Reaktive π -Komplexe der elektronenreichen Übergangsmetalle, 11. Mitteilung [1]

Aufbau von C_4 -Einheiten aus Alkinen in der Koordinationssphäre von Areneisen-Komplexen

Reactive π -Complexes of the Electron Rich Transition Metal Complexes, Part 11 [1]

Construction of C_4 -Units from Alkynes in the Coordination Sphere of Arene Iron Complexes

Catherine Tolxdorff, Dongqi Hu, Bernhard Höferth, Hartmut Schäufele,
Hans Pritzkow und Ulrich Zenneck^{*,+}

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Prof. Dr. Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **46b**, 729–737 (1991); eingegangen am 5. November 1990

Arene Iron Complexes, Cyclic Addition Reactions, Metallacyclopentadiene

The highly reactive arene iron complex $[(\eta^4\text{-toluene})(\eta^6\text{-toluene})\text{iron}]$ allows the formation of C_4 -units from alkynes below room temperature. By this route butadiene-, cyclobutadiene-, and ferracyclopentadiene(arene)iron complexes are accessible. Synthesis, structure and the properties of one example each are reported. Ferracyclopentadienes are potential intermediates for the catalytic cyclotrimerization of alkynes in the coordination sphere of arene iron complexes.

1. Einleitung

C–C-Verknüpfungen zwischen Alkinen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallkomplexen gehören zu den wichtigsten metallorganischen Reaktionen überhaupt, da sie die Grundlage für den gegebenenfalls katalytischen Aufbau größerer organischer Moleküle aus C_2 -Bausteinen bilden [2]. Betrachtet man die Reaktion zweier Alkine miteinander am Metall, so werden koordinierte C_4 -Einheiten aufgebaut. Aus der Isolierung entsprechender Metallkomplexe sollten sich daher Hinweise auf mögliche Reaktionsmechanismen ableiten lassen.

Bei der Reaktion der reaktiven Areneisen-Komplexe $[\text{Bis(ethen)(toluol)eisen}]$ (**1**) ($T_{\text{zers.}} \approx -20^\circ\text{C}$) [3] und $[(\eta^4\text{-1-Methylnaphthalin})(\eta^6\text{-toluol)eisen}]$ (**2**) ($T_{\text{zers.}} \approx 0^\circ\text{C}$) [4] mit verschiedenen Alkinen wurde eine katalytischen Cyclotrimerisierung zu Benzolderivaten unterhalb Raumtemperatur beobachtet [5]. Bei geeigneter Wahl der Alkinsubstituenten und gezielter Einstellung der Reaktionsbe-

dingungen erlauben die gleichen Eisenkomplexe auch einen effektiven Zugang zu ein- und zweiker-nigen Alkinkomplexen [1, 5–7].

Die Cyclotrimerisierung von Alkinen an den isovalenzelektronischen Eisentricarbonyl- und Cyclopentadienylcobalt-Komplexen ist schon seit längerem bekannt [8, 9] und in einigen Fällen kann diese Reaktion schrittweise durchgeführt werden. Auf diesem Wege gelang die Darstellung von Metallacyclopentadienen (Metallolen) [10] und von Cyclobutadienkomplexen [11]. Experimentelle und theoretische Untersuchungen am Cyclopentadienylcobaltsystem zeigten, daß sich $[\text{Bis(alkin)(cyclopentadienyl)cobalt}]$ (**3**) in einem Schritt zum entsprechenden $[(\text{Cyclopentadienyl)cobaltol}]$ (**4**) umlagert [12], wobei die C–C-Verknüpfung und die oxidative Addition des Metalls an die Mehrfachbindungen vermutlich synchron erfolgen.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Zenneck.

+ Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen.

4 ist als 16-Valenzelektronen(VE)-Komplex nicht stabil. Erst die Anwesenheit von Liganden [12, 13] oder von 14-VE-Metallkomplex-Fragmenten wie CpCo oder $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [14] erlaubt die Isolierung stabilisierter Komplexe mit einer Metallol-Einheit. Diese Befunde legten es nahe, auch bei der Cyclotrimerisierung von Alkinen mit Areneisen-Katalysatoren intermediäre Metallole zu suchen. Der vorliegende Aufsatz beschreibt die Ergebnisse dieser Untersuchungen, in deren Verlauf wir drei verschiedene Komplextypen mit aus Alkinen erzeugten C_4 -Bausteinen als Liganden erhielten.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Darstellung der Verbindungen

Umsetzungen von **1** oder **2** mit verschiedenen Alkinen lieferten bislang nur in der Kombination **1/2-Butin (5a)** spektroskopische Hinweise auf die Existenz von Zweikernkomplexen mit (Toluol)tetramethylferrol-Einheiten, die durch Komplexierung eines weiteren Areneisen-Fragments (Aren = Toluol oder Hexamethylbenzol) stabilisiert werden. Setzt man jedoch das hochreaktive Metall-dampf-Ligand-Cokondensationsprodukt (η^4 -Toluol)(η^6 -toluol)eisen (**6**) ($T_{\text{zers.}} \approx -60^\circ\text{C}$) [15, 16], welches uns sonst als Edukt zur Darstellung von **1** und **2** dient [3, 4], als Areneisen-Komponente im Überschuß mit Bis(methoxycarbonyl)ethin (**5b**) um, bildet sich das grüne [(η^6 -Toluol){ η^5 -1-(η^6 -toluol)-2,3,4,5-tetrakis(methoxycarbonyl)ferrol}eisen] (**7**) neben Mellitsäurehexamethylester, dem Cyclotrimerisierungsprodukt des Alkins.

