

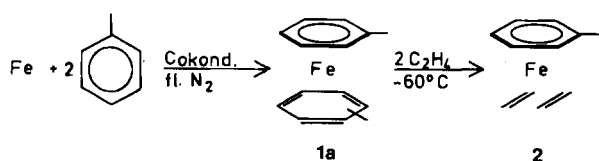
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Bis(η^2 -ethen)(η^6 -toluol)eisen**

Von Ulrich Zenneck* und Walter Frank

Präparative Cokondensationsreaktionen von Eisenatomen mit Arenen bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff liefern hauptsächlich (η^6 -Aren)(η^4 -aren)eisen-Komplexe **1**, welche sich ab etwa -60°C zersetzen^[2,3]. Abfangexperimente mit Liganden ermöglichten die Synthese zahlreicher stabiler Komplexe des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{FeL}_n]$ ^[4]. Wir nutzen nun die ausgeprägte Labilität des einen Arenliganden von **1**, um neue, reaktive, doch im Gegensatz zu **1** leicht handhabbare Areneisenkomplexe darzustellen. Sie eröffnen einen bequemen Zugang zur Organischen Chemie von Eisen⁽⁰⁾.

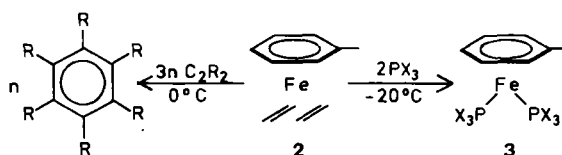
Wir berichten hier über Synthese und Charakterisierung von Bis(η^2 -ethen)(η^6 -toluol)eisen **2**. Erste Hinweise auf die Existenz von Komplexen dieses Bautyps erhielten wir bereits früher^[1]. Bis(toluol)eisen **1a** wird in situ dargestellt und bei -60°C mit Ethen umgesetzt^[5]; die Titelverbindung **2** fällt als Lösung in Toluol an. Nach Zugabe von *n*-Pentan kristallisiert ein Teil der Substanz bei -78°C . Die Synthese von **2** aus Eisen dauert nur wenige Stunden und verläuft in guter Ausbeute (57%).



2 zersetzt sich in Lösung ab -20°C , Kristalle zerplatzen bei 0°C , Langzeitstabilität ist aber bei -78°C unter Ethen gegeben. Zerfallsprodukte sind die Liganden und metallisches Eisen. **2** konnte ^1H -NMR-spektroskopisch und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. NMR-Spektren von **2** sind nur schwer erhältlich, da der Komplex im Vakuum und bei kurzzeitigem Kontakt mit

Wandungen oberhalb -20°C metallisches Eisen bildet^[6]; auch kleinste Eisenpartikel verursachen Linienbreiten von 100 Hz und mehr. Das ^1H -NMR-Spektrum weist **2** als engen Verwandten von Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt^[7] aus, welches an Reaktivität deutlich übertroffen wird. Die beiden Ethenliganden sind in der NMR-Zeitskala bei -50°C starr gebunden.

Anders als bei anderen (η^6 -Aren)diolefineisen-Komplexen^[4] sind bei **2** die Olefinliganden leicht austauschbar. **2** reagiert mit Phosphiten, Phosphanen und Diolefinen rasch und meist mit guten Ausbeuten zu Komplexen des Typs $[(\eta^6\text{-Toluol})\text{FeL}_2]$ ^[8]. Der bereits bekannte Komplex $[(\eta^6\text{-Toluol})\text{Fe}\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2]$ **3**, $\text{X}=\text{OCH}_3$ ^[4c] entsteht quantitativ, so daß sich diese Reaktion auch zur Ausbeutebestimmung in Lösung eignet.



Alkine wie 2-Butin oder 3-Hexin werden von **2** katalytisch ab 0°C cyclotrimerisiert, wobei sich 4–8 mol Hexaal-kybenzol pro mol **2** bilden.

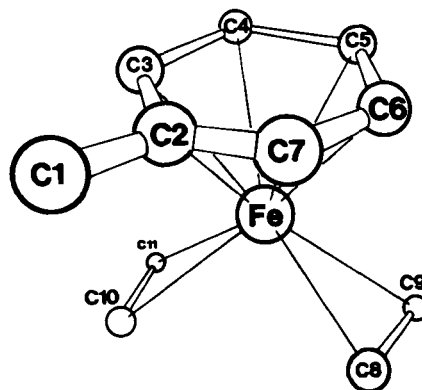


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a=811(2)$, $b=1038(2)$, $c=1148(2)$ pm bei $T=-130^\circ\text{C}$, $Z=4$, $\mu(\text{CuK}\alpha)=120.4\text{ cm}^{-1}$, Photometerdaten, 623 absorptionskorrigierte unabhängige Reflexe, 61 verfeinerte Parameter, $R=0.087$. Die Strukturlösung gelang nicht mit direkten Methoden und üblichen Schweratommethoden, sondern erst unter Zuhilfenahme von Packungsbetrachtungen [13]. Ausgewählte Abstände [pm]: Fe-C2 215(2), Fe-C3 212(2), Fe-C4 211(2), Fe-C5 208(2), Fe-C6 211(2), Fe-C7 216(2), Fe-C8 207(2), Fe-C9 208(2), Fe-C10 202(2), Fe-C11 212(2), C1-C2 157(3), C-C(Aren) 139(2) (gemittelt). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51975, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[*] Dr. U. Zenneck

