Pentamethylcyclopentadienylbis(ethen)eisen – ein 17e-Halbsandwichkomplex mit leicht verdrängbaren Ethenliganden

Pentamethylcyclopentadienylbis(ethene)iron – a 17e Halbsandwich Complex with Easily Displaceable Ethene Ligands

Klaus Jonas*, Peter Klusmann, Richard Goddard

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1,
D-45470 Mülheim a.d. Ruhr, Bundesrepublik Deutschland

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. Günther Wilke zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **50b**, 394–404 (1995); eingegangen am 15. September 1994

Bis(ethene)iron, Halbsandwich, Dinuclear Iron Complex

The new room temperature stable halvesandwich complex $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{tmeda})\text{Cl}$ (**2**) has been synthesized by the 1:1 reaction of $\text{FeCl}_2(\text{thf})_{1.5}$ with LiCp^* in a mixture of THF and TMEDA at -30°C . **2** is an ideal starting material for the synthesis of a wide range of new iron complexes. Treatment of **2** with lithium sand in THF in the presence of COD or ethene followed by the addition of TMEDA yields the ferrates $[\text{Li}(\text{tmeda})_x][\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{cod})]$ (**3**) or $[\text{Li}(\text{tmeda})][\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**4**). By delithiation with dichloroethane, **3** and **4** can be transformed into the novel 17e iron complexes $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{cod})$ (**5**) and $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**6**). **6** is extremely labile. Since the ethene ligands can be easily displaced, the title compound is a synthetically valuable source of the Cp^*Fe fragment. Whereas the photochemically generated 17e dicarbonyl species $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ rapidly recombines to give the dimer $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, the isoelectronic **6** is stable in ethene saturated pentane for several days at 0°C . Without the stabilizing effect of ethene (in pure pentane or under vacuum), **6** loses ethene to give the dinuclear complex $(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**8**) irreversibly. The structure of **8** has been characterized by X-ray analysis.

Einleitung

Bekanntlich ist der durch reduktiven Teilabbau von Cobaltocen leicht zugängliche 18e-Cobaltkomplex Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt [1] aufgrund der leichten Verdrängbarkeit des komplexgebundenen Ethens und dessen Flüchtigkeit in freier Form ein bewährter Überträger für die CpCo -Einheit [2]. Nachdem wir diesem Bis(ethen)cobalt-Komplex mit der Darstellung von $\text{CpFe}(\text{cod})$ (17e-Komplex, COD = 1,5-Cyclooctadien) [3] und $\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_9)$ (18e-Komplex) [3b, 4] zwei synthetisch ebenfalls vielseitig verwendbare Quellen für die CpFe - bzw. CpFeH -Einheit an die Seite stellen konnten, suchten wir nach einem Eisenkomplex, der präparativ als Transferreagenz für die Cp^*Fe -Einheit (Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl) genutzt werden kann. Als besonders geeignet erschien uns eine Komplexverbindung, in der die Stabilisierung der Fünfringligandübergangsmetall-Einheit durch Ethen

erfolgt, weil sich nach den Erfahrungen bei den Halbsandwichkomplexen mit Cobalt als Zentralatom komplexgebundenes Ethen sehr viel leichter verdrängen läßt als z.B. das als Chelatligand gebundene COD. Auf der anderen Seite konnte die Frage, ob die Stabilisierung der Cp^*Fe -Einheit durch Ethen zugleich auch eine ausreichende ist, erst durch das Experiment beantwortet werden. Bei dem von Zenneck *et al.* dargestellten Arenbis(ethen)eisen-Komplex $(\text{Toluol})\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [5] handelt es sich im Unterschied zur 17e-Titelverbindung um einen 18e-Komplex, und unsere früheren eigenen Versuche, in Analogie zur Synthese von $\text{CpFe}(\text{cod})$ gemäß Schema 1 durch Delithiierung von $\text{Li}[\text{CpFe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ die Stammverbindung $\text{CpFe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ herzustellen, sind allesamt fehlgeschlagen.

In Anlehnung an Schema 1 suchten wir zur Darstellung von $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ zunächst nach einem Syntheseweg zu $\text{Li}[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, um anschließend zu überprüfen, ob sich hieraus durch Delithiierung mit Triäthylchlorid oder 1,2-Dichlorethan Pentamethylcyclopentadienylbis(ethen)eisen herstellen läßt. Es zeigte sich, daß im Unterschied zu

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Jonas.

Schema 1.

Ferrocen das Pentamethylderivat Cp^*FeCp (zuerst dargestellt aus CpFeI [3b] und LiCp^* und später im größeren Maßstab aus **2** und LiCp) in THF gegenüber Alkalimetall auch in Gegenwart von Komplexbildnern wie Ethen inert ist. Das an Schema 1 angelehnte ursprüngliche Synthesekonzept, welches für die erste Stufe die reduktive *Entfernung* eines Cp-Liganden vorsah, war also bereits an dieser Stufe wegen Nichtreduzierbarkeit des Ferrocenderivates mit Alkalimetall gescheitert. Es mußte also versucht werden, das Ferrat(0) $\text{Li}[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ auf einem anderen Wege darzustellen, wenn weiterhin der zu $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ führende Schritt die Delithiierung dieses Lithium-Eisen-Komplexes sein sollte. Dies aber konnte nur bedeuten, nun umgekehrt nach Möglichkeiten zur gezielten *Einführung* eines einzigen Cp^* -Liganden am Eisen zu suchen.

Ergebnisse und Diskussion

$[\text{C}_5(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_8)]\text{FeCl}$ und $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{tmeda})\text{Cl}$

Nach Kölle *et al.* [6] bzw. Okuda *et al.* [7] können durch 1:1-Umsetzung von $\text{FeBr}_2(\text{dme})$ (DME = Dimethoxyethan) mit sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienid-Derivaten $[\text{LiCp}']$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}^*$, $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$) in THF bei -78°C Lösungen von Eisen(II)-Komplexen mit nur einem Ringliganden hergestellt werden. Allerdings sind diese Eisenverbindungen, deren Identifizierung als Halbsandwichkomplexe allein auf deren Reaktion mit CO oder NaCp zu

$\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ bzw. $\text{Cp}'\text{FeCp}$ beruht, sehr instabil. Beim Aufwärmen gehen sie in $\text{Cp}'_2\text{Fe}$ und FeBr_2 über.