Bei der Umsetzung von **2** mit Tolan (**5c**) bildet sich neben Hexaphenylbenzol ein noch nicht identifizierter grüner Zweikernkomplex (**8**) in 55% Ausbeute mit der empirischen Zusammensetzung $(\text{Tolan})_5\text{Fe}_2$ [5]. Aus den Kernresonanzspektren von **8** und der Folgereaktion mit Trimethylphos-

phit läßt sich ableiten, daß es sich um einen Ferrolkomplex handelt, der noch intakte Tolanliganden enthält. Verwendet man aber **6** anstelle von **2** in der Reaktion mit **5c**, treten neben Hexaphenylbenzol und **8** die beiden roten Komplexe [(Tetraphenylcyclobutadien)(toluol)eisen] (**9**) und [(E,E'-1,2,3,4-Tetraphenylbutadien)(toluol)eisen] (**10**) als Produkte auf. Auch mit **1** kann **9** erhalten werden, doch ist die Ausbeute geringer und **10** wird nicht gebildet.

Während der Zweikernkomplex **7** und der Butadienkomplex **10** oxidationsempfindlich sind, ist **9** an der Luft beständig und zersetzt sich thermisch erst bei etwa 500°C . **9** ist damit der stabilste bekannte Areneisen-Komplex und erinnert deutlich an die Eigenschaften der zu den Aren(cyclobutadien)eisen-Komplexen isomeren Ferrocene, welche jedoch $\text{Fe}(\text{II})$ -Verbindungen sind.

2.2 Kernresonanzspektroskopie

Die neuen Komplexe zeigen die zu erwartenden Signale in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren für die π -Toluol-Einheiten. Bei **7** treten zwei getrennte Sätze für die chemisch inäquivalenten Toluol-Liganden auf. Ein Austausch beider Positionen findet innerhalb der NMR-Zeitskala nicht statt. Auch die Signale der C_4 -Liganden liegen in den Erwartungsbereichen [17]. Charakteristisch sind hier die δ - ^{13}C -Werte der komplexierten Dien-Einheiten. $\delta = 102,9$ und $147,1$ bei **7** sind typisch für ein komplexiertes Metallol [18], bei **9** gibt es nur ein entsprechendes Signal bei $\delta = 73,5$ und bei **10** zeigt die Butadien-Einheit zwei Absorptionen bei $\delta = 51,8$ und $99,8$. Die Substituenten des Tetraphenylbutadiens in **10** weisen bei Raumtemperatur eine NMR-spektroskopische Besonderheit auf. Im ^1H -NMR-Spektrum treten zwei zunächst nicht ohne weiteres zuordenbare Signale auf [$\delta = 8,41$ (d, 2H); $7,26$ (t, 2H)]. Die restlichen 16 Phenylprotonen bilden ein Multiplett im Bereich $\delta = 6,8-7$. Im

^{13}C -NMR-Spektrum treten statt der erwarteten acht (beide Phenylsubstituentenpaare rotieren frei) oder zwölf (beide Substituentenpaare sind in ihrer Rotation behindert) Signale zehn im Aromatenbereich auf.

Erhöht man die Meßtemperatur von Raumtemperatur schrittweise bis 383 K, so tritt nacheinander Koaleszenz von jeweils zwei Signalpaaren im Phenylbereich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren auf (Tab. I). Dabei ist die Bestimmung der aus dem Multipllett im ^1H -NMR-Spektrum stammenden Austauschpartner mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet, so daß sich eine Unsicherheit von etwa $\pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$ bei der Berechnung der freien Aktivierungsenthalpien [19] ergibt. Die so erhaltenen vier Einzelwerte liegen innerhalb dieses erwarteten Fehlerbereichs und werden darum einem einzigen Austauschvorgang zugeordnet.

Tab. I. NMR-Daten zur gehinderten Rotation der Phenylsubstituenten von C9 und C10 von **10** in THF- d_8 und DMSO- d_6 .

Kernsatz	δ_1^a	δ_2^a	δ_c^b	T_c^c	ΔG^{*d}
H(<i>ortho</i>)	8,39	6,7	7,55	363	69
H(<i>meta</i>)	7,26	6,75	7,01	333	67
CH	135,2	132,9	^e	ca. 353	71
CH	127,3	127,7	127,5	320	68

^a δ -Werte der am Austausch beteiligten Kerne im Grenzfall des langsamen Austausches; ^b δ -Wert des Koaleszenzsignals; ^c Koaleszenztemperatur in K; ^d in kJmol^{-1} , berechnet nach $\Delta G^* = RT_c \ln RT_c \sqrt{2} (\pi N h |v_a - v_b|)^{-1}$ [19], Meßfrequenzen ^1H : 200 MHz; ^{13}C : 50,3 MHz; ^e wegen zu großer Linienbreite nicht auswertbar.

