duo CCD (KRYO-FLEX)
Theta range for data collection	3.01 – 25.17 deg.
Limiting indices	–20<=h<=22, –15<=k<=15, –49<=l<=52
Reflections collected / unique	56200 / 18548 [R(int) = 0.0998]
Completeness to theta = 25.17	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical
Refinement method	Full matrix least squares on F ²
Data / restraints / parameters	18548 / 88 / 1232
Goodness-of-fit on F ²	1.036
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0627, wR2 = 0.1193
R indices (all data)	R1 = 0.0983, wR2 = 0.1319
Largest diff. Peak and hole	0.851 and –0.498 e Å ⁻³

{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-triphenylstannyl-tricarbonyl-ferrat

veröffentlicht in B. Stadelmann, J. Bender, D. Förster, W. Frey, M. Nieger und D. Gudat, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 6023-6031. (CCDC 1032394)

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Verbindung 77b

Empirical formula	C ₄₇ H ₅₁ Fe N ₂ O ₃ P Sn
Formula weight	897.41
Temperature	100(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 11.5843 (6) Å alpha = 92.606(3) deg b = 12.2340 (6) Å beta = 103.175(3) deg. c = 17.8887 (11) Å gamma = 116.117(2) deg.
Volume	2185.4(2) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.364 Mg/m ³
Absorption coefficient	7.870 mm ⁻¹
F (000)	924
Crystal size	0.15 x 0.09 x 0.06 mm
Diffractometer	Bruker Kappa APEX II Duo CCD (KRYO-FLEX)
Theta range for data collection	3.57 – 65.58 deg.
Limiting indices	-13<=h<=13, -14<=k<=12, -21<=l<=20
Reflections collected / unique	39700 / 7373 [R(int) = 0.0533]
Completeness to theta = 65.58	97.7 %
Absorption correction	Semi-empirical
Refinement method	Full matrix least squares on F ²
Data / restraints / parameters	7373 / 0 / 522
Goodness-of-fit on F ²	1.058
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0367, wR2 = 0.0831
R indices (all data)	R1 = 0.0501, wR2 = 0.0891
Largest diff. Peak and hole	0.844 and -1.329 e Å ⁻³

{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphenium}-triphenylgold-tricarbonylferrat**Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Verbindung 83**

Empirical formula	C ₅₁ H ₅₉ Au Fe N ₂ O ₄ P ₂
Formula weight	1078.76
Temperature	100(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P n
Unit cell dimensions	a = 14.5923 (6) Å alpha = 90 deg b = 11.2676 (5) Å beta = 97.518 (3) deg. c = 14.6714 (7) Å gamma = 90 deg.
Volume	2391.54 (18) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.498 Mg/m ³
Absorption coefficient	9.103 mm ⁻¹
F (000)	1092
Crystal size	0.09 x 0.07 x 0.03 mm
Diffractometer	Bruker Kappa APEX II Duo CCD (KRYO-FLEX)
Theta range for data collection	3.92 – 66.26 deg.
Limiting indices	-16<=h<=17, -12<=k<=13, -16<=l<=17
Reflections collected / unique	25409 / 7486 [R(int) = 0.0594]
Completeness to theta = 66.26	96.4 %
Absorption correction	Numerical
Refinement method	Full matrix least squares on F ²
Data / restraints / parameters	7486 / 2 / 550
Goodness-of-fit on F ²	1.048
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0626
R indices (all data)	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0650
Largest diff. Peak and hole	0.578 and -1.023 e Å ⁻³

{2-methyl-1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholene}-tetracarbonyleisen

veröffentlicht in B. Stadelmann, J. Bender, D. Förster, W. Frey, M. Nieger und D. Gudat,
Dalton Trans. **2015**, 44, 6023-6031. (CCDC 1032392)