Der von Manriquez *et al.* aus $\text{FeCl}_2(\text{thf})_2$, Acetylaceton, Piperidin und LiCp^* dargestellte Halbsandwichkomplex, dessen Zusammensetzung zunächst mit $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{acac})$ [8] angegeben und etwas später als $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{acac})(\text{Piperidin})$ [9] identifiziert wurde, ist hingegen bei Raumtemperatur stabil und konnte von derselben Arbeitsgruppe zum Beispiel für die Synthese von $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ [8] sowie für die Darstellung einer Reihe von Mehrkernkomplexen mit Pentalenbrücken genutzt werden [10].

Wir selbst haben vor einigen Jahren damit begonnen, Halbsandwichkomplexe zu untersuchen, deren Fünfringliganden über zwei oder drei Methylengruppen mit einer Dimethylamino- oder Pyrrolidinogruppe verknüpft sind (funktionalisierte Fünfringliganden) [11–14]. So hat sich beispielsweise gezeigt, daß durch Umsetzung der aus Pyrrolidiny lethyltetramethylcyclopentadien und Butyllithium erhältlichen Lithiumverbindung $\text{Li}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_8)]$ bei -50°C mit einer Lösung, die man durch Zugabe von Triethylamin zu $\text{FeCl}_2(\text{thf})_2$ in THF erhält, der bei Raumtemperatur stabile und in kristalliner Form isolierbare Halbsandwichkomplex **1** hergestellt werden kann [14].

Nachdem **1** synthetisiert war, wollten wir wissen, ob man möglicherweise auf die in **1** vorliegende Verknüpfung des Fünfringliganden mit der Aminofunktion über Methylengruppen verzichten kann, ohne daß dadurch der Halbsandwichkom-

Schema 2.

plex zu instabil wird. Wir haben dies bestätigt gefunden, als wir $\text{FeCl}_2(\text{thf})_{1.5}$ in einer THF/TMEDA-Mischung (THF/TMEDA $\approx$ 3:1, TMEDA = Tetramethylethylendiamin) bei -30°C mit LiCp^* im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 umsetzten und nach Aufarbeitung in hoher Ausbeute (90% d.Th.) den neuen, ebenfalls bei Raumtemperatur stabilen Halbsandwichkomplex **2** in kristalliner Form isolieren konnten [15].

Schema 3.

Welch entscheidenden Einfluß das chelatisierende Diamin in **2** auf die Stabilität dieses Halbsandwichkomplexes hat, verdeutlicht Schema 4.

Entzieht man dem Komplex **2** das komplexgebundene TMEDA durch Zugabe einer Lewis-Säure wie FeCl_2 , so kommt es umgehend zur Dismutation des Cp^*FeCl -Fragmentes. Gemäß Schema 4 setzen sich dabei **2** und $\text{FeCl}_2(\text{thf})_x$ im Molverhältnis 2:1 um, da selbstverständlich auch das aus der Dismutation hervorgehende FeCl_2 Tetramethylethylendiamin bindet. Man beachte, daß neben $(\text{tmeda})\text{FeCl}_2$ auch noch $(\text{tmeda})_2\text{FeCl}_2$ existiert. Wie aus dem vorstehenden Schema 3 ersichtlich ist, entsteht die um einen TMEDA-Liganden reichere Eisen(II)-Verbindung, wenn FeCl_2 mit einer THF-TMEDA-Mischung (THF:TMEDA = 3:1) behandelt wird ($\text{FeCl}_2(\text{thf})_x$:TMEDA = 1:10).

Für präparative Zwecke freilich viel interessanter ist der Befund, daß sich **2** mit geeigneten Nucleophilen oder auch bestimmten Reduktionsmitteln, sofern man die richtigen Komplexbildner zusetzt, in eine Vielzahl neuer Mono(pentamethylcyclopentadienyl)eisen-Komplexe überführen

läßt [15]. In dieser Arbeit soll lediglich gezeigt werden, wie **2** als Ausgangsstoff für die Synthese von Cp^*Fe -Komplexen mit Olefinliganden genutzt werden kann.

Pentamethylcyclopentadienylbis(ethen)eisen durch Delithiierung von $[\text{Li}(\text{tmeda})][\text{Cp}^\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ mit Dichlorethan sowie Verdrängungsreaktionen*

Zur Überführung des Halbsandwichkomplexes **2** in die neuen Ferrate(0) **3** und **4** setzt man **2** in THF unter Zusatz von 1,5-COD bzw. in mit Ethen gesättigtem THF bei -78°C bis Raumtemperatur mit Lithiumsand im Überschuß ($\text{Li}:\text{Fe} > 2:1$) um (Schema 5). Nach beendeter Reaktion und Zugabe von TMEDA kann kristallines **3** bzw. **4** isoliert werden.

Entscheidend für eine hohe Ausbeute insbesondere am Bis(ethen)ferrat **4** ist es, die Temperatur möglichst lange bei -78°C zu halten und auch nach beendeter Ethenaufnahme (Blasenzähler!) eine Zeitlang weiter bei -78°C mit Lithium zu rühren oder die Lösung unter Rühren nur langsam aufzuwärmen. Dann nämlich ist gewährleistet, daß das Edukt **2** quantitativ in das im Unterschied zum $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Radikal (s. letzter Abschnitt) auch im Vakuum stabile Ferrat **4** überführt wird.

Für die Protonen der Ethenliganden weist das ^1H -NMR-Spektrum des Ferrats **4** bei Raumtemperatur ebenso wie das Spektrum der von Fagan *et al.* dargestellten Ruthenium-Verbindung $\text{Li}[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ [16] lediglich zwei breite Signale auf. Allerdings sind die Resonanzen der Eisenverbindung mit $\delta = 0,28$ und $-1,3$ ppm (d^8 -THF) gegenüber denen der Rutheniumverbindung ($\delta = 0,43$ und $-0,53$ ppm) deutlich zu höherem Feld verschoben.