Es ergibt sich ein Mittelwert für die freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^* 69 \pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$, den wir einer Behinderung der Rotation der Phenylsubstituenten an C9 und C10 zuordnen. Die Zuordnung basiert auf der Überlegung, daß diese Substituenten weniger Bewegungsspielraum besitzen, weil sie jeweils zwei benachbarte Phenylgruppen haben, während die Substituenten von C8 und C11 nur einer Phenylgruppe benachbart sind. Die Molekülstruktur von **10** im Kristall stützt diese Annahme (Abb. 3), da die beiden Phenylringe an C9 und C10 aus vermutlich sterischen Gründen steiler zur Butadienebene stehen als die äußeren Ringe.

Nimmt man die Anordnung der Ringe an C9 und C10 in der Molekülstruktur von **10** im Fest-

körper als Modell für die Struktur in Lösung bei Raumtemperatur und läßt die beiden anderen Phenylringe und das koordinierte Toluol frei rotieren, so ergibt sich ein Ansatz zur Zuordnung der ungewöhnlich verschobenen Signale im ^1H -NMR-Spektrum. Für die *ortho*-Protonen auf der dem Metall zugewandten (*endo*) Seite der fixierten Ringe ergeben sich maximale Einflüsse auf die chemische Verschiebung durch die magnetische Anisotropie der Phenylsubstituenten von C8 bzw. C11, das Metallatom und die koordinierten Ligandteile in dem Komplex [20]. Die gleichen Einflüsse sollten sich bei den Positionen H(*meta,endo*) wegen der größeren Abstände merklich schwächer auswirken und auf der *exo*-Seite sowie in der *para*-Position keine wesentliche Rolle mehr spielen. Die Multiplizität des Signals bei $\delta = 8,41$ zeigt, daß es sich hierbei um *ortho*-Protonen handelt, deren relative Tieffeldverschiebung um etwa 1,4 ppm gegenüber der Normallage konsistent mit diesen Betrachtungen ist. Eine gewichtige Rolle spielt hierbei offensichtlich der Verschiebungsanteil der Phenylsubstituenten an C8 bzw. C11 auf die jeweils benachbarten H(*ortho,endo*), der sich zu etwa einem ppm Tieffeldverschiebung abschätzen läßt [21].

Für das zu **10** analoge [(Cyclopentadienyl)(E,E'-1,2,3,4-tetraphenylbutadien)cobalt] wurde keine Behinderung der Phenylgruppenrotation berichtet [14]. Möglicherweise erlaubt die im Vergleich mit dem Toluol etwas geringere Größe des Cyclopentadienyl-Liganden und der wegen der geringeren Ringgröße verlängerte Abstand des Metalls von der Ringebene dieses Liganden eine höhere Bewegungsfreiheit der Substituenten des Cyclobutadiens. Demnach wäre die im Toluoleisen-System beobachtete Rotationshinderung letztlich die Folge abstoßender Wechselwirkungen mit zwei benachbarten Substituenten *und* dem an der anderen Seite des Metalls koordinierten π -Liganden Toluol. Das geringere Raumangebot dürfte auch dafür mitverantwortlich sein, daß bei der [2+2+2]-Cycloaddition zweier Alkine mit einem Alken am Areneisen eine stereoselektive Reaktion beobachtet wird [1], während beim Cyclopentadienylcobalt *endo/exo*-Isomerie für die Substituenten des Alkens beobachtet wird [12, 13].

Bei **9** liegt prinzipiell die gleiche Situation wie bei **10** zwischen den Phenylsubstituenten des Cyclobutadiens vor, doch rotieren diese bei Raum-

temperatur in der NMR-Zeitskala frei. Es finden sich in den Spektren keine Hinweise auf dynamische Effekte. Die Ursache für die kleinere Rotationsbarriere in diesem Molekül dürfte in dem kleinen C–C-Bindungswinkel im Cyclobutadien-Liganden liegen ($86\text{--}93^\circ$ gegenüber $115\text{--}116^\circ$ bei **10**, vgl. 2.3), der zu einem größeren Winkel zwischen den Substituenten führt, die damit mehr Raum zur Verfügung haben.

2.3 Kristallstrukturanalysen

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **7** im Kristall. Der Metallacyclus ist geringfügig gefaltet (der Winkel zwischen den Ebenen durch C1, C2, C3, C4 und durch Fe1, C1, C4 beträgt $6,4^\circ$), wobei Fe1 auf der Fe2 abgewandten Seite des Ferrolrings liegt. Die Fe1–C-Abstände im Ferrolring sind kürzer ($1,88\text{Å}$) als in der Struktur des vergleichbaren Tetraphenylbutadienhexacarbonyl-dieisen (Fe–C $1,93, 1,97\text{Å}$) [22].

Abb. 1. Molekülstruktur von $(\eta^6\text{-Toluol})[\eta^5\text{-}1\text{-(}\eta^6\text{-toluol)-}2,3,4,5\text{-tetra(methoxycarbonyl)ferrol}]$ (**7**) im Kristall.