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Verbindung 74

Empirical formula	C ₃₁ H ₃₉ Fe N ₂ O ₄ P
Formula weight	590.46
Temperature	100(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pnma
Unit cell dimensions	a = 19.7315 (14) Å alpha = 90 deg b = 20.5098 (16) Å beta = 90 deg. c = 7.4442 (6) Å gamma = 90 deg.
Volume	3012.6 (4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.302 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.814 mm ⁻¹
F (000)	1248
Crystal size	0.14 x 0.11 x 0.03 mm
Diffractometer	Bruker Kappa APEX II Duo CCD (KRYO-FLEX)
Theta range for data collection	4.31 – 66.45 deg.
Limiting indices	-23 ≤ h ≤ 16, -24 ≤ k ≤ 23, -8 ≤ l ≤ 8
Reflections collected / unique	16472 / 2677 [R(int) = 0.038]
Completeness to theta = 66.45	98.2 %
Absorption correction	Semi-empirical
Refinement method	Full matrix least squares on F ²
Data / restraints / parameters	2677 / 0 / 198
Goodness-of-fit on F ²	1.061
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0294, wR2 = 0.0809
R indices (all data)	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0826
Largest diff. Peak and hole	0.396 and -0.388 e Å ⁻³

{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarbonylhydridoferrat

veröffentlicht in B. Stadelmann, J. Bender, D. Förster, W. Frey, M. Nieger und D. Gudat,
Dalton Trans. **2015**, 44, 6023-6031. (CCDC 1032390)

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Verbindung 59

Empirical formula	C ₂₉ H ₃₇ Fe N ₂ O ₃ P
Formula weight	548.43
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/n
Unit cell dimensions	a = 10.9098 (8) Å alpha = 90 deg b = 15.3843 (11) Å beta = 99.998 (2) deg. c = 17.7380 (11) Å gamma = 90 deg.
Volume	2931.9 (4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.242 Mg/m ⁻³
Absorption coefficient	0.599 mm ⁻¹
F (000)	1160
Crystal size	0.32 x 0.22 x 0.18 mm
Diffractometer	Bruker Kappa APEX II Duo CCD (KRYO-FLEX)
Theta range for data collection	3.04 – 26.51 deg.
Limiting indices	-13<=h<=13, -19<=k<=19, -14<=l<=22
Reflections collected / unique	21309 / 6011 [R(int) = 0.0769]
Completeness to theta = 26.51	98.7 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full matrix least squares on F ²
Data / restraints / parameters	6011 / 1 / 329
Goodness-of-fit on F ²	0.987
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0468, wR2 = 0.0803
R indices (all data)	R1 = 0.1059, wR2 = 0.0965
Largest diff. Peak and hole	0.440 and -0.290 e Å ⁻³

{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphen}-heptacarbonylhydridodiferrat**Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Verbindung 98**

Empirical formula	C ₃₃ H ₃₇ Fe ₂ N ₂ O ₇ P
Formula weight	716.32
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 10.146 (3) Å alpha = 90 deg b = 20.328 (6) Å beta = 99.439 (10) deg. c = 16.802 (5) Å gamma = 90 deg.
Volume	3418.4 (18) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.392 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.943 mm ⁻¹
F (000)	1488
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.05 mm
Diffractometer	Bruker Kappa APEX II Duo CCD (KRYO-FLEX)
Theta range for data collection	1.59 – 26.00 deg.
Limiting indices	-12<=h<=9, -25<=k<=23, -20<=l<=20
Reflections collected / unique	27790 / 6450 [R(int) = 0.1114]
Completeness to theta = 26.00	96.0 %
Absorption correction	Semi-empirical
Refinement method	Full matrix least squares on F ²
Data / restraints / parameters	6450 / 0 / 418
Goodness-of-fit on F ²	0.937
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0542, wR2 = 0.0700
R indices (all data)	R1 = 0.1044, wR2 = 0.0774
Largest diff. Peak and hole	0.416 and -0.417 e Å ⁻³

1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium-{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium}-tricarboxylferrat

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Verbindung 100[29]