Angesichts der Tatsache, daß die Stammverbindung $\text{CpFe}(\text{cod})$ schon lange bekannt war, überraschte es nicht, als wir aus dem Ferrat(0) **3** und Dichlorethan das bei Raumtemperatur beliebig lange lagerfähige und damit thermisch noch stabi-

Schema 4.

Schema 5.

lere Pentamethylderivat $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{cod})$ (**5**) herstellen konnten.

Nicht mit Bestimmtheit vorauszusagen dagegen war, daß sich bei -10°C in Pentan auch das Bis(ethen)ferrat(0) **4** schonend mit 1,2-Dichlorethan delithieren läßt und so in Pentamethylcyclopentadienylbis(ethen)eisen (**6**) überführt werden kann (Schema 6). Die Identität des neuen 17e-Komplexes **6** ergab sich aus der Elementaranalyse, dem Massenspektrum [m/z (%) 247 (1) [M^+]] sowie aus einer Reihe von Folgereaktionen. Außerdem zeigt **6** ebenso wie $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{cod})$ (**5**) und $\text{CpFe}(\text{cod})$ ein für metallzentrierte Radikale typisches ESR-Spektrum. Beobachtet wird für die

gelösten Verbindungen jeweils eine breite Absorption ohne Feinstruktur, und zwar bei $g = 2,1$ für $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [Halbwertsbreite 60 Gauß (-100°C)] und $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{cod})$ [Halbwertsbreite 90 Gauß (25°C)] bzw. bei $g = 2,12$ für $\text{CpFe}(\text{cod})$ [Halbwertsbreite 106 Gauß (-30°C)] [17].

Seit den Arbeiten von Byers und Brown [18] in den späten siebziger Jahren weiß man, daß metallorganische 17e-Komplexe ausgesprochen substitutionslabil sind. Selbst Verbindungen mit sechsfach koordiniertem Zentralatom tauschen bereits unter milden Bedingungen rasch die Liganden aus. Ein hierfür besonders eindrucksvolles Beispiel ist Hexacarbonylvanadium, das bei Raumtemperatur mit $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ 10^{10} mal schneller reagiert als der um ein Valenzelektron reichere 18e-Komplex $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [19–21]. Verdrängungsreaktionen an 17e-Übergangsmetallzentren laufen in aller Regel gemäß Schema 7 nach einem assoziativen Mechanismus ab, und die Bereitschaft, mit der 17e-Komplexe Austauschreaktionen eingehen, wird auf die Stabilisierung des 19e-Übergangszustandes oder der 19e-Zwischenstufe durch Ausbildung einer 2-Zentren–3-Elektronen–Bindung (entsprechend einer 1/2-Bindung) zurückgeführt [21].

Mechanistische Untersuchungen zur Carbonylierung des neuen Eisenkomplexes $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ liegen bislang nicht vor. Bereits konstatiert aber werden kann, daß der 17e-Komplex **6** gegenüber CO erheblich reaktiver ist als der dazugehörige 18e-Komplex $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [22]. Während

Schema 6.

Schema 7.

Schema 8.

die Eisenverbindung mit CO (1 bar) bereits bei -78°C rasch zu $(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\text{CO})_4$ reagiert (Schema 8), bedarf es bei $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ einer Erhöhung der Reaktionstemperatur um wenigstens 120°C , damit das komplexgebundene Ethen gegen CO ausgetauscht wird. Über den Mechanismus der Carbonylierung von $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ist unseres Wissens ebenfalls nichts bekannt. Im übrigen ist der 18e-Cobaltkomplex $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ bezüglich seiner Reaktivität gegenüber CO zwischen $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ einzustufen. Nach unseren Untersuchungen reagiert $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ mit CO ab *ca.* -10°C zu $\text{CpCo}(\text{CO})_2$. Schema 9 zeigt die abgestufte Reaktivität von Halbsandwichkomplexen mit Ethenliganden gegenüber CO.

Erwartungsgemäß sehr glatt verläuft auch der Austausch des in **6** gebundenen Ethens durch Di-

Schema 9.

Schema 10.

olefine (Schema 10). Überprüft wurden Butadien, Norbornadien und 1,5-Cyclooctadien. Als Produkte erhielten wir paramagnetische und bei Raumtemperatur stabile Eisenkomplexe der Zusammensetzung $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{Dien})$ (Dien = C_4H_6 , C_7H_8 , cod). Von diesen drei Verbindungen hatten wir den COD-Komplex **5** bereits gemäß Schema 5 und 6 dargestellt.

Zur Verdrängung der beiden Ethenliganden ist zudem auch der nicht komplexgebundene „Dien“-Teil des Indenylliganden von $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{Ind})$ (aus **2** und $\text{Li}[\text{Ind}]$ hergestellt) befähigt. Isoliert wurde ein bisher nur durch sein Massenspektrum charakterisierter, in Struktur und Bindungsverhältnissen jedoch noch nicht in allen Einzelheiten aufgeklärter $(\text{Cp}^*\text{Fe})_2$ -Komplex mit einer Indenylbrücke (Schema 10). Abzuwarten bleibt, ob sich mit $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ als Syntheseäquivalent für die Cp^*Fe -Einheit auch die Addition dieses Fragmentes an einkernige Naphthalinkomplexe wie $\text{CpV}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ oder $\text{CpCr}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ erreichen läßt. Diese Reaktionen würden in Analogie zur

Schema 11.

Addition von Diphosphanmonohydridcobalt-Einheiten [4, 23] zu heterometallischen Zweikernkomplexen mit Naphthalinbrücken führen.

Der gemäß Schema 11 aus $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**6**) und 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan erhältliche Eisenkomplex **7** ist unseres Wissens das erste Beispiel eines in Substanz isolierten 17 e-Fünfringligandeneisen-Komplexes mit Phosphanliganden. Charakterisiert ist diese bei Raumtemperatur stabile Verbindung durch die Elementaranalyse und das Massenspektrum [m/z (%): 453 (100) [M^+]] sowie außerdem durch das ESR-Spektrum [$g = 2,1$, Halbwertsbreite 420 Gauß (20 °C)] und IR-Spektrum. Letzteres zeigt im Unterschied zum IR-Spektrum der Hydridoisenverbindung $\text{Cp}^*\text{FeH}[\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]$ [IR: 1903 s [$\nu(\text{FeH})$]; EI-MS, m/z (%): 454 (100) [M^+]] [3b] keine Bande bei 1900 cm^{-1} .