Abb. 2. Molekülstruktur eines der unabhängigen Moleküle von $(\eta^4\text{-Tetraphenylcyclobutadien})(\eta^6\text{-toluol})$ (**9**) in einem Kristall der Modifikation I.

Für **9** wurden zwei Modifikationen gefunden und strukturanalytisch aufgeklärt. Beide Elementarzellen enthalten jeweils zwei unabhängige Moleküle. Die vier unabhängigen Moleküle zeigen keine signifikanten Unterschiede (bei einem der beiden Moleküle der Modifikation II ist der Toluolring fehlgeordnet und hier sind die Abweichungen etwas größer). Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur eines der Moleküle der Modifikation I. Die Cyclobutadien-Einheit bildet ein Quadrat (C–C-Abstand $1,45\text{--}1,48(1)\text{Å}$, C–C–C Winkel $88,4\text{--}91,6(6)^\circ$). **9** fügt sich damit in die Reihe der strukturell untersuchten Cyclobutadienkomplexe ein [23]. Die Fe–C-Abstände für den Toluolliganden sind etwas größer als für den Vierring (Fe–C-Abstand für Toluol $2,07\text{--}2,15(1)\text{Å}$, für Cyclobutadien $2,01\text{--}2,04(1)\text{Å}$), was sich mit der unterschiedlichen Ringgröße erklären läßt.

Die Phenylsubstituenten sind propellerartig angeordnet. Die Verdrillung der Ebenen durch die

Abb. 3. Molekülstruktur von $(\eta^4\text{-E,E'-}1,2,3,4\text{-Tetraphenylcyclobutadien})(\eta^6\text{-toluol})$ (**10**) im Kristall.

Phenylringe gegen die Ebene des Cyclobutadiens liegt zwischen 25 und 43°. Für diese Konformation treten relativ geringe sterische Wechselwirkungen zu dem koordinierten Toluol sowie zwischen den Phenylen selbst auf.

Abb. 3 zeigt die Molekülstruktur von **10** im Kristall. Die Fe–C-Abstände zum Butadien sind länger als die entsprechenden Abstände im Cyclobutadien, wobei die zu den inneren C-Atomen wie in anderen Butadienkomplexen [24] etwas kürzer sind als zu den äußeren (Fe–C9 (C10) 2,07, 2,06(1) Å; Fe–C8 (C11) 2,11, 2,09(1) Å). Die C–C-Abstände im Butadien sind nahezu ausgeglichen (1,42–1,46(1) Å). Beim Übergang vom Cyclobutadien- zum Butadien-Komplex werden die Winkel an C9 und C10 größer (von 90° auf 115°). Dadurch kommen die Phenylsubstituenten in **10** in engeren Kontakt als in **9**. Dies gilt vor allem für die beiden Phenylringe an C9 und C10, was sich auch in den unterschiedlichen Winkeln zwischen der Butadienebene und den Ebenen durch die Phenylringe zeigt (an C8 18,9°, an C9 78,0°, an C10 64,1°, an C11 30,6°). Bei den Phenylsubstituenten an C9 und C10 wird durch die eher senkrechte Anordnung die Wechselwirkung zwischen den Substituenten klein gehalten, während für die Substituenten an C8 und C11 die Wechselwirkung mit dem koordinierten Toluol größer ist und zu einer eher parallelen Anordnung der Substituenten zum Butadien bzw. Toluol führt. Dies steht in Einklang mit der gehinderten Rotation eines Substituentenpaares von **10** in Lösung.

2.4 Elektrochemie und ESR-Spektroskopie

Elektrochemische Untersuchungen von **7** in Propylencarbonat zeigen zwei Redoxprozesse (Abb. 4). Bei –1,75 V vs. SCE wird das Anion 7^- reversibel gebildet und bei –0,02 V das Kation 7^+ , welches bei Raumtemperatur kurzlebig ist, aber bei –50 °C ein reversibles Redoxgleichgewicht mit dem Neutralkomplex zeigt.

Die beiden Radikationen können *in situ* präpariert und ESR-spektroskopisch untersucht werden. 7^- wird durch Reduktion am Kaliumspiegel in THF bei –60 °C dargestellt, und das Kation 7^+ erzeugt man durch Elektrolyse in Dichlormethan in einer ESR-Meßzelle an einer Pt-Spiralelektrode ebenfalls bei –60 °C. Die Messungen werden bei –160 °C in glasartig erstarrten Lösungsmitteln durchgeführt.

Als ESR-Parameter ergeben sich für 7^+ : $g_1 = 2,07$, $g_2 = 2,00$, $g_3 = 1,98$ und für 7^- : $g_1 = 2,092$, $g_2 = 1,986$, $g_3 = 1,967$.

Elektrochemische Untersuchungen an einigen zweikernigen Tricarbonylferrolkomplexen mit $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [25] oder CpM ($M = \text{Co}, \text{Rh}$) [26] als stabilisierende Gruppen ergaben zwei reversible Ein-elektronen-Reduktionen bzw. eine reversible Zweielektronen-Reduktion im Bereich von –0,9 bis –1,76 vs. SCE. Stellt man die sehr unterschiedlichen Elektronenaffinitäten von Eisentricarbonyl und Toluoleisen in Rechnung, so sind diese Ergebnisse konsistent mit dem Redoxverhalten von **7**.