Empirical formula	C ₆₂ H ₇₉ Fe N ₄ O ₃ P
Formula weight	1015.11
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 11.664 (2) Å alpha = 83.114 (12) deg b = 14.768 (3) Å beta = 75.888 (13) deg. c = 17.718 (4) Å gamma = 89.653 (13) deg.
Volume	2937.6 (10) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.148 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.329 mm ⁻¹
F (000)	1088
Crystal size	0.32 x 0.29 x 0.04 mm
Diffractometer	Bruker Kappa APEX II Duo CCD (KRYO-FLEX)
Theta range for data collection	3.08 – 25.04 deg.
Limiting indices	-13<=h<=13, -17<=k<=17, -21<=l<=21
Reflections collected / unique	28468 / 10126 [R(int) = 0.1281]
Completeness to theta = 25.04	97.5 %
Absorption correction	Numerical
Refinement method	Full matrix least squares on F ²
Data / restraints / parameters	10126 / 0 / 645
Goodness-of-fit on F ²	1.266
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1299, wR2 = 0.3458
R indices (all data)	R1 = 0.2075, wR2 = 0.3969
Largest diff. Peak and hole	1.371 and -0.584 e Å ⁻³

{1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin}-heptacarbonylhydridodiferrat**Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Verbindung 107**

Empirical formula	C ₃₃ H ₃₉ Fe ₂ N ₂ O ₇ P
Formula weight	718.33
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P b c a
Unit cell dimensions	a = 16.8520 (9) Å alpha = 90 deg b = 19.7109 (9) Å beta = 90 deg. c = 20.9204 (11) Å gamma 90 deg.
Volume	6949.1 (6) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.373 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.928 mm ⁻¹
F (000)	2992
Crystal size	0.35 x 0.22 x 0.04 mm
Diffractometer	Bruker Kappa APEX II Duo CCD (KRYO-FLEX)
Theta range for data collection	1.86 – 26.40 deg.
Limiting indices	-21<=h<=21, -24<=k<=23, -26<=l<=20
Reflections collected / unique	35994 / 7113 [R(int) = 0.0713]
Completeness to theta = 26.40	99.7 %
Absorption correction	Numerical
Refinement method	Full matrix least squares on F ²
Data / restraints / parameters	7113 / 12 / 426
Goodness-of-fit on F ²	1.031
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0431, wR2 = 0.0891
R indices (all data)	R1 = 0.0780, wR2 = 0.0966
Largest diff. Peak and hole	0.733 and -0.432 e Å ⁻³

9 Literaturverzeichnis

- [1] A. W. Ehlers, S. Dapprich, S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Organometallics* **1996**, *15*, 105–117.
- [2] B. Plietker, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1497–1501.
- [3] W. Hieber, F. Sonnekalb, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1928**, *61*, 558–565.
- [4] W. A. Herrmann, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, *22*, 113–122.
- [5] H. Behrens, *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, *94*, 139–159.
- [6] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc.* **1890**, *57*, 749–753.
- [7] J. E. Ellis, *Organometallics* **2003**, *22*, 3322–3338.
- [8] B. Plietker, A. Dieskau, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 775–787.
- [9] W. Hieber, F. Leutert, *Naturwissenschaften* **1931**, *19*, 360–361.
- [10] W. Hieber, J. Sedlmeier, R. Werner, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 278–286.
- [11] F. Feigl, P. Krumholz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *215*, 242–248.
- [12] J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 342–347.
- [13] B. Plietker (Ed.) *Topics in Organometallic Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [14] W. Hieber, H. Beutner, *Z. Anorg. Allg. Chem. (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie)* **1963**, *320*, 101–111.
- [15] J. E. M. N. Klein, B. Miehlich, M. S. Holzwarth, M. Bauer, M. Milek, M. M. Khusniyarov, G. Knizia, H.-J. Werner, B. Plietker, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2014**, *53*, 1790–1794.
- [16] J. L. A. Roustan, A. Forgues, *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, C13–C16.

- [17] C. Belger, B. Plietker, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2012**, *48*, 5419–5421.
- [18] F. M. Chaudhari, G. R. Knox, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc., C* **1967**, 2255.
- [19] L. H. Gade, J. Lewis, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [20] S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4544–4568.
- [21] J. Zhou, G. C. Fu, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 12527–12530.
- [22] L. Horner, H. Siegel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *751*, 135–144.
- [23] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–92.
- [24] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, Artus, Georg R. J., *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602–2605.
- [25] H. M. Lee, Smith,, Dale C., Z. He, E. D. Stevens, C. S. Yi, S. P. Nolan, *Organometallics* **2001**, *20*, 794–797.
- [26] T. Weskamp, W. A. Herrmann, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2000**, *600*, 12–22.
- [27] E. Jungermann, J. J. McBride, R. Clutter, A. G. Mais, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 606–610.
- [28] S. Fleming, M. K. Lupton, K. Jekot, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2534–2540.
- [29] B. E. Maryanoff, R. O. Hutchins, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3475–3480.
- [30] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [31] A. M. Kibardin, I. A. Litvinov, V. A. Naumov, T. Truchkov, T. V. Gryaznova,, B. Mikhailov, A. N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1988**, 396.
- [32] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 361–363.
- [33] M. K. Denk, S. Gupta, R. Ramachandran, *Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 9025–9028.