Nach Untersuchungen von Astruc *et al.* [24] gibt es Hinweise auf die Existenz von CpFeL_2 mit $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}$ sowie mit $\text{L}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Diese 17 e-Komplexe, die als reaktive Zwischenstufen bei der nucleophilen Substitution des im 19 e-Komplex $\text{CpFe}(\eta^6\text{-Toluol})$ gebundenen Toluols durch Phosphan auftreten, abstrahieren schon bei tiefer Temperatur Wasserstoff und gehen dabei in bei Raumtemperatur stabiles CpFeHL_2 über.

Darstellung, Carbonylierung und Kristallstruktur von $(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$

Durch Photolyse des Zweikernkomplexes $(\text{CpFe})_2(\text{CO})_4$ haben Poliakoff und Turner die mit $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**6**) isoelektronische Dicarbonspezies $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ erzeugt und gefunden, daß sie bei Raumtemperatur in *n*-Heptan mit $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ nach einem assoziativen Mechanismus reagiert. Die Geschwindigkeit dieser zu $\text{CpFe}(\text{CO})\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ führenden CO-Verdrängung

ist nur um eine Größenordnung kleiner als die diffusionskontrollierte Reaktion, und noch etwas schneller verläuft die Rekombination von $\text{CpFe}(\text{CO})_2$, woraus wieder der zweikernige Ausgangsstoff entsteht [25].

Der neue 17 e-Bis(ethen)eisen-Komplex **6** ist dagegen bei 0 °C in mit Ethen gesättigtem Pentan über Tage stabil. Die gemäß Schema 12 unter Freisetzung von Ethen verlaufende Zweikernkomplexbildung setzt erst dann ein, wenn **6** in reinem Pentan bei 0 °C gelöst wird. Zur Präparation von **8** im 5 g-Maßstab hat es sich als vorteilhaft erwiesen, an das mit einer solchen Lösung versehene Reaktionsgefäß mehrmals im Verlaufe von einigen Stunden Vakuum anzulegen.

Schema 12.

Der neue Zweikernkomplex **8**, der sich auch unter Ethendruck (Autoklav: 10 bar, 25 °C, in Pentan) nicht verändert, reagiert schon bei -78 °C mit CO. Außerdem ist hervorzuheben, daß die Carbonylierung in zwei Stufen durchgeführt werden kann. In der ersten Stufe bei tiefer Temperatur setzt sich **8** unter Freisetzung von nur einem Ethenmolekül mit drei CO-Molekülen um. Die Verdrängung des zweiten Ethenliganden durch CO erfolgt erst oberhalb 0 °C.

Der in Schema 13 wiedergegebene Strukturvorschlag für die isolierte Zwischenstufe **9** ergibt sich aus dem Massenspektrum [m/z (%): 494 (0,5) [M^+], 466 (7,5) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$], 28 (9) [C_2H_4^+]] und

Schema 13.

den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man bei Raumtemperatur zwei Signale für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen ($\delta = 9,39$ und $7,53$ ppm) und ein Signal für die Kohlenstoffatome des Ethenliganden ($\delta = 42,66$ ppm, d^8 -Toluol). Entsprechend finden sich im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zwei Signale für die Protonen der Methylgruppen ($\delta = 1,34$ und $1,27$ ppm) und zwei Signale für die Protonen des Ethenliganden ($\delta = 0,89$ und $0,15$ ppm, d^8 -Toluol).

Der neuartige Zweikernkomplex **8** wurde röntgenographisch untersucht (Abb. 1 und 2). Die beiden Eisenatome in **8** befinden sich in einem Abstand von $2,433(1)$ Å. Dieser Abstand ist kürzer als der Eisen–Eisen-Abstand in $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($2,560(1)$ Å) [26], aber länger als der in $(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu\text{-CO})_3$ ($2,265(1)$ Å) [27]. π -Bindungen zwischen Ethen und Eisen bestehen überraschenderweise nur zwischen den beiden Ethenliganden und einem der beiden Eisenatome, in Abb. 1 und 2 als Fe2 bezeichnet.

Formuliert man zwischen Fe1 und Fe2 eine Metall–Metall-Einfachbindung oder faßt den Zweikernkomplex **8** als ein Kontaktionenpaar, bestehend aus $[\text{Cp}^*\text{Fe}]^+$ und $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^-$, auf, so resultiert für Fe2 wie für das Eisenatom im Ferrat **4** eine $18e$ -Konfiguration. Ob bei Vorliegen einer Metall–Metall-Bindung zwischen Fe1 und

Fe2 das andere Eisenatom (Fe1) durch agostische Wechselwirkungen mit jeweils einer C–H-Bindung der Ethenliganden (C1–H, C3–H) ebenfalls eine $18e$ -Konfiguration erreicht, muß offenbleiben. Die relativ kurzen Abstände zwischen Fe1 und C1 [$2,261(8)$ Å] bzw. C3 [$2,279(8)$ Å] ($\text{Fe}-\text{C}_{\text{agostisch}}$: $1,926\text{--}2,384$ Å [28]) stehen zwar damit in Einklang, könnten aber auch allein durch die Nähe der Cp^*Fe -Einheit zum $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Fragment als Folge einer Eisen–Eisen-Bindung oder Kontaktionenpaar-Beziehung bedingt sein. Auffällig ist, daß die beiden an Fe2 π -gebundenen Ethenliganden im Unterschied zu den C_2H_4 -Liganden in $\text{Li}(\text{tmeda})[\text{CpFe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ [29] nicht parallel zueinander stehen [$\text{C1}-\text{C2}$, $\text{C3}-\text{C4}$ $17(1)^\circ$] und die durch C1–C4 aufgespannte Ebene mit der Ringebene C15–C19 einen Winkel von $7(1)^\circ$ einschließt.