Da die Zuordnung der Komponenten der g-Tensoren zu den Molekülkoordinaten fehlt, können die ESR-Daten von 7^+ und 7^- zur Zeit noch nicht interpretiert werden. Nach MO-Rechnungen für Komplexe des Bautyps **7** weisen HOMO und LUMO unterschiedliche Symmetrie auf (a_1 bzw. b_2) [27], so daß auch, wie beobachtet, unterschiedliche ESR-Parameter für Kation und Anion zu erwarten sind.

Die große Stabilität von **9** spiegelt sich auch im elektrochemischen Verhalten wider. Im Gegensatz zu allen anderen einkernigen Areneisen-Komple-

Abb. 4. Cyclovoltammogramme von **7** in Propylencarbonat/ $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ an Pt-Elektroden, E [V] vs. SCE. A: $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$; B: $T = -50\text{ }^\circ\text{C}$.

Abb. 5. X-Band ESR-Spektren der Redox-Produkte von **9** in glasartig erstarrten Lösungsmitteln bei $T = -160^\circ\text{C}$, St = LiTCNQ, $\langle g \rangle = 2,0025$. A: 9^+ (*in situ*-Elektrolyse an Pt-Spirale in CH_2Cl_2); B: 9^- (*in situ*-Reduktion an K-Spiegel in DME).

xen mit Kohlenwasserstoffliganden zeigt **9** sowohl cyclovoltammetrisch reversible Oxidation bei $+0,37\text{ V}$ und Reduktion bei $-1,74\text{ V}$. An die reversible Reduktion schließt sich ab $-2,1\text{ V}$ eine Serie irreversibler Reduktionen an. Den Nachweis für die Existenz von 9^+ und 9^- erhält man aus den ESR-Spektren (Abb. 5).

Die ESR-Daten des Kations ($g_{||} = 2,54$, $g_{\perp} 2,00$) stimmen mit einem metallzentrierten, einfach besetzten Orbital überein. Aus Symmetriegründen zeigt 9^+ keinen Jahn-Teller-Effekt wie das isoelektronische Ferriceniumkation, dessen g -Anisotropie weit größer ist [28]. Das ESR-Spektrum des Anions ($g_1 = 2,035$, $g_2 = 1,998$, $g_3 = 1,976$) signalisiert einen deutlich kleineren Metallanteil an dem in diesem Falle einfach besetzten Orbital, was auch aus dem Vergleich mit den ESR-Parametern der entsprechenden Radikalionen des zu **9** analogen [(Toluol)(2,4-di-*t*-butyl-1,3-diphosphet)isen] (**11**) [29] folgt. Die ESR-Daten von **11**⁺ sind fast identisch mit denen von 9^+ und das Spektrum zeigt keinen Einfluß der Phosphorkerne im Vierring, weil in beiden Fällen das ungepaarte Elektron am Eisen lokalisiert ist. Im Gegensatz dazu findet sich bei **11**⁻ zwar fast die gleiche g -Anisotropie wie bei 9^- , zusätzlich tritt aber die Hyperfeinstruktur der beiden Phosphorkerne des Vierrings auf, was nur mit einer erheblichen Spindichte im Ligandbereich zu erklären ist.

2.5 Diskussion

Mit der Isolierung des im Zweikernkomplex **7** stabilisierten Arenferrols konnte zunächst einmal gesichert werden, daß Metallole auch im Areneisen-System gebildet werden. Sie sind folglich als potentielle Zwischenverbindungen bei der katalytischen Cyclotrimerisierung von Alkinen in der Koordinationssphäre des Eisens anzusehen. Damit besteht einige Wahrscheinlichkeit dafür, daß die ersten Reaktionsschritte des Katalysezyklus analog zum Cyclopentadienylcobalt-System ablaufen [9, 12].

Betrachtet man die Bildung der beiden Einkernkomplexe **9** und **10** unter der Ferrollhypothese, so könnte sich der Cyclobutadien-Komplex **9** direkt durch reduktive Eliminierung der beiden Fe-C- σ -Bindungen unter gleichzeitiger σ - π -Umlagerung bilden, wohingegen der Butadien-Komplex **9** nicht in einer einfachen Reaktion aus dem entsprechenden Ferrol entstehen kann. Insbesondere die Herkunft der beiden zusätzlichen Wasserstoffatome im Molekül ist noch nicht abgeklärt. Als Quelle kommt das [Bis(toluol)eisen] **6** in Frage, da in wenigstens einem weiteren Fall eine Wasserstoffübertragung beim Einsatz eines Bis(aren)eisen-Derivats auf einen am Areneisen koordinierten Liganden beobachtet wurde [30].