- [34] D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3414–3425.
- [35] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 11027–11028.
- [36] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262–286.
- [37] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [38] H. M. Tuononen, R. Roesler, J. L. Dutton, P. J. Ragona, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10693–10706.
- [39] L. Rosenberg, *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, *256*, 606–626.
- [40] S. Burck, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2006**.
- [41] K. Takano, H. Tsumura, H. Nakazawa, M. Kurakata, T. Hirano, *Organometallics* **2000**, *19*, 3323–3331.
- [42] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367–382.
- [43] Dietrich Gudat, *Cationic low coordinated phosphorus compounds as ligands: Recent developments*. Coordination Chemistry Reviews, Elsevier, **1997**.
- [44] H. Nakazawa in *Advances in Organometallic Chemistry : Advances in Organometallic Chemistry* (Ed.: H. Nakazawa), Academic Press, **2004**.
- [45] M. B. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, *Organometallics* **2000**, *19*, 4944–4956.
- [46] B. Pan, Z. Xu, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4170–4179.
- [47] H. Nakazawa, *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, *611*, 349–363.
- [48] M. Green, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *500*, 127–148.
- [49] R. G. Montemayor, D. T. Sauer, S. Fleming, D. W. Bennett, M. G. Thomas, R. W. Parry, *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 2231–2233.

- [50] L. D. Hutchins, R. T. Paine, C. F. Campana, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 4521–4523.
- [51] A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4289–4293.
- [52] E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch, R. Boese, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 705–706.
- [53] D. Gudat *, A. Haghverdi, M. Nieger, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 617-618, 383-394.
- [54] Birgit Stadelmann, *Dezember* **2010**.
- [55] K. Jörg, W. Malisch, W. Reich, A. Meyer, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 103–104.
- [56] S. S. Snow, D. X. Jiang, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1460–1463.
- [57] S. S. Snow, D. X. Jiang, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1629–1631.
- [58] H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, T. Mizuta, K. Miyoshi, *Organometallics* **1995**, *14*, 4173–4182.
- [59] W. A. Herrmann, K. Öfele, C. E. Zybill, *Synthetic Methods in Organometallic and Inorganic Chemistry*, Thieme, Stuttgart, **1997**.
- [60] H. Nakazawa (Ed.) *Advances in Organometallic Chemistry : Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press, **2004**.
- [61] S. Burck, J. Daniels, T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631*, 1403–1412.
- [62] D. Förster, J. Nickolaus, M. Nieger, Z. Benkő, A. W. Ehlers, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7699–7708.
- [63] C. A. Caputo, A. L. Brazeau, Z. Hynes, J. T. Price, H. M. Tuononen, N. D. Jones, *Organometallics* **2009**, *28*, 5261–5265.
- [64] B. Pan, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Organometallics* **2011**, *30*, 5560–5563.