Der mittlere Abstand zwischen Fe1 und den Fünfringkohlenstoffatomen C_m ($m = 5\text{--}9$) ist mit $2,294(8)$ Å deutlich länger als der mittlere Abstand zwischen Fe2 und C_n ($n = 15\text{--}19$) ($2,115(8)$ Å). Aus der Seitenansicht (Abb. 2) ist erkennbar, daß Fe2, Fe1 und der Mittelpunkt des an Fe1 gebundenen Cp^* -Liganden auf einer Geraden [$\text{Cp1}-\text{Fe1}-\text{Fe2}$ $178,6(5)^\circ$] liegen. Diese Gerade steht allerdings nicht senkrecht auf der Ringebene C5–C9. Dementsprechend bewegen sich die Abstände zwischen Fe1 und den Ringkoh-

Abb. 1. Molekülstruktur von **8** im Kristall; das Bild zeigt Molekül 1; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (Cp1: Mittelpunkt C5–C9; Cp2: Mittelpunkt C15–C19; Cm,n: Mittelpunkt zwischen den Atomen Cm und Cn): Fe1–Fe2 2,433(1), Fe1–C1 2,261(8), Fe1–C3 2,279(8), Fe1–Cp1 1,953(9), Fe2–C1 2,049(8), Fe2–C2 2,001(8), Fe2–C3 2,085(8), Fe2–C4 2,001(8), Fe2–Cp2 1,737(9), C1–C2 1,43(1), C3–C4 1,44(1); Cp1–Fe1–Fe2 178,6(5), Cp1–Fe1–C1 127,4(6), Cp1–Fe1–C3 129,0(5), Fe1–C1–C2 128,9(6), Fe1–C3–C4 125,2(5), Cp2–Fe2–C1,2 128,4(7), Cp2–Fe2–C3,4 128,2(6), C1,2–Fe2–C3,4 101,8(8); C1,2–Fe2–Cp2–C3,4 163(1).

Abb. 2. Seitenansicht von **8**. Projektion des Moleküls auf die Ebene durch Cp1, Fe1, Fe2 und Cp2.

lenstoffatomen C5–C9 zwischen 2,245(8) Å (Fe1–C6) und 2,341(8) Å (Fe1–C8) [zum Vergleich: M–C (gemittelt) 2,05 Å (Cp₂Fe), 2,064 Å (Cp₂Fe), 2,112 Å (Cp₂Mn), 2,28 Å (Cp₂V), 2,383 Å (Cp₂Mn, Gasphase) [30]].

Der neue Fe₂-Komplex **8** erinnert in seiner Struktur stark an den Mn₂-Komplex [CpMn(η⁵-dimethylpentadienyl)][CpMn] [31]. Nach Ernst *et al.* baut sich dieser zweikernige Mangankomplex aus

einer anionischen 18e–CpMn(η⁵-dimethylpentadienyl)-Einheit und einer kationischen CpMn-Einheit auf. Wiederum sind die Abstände der beiden Übergangsmetallatome zum jeweils daran gebundenen Fünfringliganden deutlich unterschiedlich. Der für die kationische CpMn-Einheit gefundene mittlere Abstand beträgt 2,351 Å. Er ist damit wesentlich größer als der mittlere Abstand zwischen dem anderen Manganatom und den an diesem Manganatom gebundenen Ringkohlenstoffatomen (2,083 Å).

Experimenteller Teil

Alle Synthesen erfolgten unter Argon als Schutzgas; die verwendeten organischen Lösemittel wurden nach Standardverfahren getrocknet. Tetramethylethyldiamin wurde über KOH vortrocknet und über Li[AlH₄] destilliert. 1,5-Cyclooctadien wurde über Li[AlH₄] getrocknet und anschließend destilliert. Wasserfreies FeCl₂ wurde von der Firma Fluka bezogen und durch Soxhlet-Extraktion mit THF und anschließender Trocknung im ÖV in FeCl₂(THF)_x überführt. Lithiumsand wurde von der Metallgesellschaft Frankfurt bezogen, und die Darstellung von Cp⁺–H [32] und (i-C₃H₇)₂P(CH₂)₂P(i-C₃H₇)₂ [33] erfolgte nach Literaturvorschriften. – IR-Spektren: 7199 FT-IR-Spektrometer der Fa. Nicolet Instruments Corporation. – ¹H-NMR-Spektren: AC-200- (200,1 MHz) und AM-200-Gerät (200,1 MHz) der Fa. Bruker. – ¹³C-NMR-Spektren: AC-200- (50,32 MHz) und AM-200-Gerät (50,324 MHz) der Fa. Bruker. Als Standard dienten die Lösungsmittelsignale. – Die ESR-Spektren wurden von Dr. Hildenbrand am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim a.d. Ruhr mit einem E9-X-Band-Spektrometer der Fa. Varian aufgenommen (9,5 GHz). Dieses Gerät ist mit einer Varian-E-257-Temperaturkontrolle ausgestattet. – EI-MS (70 eV): Gerät CH-5-Spektrometer der Fa. Varian. – Gasgemische wurden mit einem CEC-103-Massenspektrometer durch computerunterstützte Regressionsanalyse untersucht. Bei der Berechnung der Äquivalenztmengen wurde ein Molvolumen von 24 l zugrunde gelegt. – Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium Dornis und Kolbe in Mülheim a.d. Ruhr durchgeführt.

Chloro(pentamethylcyclopentadienyl)(tetramethylethyldiamin)eisen(2+) (2)

56,75 g (242 mmol) FeCl₂(thf)_{1,5} werden bei R.T. in einer Mischung aus 560 ml THF und 220 ml

TMEDA gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibt man unter Rühren 34,3 g (241 mmol) festes LiCp^* zu. Nach 3 d erwärmt man die Reaktionsmischung auf R.T. und engt anschließend auf ca. 550 ml ein. Der ausgefallene grünlichgelbe Niederschlag wird durch gelindes Erwärmen wieder in Lösung gebracht. Aus dieser Lösung fällt bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ **2** in Form grünlichgelber Kristalle aus, die von der Mutterlauge getrennt, dreimal mit ca. 40 ml Ether gewaschen und im ÖV bei R.T. getrocknet werden; Ausbeute 73 g (88%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{FeClN}_2$ (342,74)

Ber. Fe 16,29 N 8,17 Cl 10,34%,

Gef. Fe 15,98 N 8,06 Cl 10,29%.