Vergleicht man die hier beschriebenen präparativen Resultate der Umsetzungen von **6** mit Alki-

nen mit den analogen Reaktionen der nicht ganz so reaktiven Areneisenkomplexe [Bis(ethen)(toluol)eisen] (**1**) und [$(\eta^4$ -1-Methylnaphthalin)(η^6 -toluol)eisen] (**2**) [5], so fällt ins Auge, daß letztere sehr viel selektiver in ihren Reaktionen sind. Es liegt vermutlich an der größeren Selektivität, daß die hier vorgestellten neuen Areneisen-Komplexe mit aus Alkinen stammenden C_4 -Liganden von diesen Edukten nicht gebildet werden, da die Wege zu diesen Produkten nur in Konkurrenz zum Katalysezyclus der Cyclotrimerisierung durchlaufen werden können. Die hohe Energie des sich thermisch bei etwa -60°C zersetzenden **6** erlaubt demnach auch die Bildung kinetisch benachteiligter Produkte, was notwendigerweise mit kleinen Ausbeuten erkaufte wird. Dieser Befund verwundert insofern ein wenig, da wir es in jedem Falle mit mehreren Reaktionsschritten zu tun haben, bis das oder die Zwischenprodukte entweder ein weiteres Alkin im Katalysezyclus addieren oder zu den stabilen Komplexen **7**, **9** oder **10** abreagieren. Auf dieser Stufe des Geschehens sollte eigentlich die Überschußenergie des Edukts längst durch Stoßprozesse an die kalte Lösung abgeführt sein.

3. Experimenteller Teil

Metallatomsynthesen wurden in selbst konstruierten Apparaturen durchgeführt, die die Verdampfung von 5–10 g Eisen innerhalb einer Stunde erlauben [1, 31]. Alle Arbeiten erfolgten unter Inertgas, die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. NMR (δ , TMS, 200 bzw. 300 MHz für ^1H): Bruker AC 200, Bruker WH 300. ESR (X-Band, LiTCNQ): Varian EE3. EI-MS (70 eV): Varian MAT CH7. Elektrochemie (Pt-Elektroden, V vs. SCE): PAR M173, M175, M178, M179. C,H-Analysen wurden im Hause erstellt.

*Darstellung von (η^6 -Toluol)[η^5 -1-(η^6 -toluol)-2,3,4,5-tetra(methoxycarbonyl)ferrol]eisen (**7**)*

4,0 g (79 mmol) Eisen werden innerhalb einer Stunde in einem Rotationsverdampfer in 300 ml (3 mol) auf -100°C gekühltes Toluol destilliert, wobei das Gemisch durch die Bildung von **6** tief dunkelbraun wird. Bei -80°C wird 7,6 g (54 mmol) Bis(methoxycarbonyl)ethin als Lösung in 50 ml Toluol hinzugegeben. Von -80 bis -50°C läßt man den Ansatz in einer Stunde anwärmen. Danach geht man zügig auf R.T., filtriert über $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%$ Wasser, engt im Vak. ein und chromatogra-

phiert über $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%$ Wasser zunächst mit Toluol und eluiert **7** als dunkelgrüne Fraktion mit THF. Durch Zugabe von Petrolether läßt es sich als fast schwarze Kristalle fällen.

Ausbeute: 1,2 g (2,1 mmol, 7,8%) **7**; Fp. = 134°C .

MS: m/z (%) = 580 (M^+ , 3,5); 488 ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_8$, 2,7).

^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): δ = 5,9–5,0 (m, 10); 3,74 (s, 6); 3,41 (s, 6); 1,97 (s, 3); 1,86 (s, 3).

^{13}C -NMR (50,3 MHz, C_6D_6): δ = 179,6 (s); 168,9 (s); 147,1 (s); 102,9 (s); 95,1 (s); 92,4 (s); 89,8 (d); 87,9 (d); 87,1 (d); 86,1 (d); 85,8 (d); 83,8 (d); 51,5 (q); 50,9 (q); 20,0 (q); 18,6 (q).

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Fe}_2$ (580,20)

Ber. C 53,82 H 4,86,

Gef. C 53,70 H 4,95.

*Darstellung von (η^4 -Tetraphenylcyclobutadien)-(η^6 -toluol)eisen (**9**) und (η^4 -E,E'-1,2,3,4-Tetraphenylcyclobutadien)(η^6 -toluol)eisen (**10**)*

50 ml einer Toluollösung von **6** (wie oben beschrieben dargestellt, enthalten *ca.* 0,5 g (8,9 mmol) verdampftes Fe) werden bei -100°C aus dem Rotationskolben abgezogen und mit 1,5 g (8,4 mmol) Tolan **5c** versetzt. Es wird bei langsam steigender Temperatur bis R.T. gerührt. Die erhaltene Reaktionsmischung wird eingengt, mit Petrolether 40/60 (PE) versetzt und über $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%$ H_2O chromatographiert. Mit PE/Toluol 5:1 läuft orangefarbiges **10**, und mit PE/Toluol 3:1 orangefarbiges **9**.

Ausbeuten: 380 mg **9** (0,75 mmol, 17,9%), Fp. 210°C und 180 mg **10** (0,36 mmol, 8,5%), Fp. 203°C (Zers.).

Daten von **9**:

MS: m/z (%) = 504 (M^+ , 100), 412 [$(\text{M} - \text{C}_7\text{H}_8)^+$, 9,3], 234 [$(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Fe})^+$, 51,2], 178 [$(\text{C}_{14}\text{H}_{10})^+$, 31,2], 148 [$(\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe})^+$, 4,8].