- [65] M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8717–8726.
- [66] L. D. Hutchins, R. W. Light, R. T. Paine, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 266–272.
- [67] a) H. H. Karsch, P. A. Schlüter, F. Bienlein, M. Herker, E. Witt, A. Sladek, M. Heckel, *ZAAC* **1999**, *624*, 295–309; b) C. J. Carmalt, V. Lomeli, *Chemical communications (Cambridge, England)* **1997**, 2095–2096.
- [68] S. Burck, D. Förster, D. Gudat, *Chem. Commun.* **2006**, *26*, 2810–2812.
- [69] a) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2977–2980; b) D. Gudat, *Angew. Chem.* **2000**, *2000*, 3211–3214.
- [70] M. Kaaz, J. Bender, D. Förster, W. Frey, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2014**, *43*, 680–689.
- [71] S. Burck, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, M. Niemeyer, D. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 5112–5119.
- [72] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [73] B. Zhou, J. M. Goicoechea, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2010**, *16*, 11145–11150.
- [74] A. H. Cowley, E. A. Kemp, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, M. D. Walkinshaw, *Journal of Organometallic Chemistry* **1984**.
- [75] H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, K. Kawamura, K. Miyoshi, *Organometallics* **1997**, *16*, 4626–4635.
- [76] J.-J. Brunet, R. Chauvin, O. Diallo, B. Donnadieu, J. Jaffart, D. Neibecker, *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *570*, 195–200.
- [77] H. B. Chin, R. Bau, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 2434–2439.
- [78] R. G. Teller, R. G. Finke, J. P. Collman, H. B. Chin, R. Bau, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 1104–1111.

- [79] G. Reinhard, M. Knorr, P. Braunstein, U. Schubert, S. Khan, C. E. Strouse, H. D. Kaesz, A. Zinn, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 17–21.
- [80] W. P. Giering, M. Rosenblum, *Journal of Organometallic Chemistry* **1970**, *25*, C71.
- [81] J. Vela, J. M. Smith, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *Chem. Commun.* **2002**, *23*, 2886–2887.
- [82] J. Smidt, W. Hafner, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 284.
- [83] H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, T. Mizuta, S. Ichimura, K. Miyoshi, *Organometallics* **1995**, *14*, 4635–4643.
- [84] A. H. Cowley, R. E. Davis, K. Remadna, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2146–2152.
- [85] M. B. Smith, R. Bau, *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95*, 2388–2389.
- [86] J. K. West, L. Stahl, *Organometallics* **2012**, *31*, 2042–2052.
- [87] R. M. Mampa, M. A. Fernandes, L. Carlton, *Organometallics* **2014**, *33*, 3283–3299.
- [88] M. Itazaki, M. Kamitani, H. Nakazawa, *Acta crystallographica. Section E, Structure reports online* **2008**, *64*, m1578.
- [89] P. G. Harrison, T. J. King, John A. Richards, *Derivatives of divalent germanium, tin, and lead. Part XII. Crystal and molecular structure of di- μ -bis(cyclopentadienyl)stannyl-bis(tetracarbonyliron)*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**.
- [90] T. S. Piper, D. Lemal, G. Wilkinson, *Naturwissenschaften* **1956**, *43*, 129–129.
- [91] W. Malisch, W. Ries, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1304–1315.
- [92] J. A. Chandrasiri, C. A. Wilkie, *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, *7*, 599–605.
- [93] K. K. Pandey, P. P. Power, *Organometallics* **2011**, *30*, 3353–3361.
- [94] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams, *J. Chem. Soc.* **1958**, *0*, 276–288.
- [95] S. Sculfort, P. Braunstein, *Chemical Society reviews* **2011**, *40*, 2741–2760.

- [96] J. Camats, R. Reina, O. Riba, O. Rossell, M. Seco, P. Gómez-Sal, A. Martín, D. de Montauzon, *Organometallics* **2000**, *19*, 3316–3322.
- [97] M. Halim, R. D. Kennedy, M. Suzuki, S. I. Khan, P. L. Diaconescu, Y. Rubin, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 6841–6851.
- [98] A. Cassel, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1979**, *1979*, 174–177.
- [99] S. S. Zalesskiy, A. E. Sedykh, A. S. Kashin, V. P. Ananikov, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 3550–3559.
- [100] T. Schneck, *Reactivity of 1,3,2-Diazaphospholene iron carbonyl complexes*. Report, **2014**, Stuttgart.
- [101] F. E. Simon, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2338–2343.
- [102] G. Reinhard, B. Hirle, U. Schubert, *Journal of Organometallic Chemistry* **1992**, *427*, 173–192.
- [103] U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr, J. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1079–1085.
- [104] L. Pauling, *The nature of the chemical bond. And the structure of molecules and crystals : an introduction to modern structural chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., op. **1960**.
- [105] C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf, *Organometallchemie*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [106] J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2004**, *4*, 499–501.
- [107] P. W. Dyer, J. Fawcett, M. J. Hanton, Mingos, D Michael P, A.-M. Williamson, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2004**, *16*, 2400–2401.
- [108] O. Puntigam, D. Förster, N. A. Giffin, S. Burck, J. Bender, F. Ehret, A. D. Hendsbee, M. Nieger, J. D. Masuda, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 2041–2050.