[(Tetramethylethylendiamin)lithium][pentamethylcyclopentadienylbis(ethen)eisen(0)] (**4**)

Eine Mischung aus 18,85 g (55 mmol) $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{tmeda})\text{Cl}$ (**2**) und 180 ml THF wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Ethen gesättigt und unter Rühren mit 2,3 g (331 mmol) Lithiumsand versetzt. Nach Abschluß der Ethenaufnahme läßt man die leuchtend rote Lösung langsam auf R.T. kommen und filtriert rasch vom nicht umgesetzten Lithium ab. Nach dem Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile wird ein braunrotes Öl erhalten, das in 200 ml Ether aufgenommen und mit 30 ml TMEDA versetzt wird, worauf ein hellroter mikrokristalliner Niederschlag ausfällt. Zur vollständigen Kristallisation lagert man die Mischung 12 h bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Kristalle werden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ abfiltriert und dreimal mit ca. 30 ml Ether gewaschen. Anschließend löst man den Niederschlag bei R.T. in möglichst wenig THF. Diese Lösung wird mit ca. 10 ml TMEDA und ca. 10 ml Ether versetzt und 2 d bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgestellt. Es fallen rote Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit, mehrmals mit Ether gewaschen und im ÖV bei R.T. getrocknet werden; Ausbeute 12,8 g (63%). – ^1H -NMR (d^8 -THF, 300 K, 200,1 MHz): $\delta = -1,3$, 0,28 (br., 8H; C_2H_4), 1,4 (s, 15H; C_5Me_5), 2,15 (s, 6H; NMe_2), 2,3 (s, 4H; NCH_2). – ^{13}C -NMR (d^8 -THF, 300 K, 50,3 MHz): $\delta = 10,29$ (Me an C_5), 28,42 (C_2H_4), 46,17 (Me an N), 58,66 (CH_2 an N), 83,07 (C_5).

$\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{FeLiN}_2$ (370,33)

Ber. Fe 15,08 Li 1,87 N 7,56%,

Gef. Fe 14,70 Li 1,90 N 7,31%.

Pentamethylcyclopentadienylbis(ethen)eisen(I+) (**6**)

Bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ legt man 3,48 g (9,4 mmol) festes $[\text{Li}(\text{tmeda})][\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**4**) mit ca. 35 ml Pen-

tan vor und gibt unter Rühren 0,4 ml (5,1 mmol) Dichlorethan zu. Innerhalb von etwa 5 d nimmt die flüssige Phase eine dunkelrote Farbe an, und ein heller Niederschlag fällt aus. Anschließend filtriert man bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ vom Unlöslichen ab und stellt das Filtrat bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab. Es fallen rote Kristalle aus, die, von der Mutterlauge befreit, zweimal mit wenig $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kaltem *n*-Butan gewaschen und bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ im ÖV getrocknet werden; Ausbeute 1,8 g (78%). – EI-MS, m/z (%): 247 (1) $[\text{M}^+]$, 219 (5) $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4]$, 191 (9) $[\text{M}^+ - 2\text{C}_2\text{H}_4]$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Fe}$ (247,18)

Ber. C 68,03 H 9,38 Fe 22,59%,

Gef. C 67,81 H 9,60 Fe 22,51%.

Bis(ethen)bis(pentamethylcyclopentadienyleisen) (**8**)

6,35 g (25,7 mmol) kristallines **6** werden bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ in ca. 70 ml Pentan gelöst. Nach 7 h, in deren Verlauf das Reaktionsgefäß mehrmals evakuiert (ÖV) wird, engt man bis zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in wenig Ether auf und filtriert vom Unlöslichen ab. Aus dem Filtrat kristallisiert **8** bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form dunkler Kristalle, die von der Mutterlauge abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im ÖV bei R.T. getrocknet werden; Ausbeute 4,2 g (75%). – EI-MS, m/z (%): 436 (14) $[\text{M}^+ - 2\text{H}]$, 434 (22) $[\text{M}^+ - 4\text{H}]$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{Fe}_2$ (438,26)

Ber. C 65,77 H 8,74 Fe 25,49%,

Gef. C 65,46 H 8,64 Fe 26,09%.

Kristallstrukturanalyse von **8** [34, 35]

Formel: $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{Fe}_2$, Molmasse 438,3 g mol^{-1} , Kristallgröße $0,18 \times 0,32 \times 0,42$ mm, Farbe Dunkelrot, Kristallsystem triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ [No. 2], $a = 13,345(1)$, $b = 14,891(1)$, $c = 16,672(1)$ Å, $\alpha = 87,35(1)^\circ$, $\beta = 86,13(1)^\circ$, $\gamma = 82,96(1)^\circ$, $V = 3278,5\text{ }^{\circ}\text{Å}^3$, $T = -173\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Z = 6$, $D_{\text{ber.}} = 1,33\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 13,32\text{ cm}^{-1}$, Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Graphitmonochromator, Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 0,71069\text{ Å}$, Meßmethode ω - 2θ , 7973 gemessene Reflexe ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$), $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max}} 0,52\text{ Å}^{-1}$, keine Absorptionskorrektur, 7525 unabhängige Reflexe, davon 6106 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$] für 383 verfeinerte Parameter, Schweratom-Methode, Fe-Atome anisotrop, C-Atome isotrop verfeinert, H-Atome berechnet ($U_{\text{H}} = 0,05\text{ Å}^2$), $R = 0,075$, $R_w = 0,097$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], Restelektronendichte $1,16\text{ e Å}^{-3}$. Die asymmetrische Einheit enthält drei ähnliche