^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): δ = 7,53 (m, 8), 7,05 (m, 12), 4,77 (m, 2), 4,65 (m, 3), 1,53 (s, 3).

^{13}C -NMR (50,3 MHz, C_6D_6): δ = 139,3 (s), 128,9 (d), 128,1 (d), 125,6 (d), 95,7 (s), 86,9 (d), 85,4 (d), 73,5 (s), 18,3 (q).

$\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{Fe}$ (504,45)

Ber. C 83,33 H 5,59,

Gef. C 83,04 H 5,56.

Daten von **10**:

MS: m/z (%) = 506 (M^+ , 3,2), 414 [$(\text{M} - \text{C}_7\text{H}_8)^+$, 100], 358 [$(\text{C}_{28}\text{H}_{22})^+$, 25].

^1H -NMR (200 MHz, THF- d_8 , 20°C): δ = 8,41 (d, 2), 7,26 (t, 2), 6,88 (m, 16), 5,64 (t, 1), 4,59 (t, 2), 4,47 (d, 2), 2,12 (s, 3), 0,77 (s, 2).

Tab. II. Experimentelle Daten zu den Kristallstrukturanalysen.

	7	9/I	9/II	10
Formel	$C_{26}H_{28}Fe_2O_8$	$C_{35}H_{28}Fe$	$C_{35}H_{28}Fe$	$C_{35}H_{30}Fe$
Molmasse	580,20	504,45	504,45	506,47
Kristallsystem	monoklin	monoklin	rhombisch	rhombisch
Raumgruppe	Cc	$P2_1/c$	Pcan*	Ac2a**
Zellparameter [$\text{\AA}$] und [$^\circ$]	$a = 14,15(3)$ $b = 17,97(3)$ $c = 10,746(15)$ $\beta = 112,85(13)$	$a = 9,659(6)$ $b = 19,911(18)$ $c = 27,279(17)$ $\beta = 90,26(5)$	$a = 15,062(5)$ $b = 21,890(9)$ $c = 32,028(9)$	$a = 13,213(3)$ $b = 18,519(4)$ $c = 21,883(8)$
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	2519	5246	10560	5355
Z	4	8	16	8
d_{ber} [g cm^{-3}]	1,530	1,277	1,269	1,256
$\mu(\text{Mo}-K\alpha)$ [cm^{-1}]	11,30	5,48	5,45	5,37
$2\theta_{\text{max}}$ [$^\circ$]	50,0	50,0	50,0	50,0
Diffraktometer	Vierkreis	Vierkreis	Zweikreis	Zweikreis
Strahlung	Mo-K α	Mo-K α	Mo-K α	Mo-K α
Scan	ω	ω	ω	ω
Reflexe				
gemessen	2298	5441	7293	2896
beobachtet	1749 ($I > 2\sigma_I$)	5427 ($I > 2\sigma_I$)	3662 ($I > 2\sigma_I$)	2157 ($I > 2\sigma_I$)
Verfeinerung				
anisotrop	Fe, O, C	Fe, C	Fe, C	Fe, C
isotrop	C, H	H	C, H	C, H
Zahl der Parameter	300	561	533	281
R	0,080	0,051	0,070	0,066
R_w	0,102	0,056	0,059	0,055
Restelektronendichte [$e \text{\AA}^{-3}$]	0,4	0,6	0,4	0,5

* Nichtstandardaufstellung von Pbcn; ** Nichtstandardaufstellung von Aba2.

^{13}C -NMR (50,3 MHz, THF- d_8 , 20 $^\circ\text{C}$): $\delta = 147,4$ (C), 140,5 (C), 135,2 (CH), 132,9 (CH), 130,0 (CH), 128,3 (CH), 127,7 (CH), 127,3 (CH), 126,7 (CH), 123,9 (CH), 99,8 (C), 94,5 (C), 90,7 (CH), 83,8 (CH), 83,5 (CH), 51,8 (CH), 19,4 (CH_3).

$C_{35}H_{30}Fe$ (506,47)

Ber. C 83,00 H 5,97,

Gef. C 82,94 H 5,94.

Kristallstrukturanalysen

Die Atomkoordinaten der Komplexe **7**, **9** und **10** werden aus Platzgründen nicht wiedergegeben [32]. Die Kristalldaten und Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen sind in Tab. II aufgeführt.

Die Phenylringe (in **7** und **10** auch die Toluolringe) mit H-Atomen in berechneten Lagen und die Methylgruppen wurden als starre Gruppen verfeinert. In **7** sind beide und **9/II** ein Toluolring fehlgeordnet. Es wurden jeweils zwei starre Ringe isotrop verfeinert.

Alle Berechnungen wurden mit den Programmen SHELX76 und SHELXS86 [33] durchgeführt.

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk, dem Land Baden-Württemberg (FSP 40) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung der Arbeiten.