- [109] a) W. Hieber, J. Sedlmeier, *Chem. Ber.* 1954, *87*, 789–792; b) H. Behrens, P. Würstl, P. Merbach, M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *456*, 16–28.
- [110] W. Hieber, D. von Pigenot, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 616–619.
- [111] W. Hieber, E. Böckly, *Z. Anorg. Chem. (Zeitschrift für anorganische Chemie)* **1950**, *262*, 344–352.
- [112] a) H. Behrens, G. Thiele, A. Pürzer, P. Würstl, M. Moll, *Journal of Organometallic Chemistry* **1978**, *160*, 255–262; b) P. Braunstein, M. Knorr, G. Reinhard, U. Schubert, T. Stährfeldt, *Chemistry A European Journal*, **2000**, *6*, 4265–4278.
- [113] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *459*, 177–184.
- [114] W. Hieber, G. Bader, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1928**, *61*, 1717–1722.
- [115] M. Pańkowski, M. Bigorgne, *Journal of Organometallic Chemistry* **1977**, *125*, 231–252.
- [116] S. Stoll, A. Schweiger, *Journal of Magnetic Resonance* **2006**, *178*, 42–55.
- [117] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Inc.: Wallingford, CT* **2004**.

- [118] A. M. Caminade, J. P. Majoral, M. Sanchez, R. Mathieu, S. Attali, A. Grand, *Organometallics* **1987**, *6*, 1459–1465.
- [119] R. Mathieu, A. M. Caminade, J. P. Majoral, S. Attali, M. Sanchez, *Organometallics* **1986**, *5*, 1914–1916.
- [120] H. Westermann, M. Nieger, E. Niecke, J. P. Majoral, A. M. Caminade, R. Mathieu, E. Irmer, *Organometallics* **1989**, *8*, 244–249.
- [121] R. Mathieu, A. M. Caminade, J. P. Majoral, J. C. Daran, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 8007–8010.
- [122] A. Baby, J.-J. Brunet, F. B. Kindela, D. Neibecker, *Synthetic Communications* **1994**, *24*, 2827–2834.
- [123] M. E. García, V. Riera, M. A. Ruiz, M. T. Rueda, D. Sáez, *Organometallics* **2002**, *21*, 5515–5525.
- [124] H. Lang, L. Zsolnai, G. Hüttner, *Journal of Organometallic Chemistry* **1985**, *282*, 23–51.
- [125] U. Steiner, W. Reichelt, P. Böttcher, S. Däbritz, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, *625*, 160–166.
- [126] G. Hogarth, M. H. Lavender, K. Shukri, *Organometallics* **1995**, *14*, 2325–2341.
- [127] J. Ellermann, P. Gabold, F. A. Knoch, M. Moll, D. Pohl, J. Sutter, W. Bauer, *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *525*, 89–107.
- [128] H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1037–1046.
- [129] F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler, C. P. Smith, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 6276–6282.
- [130] a) J. Krysiak, C. Lyon, A. Baceiredo, H. Gornitzka, M. Mikolajczyk, G. Bertrand, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2004**, *10*, 1982–1986; b) C. A. Caputo, J. T. Price, M. C. Jennings, R. McDonald, N. D. Jones, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2008**, *26*, 3461–3469; c) P. G. Devitt, T. P. Kee, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 10987–10996; d) L.

- Ackermann, R. Born, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2005**, *44*, 2444–2447.
- [131] Georgios Mourgas, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2012**.
- [132] Oliver Puntigam, *Zulassungsarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2010**.
- [133] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, Elsevier/Butterworth-Heinemann, Amsterdam, Boston, **2009**.
- [134] H. Tom Dieck, M. Sobova, T. Greiser, *Z. Naturforsch.* **1981**, 823.
- [135] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, W.-W. Du Mont, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 3946–3955.
- [136] L. Hintermann, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2007**, *3*, 22.
- [137] L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**.
- [138] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.* **2008**.