Tab. I. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2$] von **8**^a.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Fe 1	-0,5736(1)	1,0221(1)	0,2574(1)	0,016(1)
Fe 2	-0,4464(1)	0,9040(1)	0,2060(1)	0,015(1)
Fe 3	1,0854(1)	-0,3198(1)	-0,3981(1)	0,016(1)
Fe 4	1,2123(1)	-0,4294(1)	-0,4625(1)	0,018(1)
Fe 5	-0,2533(1)	0,3491(1)	-0,0824(1)	0,019(1)
Fe 6	-0,1283(1)	0,2255(1)	-0,1272(1)	0,016(1)
C 1	-0,5396(6)	0,8776(5)	0,3048(5)	0,026(2)
C 2	-0,5041(6)	0,7980(5)	0,2612(5)	0,026(2)
C 3	-0,5525(6)	0,9699(5)	0,1303(5)	0,024(2)
C 4	-0,5193(6)	0,8779(5)	0,1103(5)	0,028(2)
C 5	-0,6701(6)	1,1557(5)	0,2367(5)	0,027(2)
C 6	-0,6073(6)	1,1638(5)	0,3006(4)	0,021(2)
C 7	-0,6373(6)	1,1049(5)	0,3656(5)	0,028(2)
C 8	-0,7188(6)	1,0624(6)	0,3409(5)	0,032(2)
C 9	-0,7396(6)	1,0936(6)	0,2630(5)	0,033(2)
C 10	-0,6694(7)	1,2084(7)	0,1571(6)	0,048(3)
C 11	-0,5352(6)	1,2339(6)	0,3034(5)	0,033(2)
C 12	-0,5943(7)	1,0977(6)	0,4467(5)	0,045(3)
C 13	-0,7752(8)	0,9955(7)	0,3902(6)	0,057(3)
C 14	-0,8227(8)	1,0693(7)	0,2152(6)	0,053(3)
C 15	-0,3097(5)	0,8690(5)	0,2623(4)	0,016(2)
C 16	-0,3335(5)	0,9642(5)	0,2622(4)	0,017(2)
C 17	-0,3363(5)	0,9968(5)	0,1810(4)	0,017(2)
C 18	-0,3157(6)	0,9211(5)	0,1315(4)	0,023(2)
C 19	-0,3000(6)	0,8414(5)	0,1808(4)	0,020(2)
C 20	-0,2916(6)	0,8094(5)	0,3366(5)	0,027(2)
C 21	-0,3420(6)	1,0188(6)	0,3359(5)	0,031(2)
C 22	-0,3496(6)	1,0946(6)	0,1509(5)	0,032(2)
C 23	-0,3041(6)	0,9274(6)	0,0417(5)	0,033(2)
C 24	-0,2702(6)	0,7476(6)	0,1534(5)	0,031(2)
C 25	1,1122(6)	-0,4717(6)	-0,3735(5)	0,030(2)
C 26	1,1462(7)	-0,5411(6)	-0,4288(5)	0,039(2)
C 27	1,1128(6)	-0,3456(5)	-0,5311(5)	0,025(2)
C 28	1,1474(7)	-0,4300(6)	-0,5665(5)	0,037(2)
C 29	1,0248(6)	-0,1690(5)	-0,3868(5)	0,025(2)
C 30	1,0506(6)	-0,2078(5)	-0,3107(4)	0,022(2)
C 31	0,9864(6)	-0,2750(5)	-0,2887(5)	0,027(2)
C 32	0,9210(6)	-0,2759(6)	-0,3525(5)	0,030(2)
C 33	0,9430(6)	-0,2127(6)	-0,4106(5)	0,029(2)
C 34	1,0691(7)	-0,0912(6)	-0,4300(5)	0,041(2)
C 35	1,1231(6)	-0,1725(6)	-0,2555(5)	0,035(2)
C 36	0,9864(7)	-0,3285(6)	-0,2110(5)	0,045(3)
C 37	0,8359(7)	-0,3360(7)	-0,3496(6)	0,053(3)
C 38	0,8903(7)	-0,1929(7)	-0,4870(6)	0,053(3)
C 39	1,3457(6)	-0,4854(5)	-0,4100(5)	0,027(2)
C 40	1,3246(6)	-0,3938(5)	-0,3891(4)	0,020(2)
C 41	1,3257(6)	-0,3392(5)	-0,4606(4)	0,020(2)
C 42	1,3458(6)	-0,3975(5)	-0,5245(4)	0,023(2)
C 43	1,3574(6)	-0,4877(6)	-0,4945(5)	0,028(2)
C 44	1,3591(8)	-0,5630(7)	-0,3503(6)	0,058(3)
C 45	1,3149(7)	-0,3630(6)	-0,3049(5)	0,040(2)
C 46	1,3159(7)	-0,2372(6)	-0,4663(5)	0,040(2)
C 47	1,3632(7)	-0,3649(7)	-0,6107(6)	0,048(3)
C 48	1,3864(8)	-0,5701(7)	-0,5424(6)	0,054(3)
C 49	-0,2222(6)	0,2092(5)	-0,0254(5)	0,025(2)
C 50	-0,1843(6)	0,1243(6)	-0,0625(5)	0,032(2)
C 51	-0,2355(6)	0,2848(5)	-0,2038(5)	0,026(2)
C 52	-0,2049(6)	0,1912(6)	-0,2190(5)	0,034(2)
C 53	-0,339(1)	0,488(1)	-0,116(1)	0,014(6)