- [1] 10. Mitteilung siehe: U. Zenneck, *Angew. Chem.* **102**, 171 (1990); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29**, 126 (1990).
- [2] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **560**, 1 (1948); K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **96**, 525 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 539 (1984).
- [3] U. Zenneck und W. Frank, *Angew. Chem.* **98**, 806 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 831 (1986).
- [4] H. Schäufele, D. Hu, H. Pritzkow und U. Zenneck, *Organometallics* **8**, 396 (1989).
- [5] A. Funhoff, H. Schäufele und U. Zenneck, *J. Organomet. Chem.* **345**, 331 (1988).
- [6] H. Schäufele, H. Pritzkow und U. Zenneck, *Angew. Chem.* **100**, 1577 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 1519 (1988).
- [7] D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, C. Tolxdorff und U. Zenneck, in H. Werner und G. Erker (Herausg.): „Organometallics in Organic Synthesis 2“, S. 45, Springer, Heidelberg (1989).
- [8] F. K. Schmidt, V. G. Lipovich und I. V. Kalechits, *Kinet. Katal.* **11**, 251 (1970); E. Müller, *Synthesis* **1974**, 761.
- [9] W. Hübel und C. Hoogzand, *Chem. Ber.* **93**, 103 (1960); P. Chini, A. Santambrogio und N. Palladino, *J. Chem. Soc. (C)* **1967**, 830; Y. Iwashita und F. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 1517 (1970); Y. Wakatsuki, T. Kuramitsu und H. Yamazaki, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4549; H. Yamazaki und Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* **139**, 157 (1977).
- [10] W. Hübel und E. H. Bray, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **10**, 250 (1959).
- [11] A. Nakamura und N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **34**, 452 (1961); J. L. Boston, D. W. A. Sharp und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3488; G. M. Reisner, I. Bernal, M. D. Rausch, S. A. Gardner und A. Clearfield, *J. Organomet. Chem.* **184**, 237 (1980); J. L. Davidson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 113; R. B. King und A. Efraty, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6071 (1970); R. Gleiter, M. Karcher, M. L. Ziegler und B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* **28**, 195 (1987).
- [12] J. P. Colman und L. S. Hegedus, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Menlo Park (1980); Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Marokuma und H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1907 (1983).
- [13] Y. Wakatsuki und H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* **139**, 169 (1977); Y. Yamazaki und N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **7**, P22 (1967); H. Yamazaki und Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* **139**, 157 (1977).
- [14] H. Yamazaki, K. Yasufuku und Y. Wakatsuki, *Organometallics* **2**, 726 (1983).
- [15] P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1033; L. K. Beard, Jr., M. P. Silvon und P. S. Skell, *J. Organomet. Chem.* **209**, 245 (1981).
- [16] S. F. Parker und C. H. F. Peden, *J. Organomet. Chem.* **272**, 411 (1984); P. D. Morand und C. G. Francis, *Organometallics* **4**, 1653 (1985).
- [17] C. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart (1988).
- [18] S. Aime und E. Occhiello, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1863.
- [19] L. O. Sutherland, *Ann. Rep. NMR Spectroscopy* **4**, 71 (1971).
- [20] A. Agarwal, J. A. Barnes, J. L. Fletcher, M. J. McGlinchey und B. G. Sayer, *Can. J. Chem.* **55**, 2575 (1977); C. Elschenbroich, B. Spangenberg und H. Mellinghoff, *Chem. Ber.* **117**, 3165 (1984); C. Elschenbroich, J. Schneider, H. Prinzbach und W. D. Fessner, *Organometallics* **5**, 2091 (1986).
- [21] C. W. Haigh und R. B. Mallion, *Org. Magn. Reson.* **4**, 203 (1972).
- [22] S. R. Prince, *Cryst. Struct. Comm.* **5**, 451 (1976).
- [23] R. P. Dodge, V. Schomaker, *Acta Crystallogr.* **18**, 614 (1965); R. E. Davis und P. E. Ridley, *Inorg. Chem.* **19**, 674 (1980).
- [24] O. S. Mills, G. Robinson, *Acta Crystallogr.* **16**, 758 (1963); C. Krüger, Y. H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **33**, 59 (1971).
- [25] G. Zotti, R. D. Rieke und J. S. McKennis, *J. Organomet. Chem.* **228**, 281 (1982).
- [26] M. King, E. M. Holt, P. Radnina und J. S. McKennis, *Organometallics* **1**, 1718 (1982).
- [27] M. Eliañ und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **14**, 1058 (1975); D. L. Thorn und R. Hoffmann, *ibid.* **17**, 126 (1978).
- [28] R. Prins, *Mol. Phys.* **19**, 603 (1970); J. H. Ammeter, L. Zoller, J. Bachmann, P. Baltzer, E. Gamp, R. Bucher und E. Deiss, *Helv. Chim. Acta* **64**, 1063 (1981).
- [29] M. Driess, D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, U. Zenneck, M. Regitz und W. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **334**, C35 (1987).
- [30] P. L. Timms, *Angew. Chem.* **87**, 295 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 273 (1975).
- [31] U. Zenneck, L. Suber, H. Pritzkow und W. Siebert, *Chem. Ber.* **119**, 971 (1986).
- [32] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55183, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [33] G. M. Sheldrick, Göttingen.