Tab. I. (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	U _{eq}
C 54	-0,292(2)	0,493(2)	-0,044(2)	0,017(9)
C 55	-0,333(2)	0,435(1)	0,017(1)	0,015(4)
C 56	-0,411(1)	0,401(1)	-0,018(1)	0,016(5)
C 57	-0,418(1)	0,433(1)	-0,100(1)	0,018(4)
C 58	-0,323(1)	0,537(1)	-0,197(1)	0,035(5)
C 59	-0,215(1)	0,558(1)	-0,032(1)	0,034(5)
C 60	-0,305(1)	0,422(1)	0,102(1)	0,042(5)
C 61	-0,483(1)	0,338(1)	0,025(1)	0,044(5)
C 62	-0,496(1)	0,411(1)	-0,156(1)	0,014(5)
C 53 a	-0,280(2)	0,496(2)	-0,060(2)	0,016(9)
C 54 a	-0,291(1)	0,456(1)	0,016(1)	0,019(5)
C 55 a	-0,371(2)	0,402(1)	0,020(1)	0,019(4)
C 56 a	-0,417(1)	0,409(1)	-0,056(2)	0,014(5)
C 57 a	-0,362(2)	0,471(1)	-0,105(1)	0,018(6)
C 58 a	-0,215(1)	0,571(1)	-0,085(1)	0,028(4)
C 59 a	-0,230(1)	0,469(1)	0,089(1)	0,041(5)
C 60 a	-0,408(1)	0,345(1)	0,091(1)	0,041(5)
C 61 a	-0,504(1)	0,367(1)	-0,078(1)	0,045(5)
C 62 a	-0,382(1)	0,505(1)	-0,189(1)	0,039(5)
C 63	0,0074(6)	0,1988(5)	-0,0714(4)	0,021(2)
C 64	-0,0156(6)	0,2918(6)	-0,0807(5)	0,029(2)
C 65	-0,0178(7)	0,3141(6)	-0,1640(5)	0,036(2)
C 66	0,0015(6)	0,2325(6)	-0,2041(5)	0,032(2)
C 67	0,0182(6)	0,1600(5)	-0,1477(5)	0,026(2)
C 68	0,0271(7)	0,1496(7)	0,0085(6)	0,047(3)
C 69	-0,0219(8)	0,3569(7)	-0,0130(6)	0,059(3)
C 70	-0,0326(9)	0,4080(8)	-0,2018(7)	0,069(3)
C 71	0,0115(9)	0,2293(8)	-0,2936(7)	0,072(4)
C 72	0,0479(7)	0,0634(6)	-0,1664(6)	0,046(3)

$$^a \text{U}_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j \text{U}_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j \text{ or } \text{U}_{\text{iso}}.$$

Moleküle; die angegebenen Bindungsabstände und -winkel beziehen sich auf Molekül 1; Cp* an Fe 5 ist fehlgeordnet. Atomkoordinaten und äquivalente thermische Parameter sind in Tab. I angegeben.

- [1] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **95**, 729 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 716 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* 1005 (1983).
- [2] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, S. 306, B. G. Teubner, Stuttgart (1988).
- [3] a) K. Jonas, L. Schieferstein, *Angew. Chem.* **91**, 590 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 549 (1979);
b) A. J. Frings, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1988).
- [4] K. Jonas, *Pure Appl. Chem.* **62**, 1169 (1990).
- [5] U. Zenneck, *Angew. Chem.* **102**, 171 (1990); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29**, 138 (1990).
- [6] U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami, J. Gersdorf, *J. Organomet. Chem.* **290**, 77 (1985).
- [7] a) J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **333**, C41 (1987);
b) J. Okuda, K. H. Zimmermann, *J. Organomet. Chem.* **344**, C1 (1988).
- [8] E. E. Bunel, L. Valle, J. M. Manriquez, *Organometallics* **4**, 1680 (1985).
- [9] R. A. Paciello, J. M. Manriquez, J. E. Bercaw, *Organometallics* **9**, 260 (1990).
- [10] B. Oelckers, I. Chávez, J. M. Manriquez, *Organometallics* **12**, 3396 (1993).
- [11] K. Swarat, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1990).
- [12] C.-Ch. Häselhoff, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1991).
- [13] M. Beller, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1992).
- [14] P. Klusmann, Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (1991).
- [15] P. Klusmann, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1993).
- [16] P. J. Fagan, W. S. Mahoney, J. C. Calabrese, I. D. Williams, *Organometallics* **9**, 260 (1990).
- [17] g-Werte um 2 wurden auch für andere Fe(1+)-Komplexe gefunden: M. V. Rajasekharan, S. Giezyński, J. H. Ammeter, N. Ostwald, J.-R. Hamon, P. Michaud, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2400 (1982).
- [18] B. H. Byers, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2527 (1977).
- [19] Q.-Z. Shi, T. G. Richmond, W. C. Trogler, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4032 (1982); **106**, 71 (1984).
- [20] J. R. Graham, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **6**, 2082 (1967).
- [21] a) R. L. Harlow, R. J. McKinney, J. F. Whitney, *Organometallics* **2**, 1839 (1983);
b) W. C. Trogler, *Int. J. Chem. Kinetics* **19**, 1025 (1987).
- [22] R. G. Beevor, S. A. Frith, J. L. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **221**, C25 (1981).
- [23] K. Jonas, *J. Organomet. Chem.* **400**, 165 (1990).
- [24] J. Ruiz, M. Lacoste, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5471 (1990).
- [25] A. J. Dixon, St. J. Gravelle, L. J. van de Burgt, M. Poliakoff, J. J. Turner, E. Weitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1023.
- [26] R. G. Teller, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* **19**, 2770 (1980).
- [27] J. P. Blaha, B. E. Bursten, J. C. Dewan, R. B. Franckel, C. C. Randolph, B. A. Wilson, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4561 (1985).
- [28] M. Brookhart, M. L. Green, *J. Organomet. Chem.* **250**, 395 (1983).
- [29] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* **92**, 513 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 520 (1980).
- [30] D. P. Freyberg, J. L. Robbins, K. N. Raymond, J. G. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 893 (1979).
- [31] M. S. Krailik, L. Stahl, A. M. Arif, C. E. Strouse, R. D. Ernst, *Organometallics* **11**, 3617 (1992).
- [32] J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **136**, 1 (1977).
- [33] H. Priemer, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1987).
- [34] Verwendete Computerprogramme: Datenreduktion: DATAP, P. Coppens, L. Leiserowitz, D. Rabinovich, *Acta Crystallogr.* **18**, 1035 (1965); Strukturlösung: SHELXS-86, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A46**, 467 (1990); Strukturverfeinerung: GFMLX, eine erweiterte Version von ORFLS. W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, U.S.A. (1962); Moleküldiagramm: ORTEP, C. K. Johnson, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, U.S.A. (1976); Rechner: VAX 4000-300; Streufaktoren: International Tables for X-Ray Crystallography, **Vol. C**, Tabellen 4.2.6.8 und 6.1.1.4, Kluwer Academic Press, Dordrecht (1992).
- [35] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58736 und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.