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Dr. W. Frank (Kristallstrukturanalyse)
Anorganische Chemie, Universität
D-6600 Saarbrücken

[**] Reaktive π -Übergangsmetallkomplexe der 8. Nebengruppe, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Land Baden-Württemberg (Schwerpunkt Nr. 31 – Komplexchemie) und der BASF AG gefördert. – 1. Mitteilung: [1].

Kristallstrukturanalyse: Die orangefarbenen Kristalle von **2** sind zwar bei -78°C unter Ethen haltbar, unter N_2 beginnt aber bereits oberhalb -50°C oberflächliche Zersetzung unter Abscheidung einer dünnen Eisenschicht. Die Methoden zur Manipulation des Kristallmaterials müssen dieser Empfindlichkeit Rechnung tragen^[9,10]. Die Ergeb-

nisse der Röntgen-Strukturanalyse bestätigen die aus den Reaktionen abgeleitete Zusammensetzung der Verbindung.

Das Kristallgitter von **2** ist aus diskreten Molekülen (Punktsymmetrie 1 (C_1)) aufgebaut (vgl. Abb. 1). Die Abweichung von der höheren Punktsymmetrie m (C_s), die bei [(Toluol)Fe(bpy)]^[4e] – dem einzigen bisher strukturell untersuchten (η^6 -Aren)FeL₂-Komplex – gefunden wurde, ist beträchtlich. Die Methylgruppe des Toluolliganden ist um 30° aus der symmetrischen Lage bezüglich der Ethenliganden herausgedreht. Diese Liganden sind somit annähernd parallel zu den gedachten Verbindungslinien zwischen C2 und C4 bzw. C5 und C7 angeordnet. Die Betrachtung der Fe-C_{Aren}-Abstände (vgl. Legende zu Abb. 1) macht weiterhin deutlich, daß der aromatische Ring „schräg“ auf das Eisenatom „aufgesetzt“ ist. Der Winkel zwischen den besten Ebenen der Ethen- und des Arenliganden beträgt 4°. Alle geschilderten Abweichungen von der „symmetrischen“ Molekülstruktur sind nach Analyse der intermolekularen Abstände eindeutig auf die Packungsverhältnisse zurückzuführen. Die Bindungslängen von **2** weisen keine ungewöhnlichen Werte auf (vgl. gemittelte Werte [pm] für **2**, [(C₂H₄)₄Fe]^{29[11]} und [(C₂H₄)Fe(CO)₃(PPh₃)]^[12]: C-C_{Ethen}: 141, 142, 140; Fe-C_{Ethen}: 207, 207, 210; Fe-C_{Aren} **2**: 212, [(Toluol)Fe(bpy)]^[4e]: 209).

Eingegangen am 31. Januar,
veränderte Fassung am 27. Mai 1986 [Z 1649]

Modellversuche zur Phytotoxizität von Halogenkohlenwasserstoffen

Von Gernot Grimmer und Werner Schmidt*

Die bisher vorgelegten Hypothesen zu den Ursachen der „neuartigen Waldschäden“^[1] sind wenig schlüssig. Waldschäden, die seit zehn Jahren verstärkt in typischen Reinluftgebieten, insbesondere in exponierten Höhenlagen mit starker Sonneneinstrahlung auftreten, lassen sich im Laboratorium weder durch Einwirkung von SO₂ noch durch die von NO_x reproduzieren^[2]. Auch gegen Ozon als Verursacher spricht vieles^[3]. Neben Mikroben und Insekten werden als Schadensquelle für Nadelbäume neuerdings luftgetragene, anthropogene Photooxidantien diskutiert, die ein frühes Altern mit Nadelverlust zur Folge haben^[4].

Unabhängig voneinander äußerten kürzlich Frank^[5] und Schenck^[6] die Vermutung, daß Chlorkohlenwasserstoffe unter Lichteinwirkung den Photosyntheseapparat von Nadelbäumen spezifisch schädigen. Angesichts der großen Mengen jährlich produzierter Chlorkohlenwasserstoffe (Tabelle 1), ihrer Ubiquität, Persistenz und guten Löslichkeit in der Cuticularschicht der Nadeln verdient diese Hypothese Beachtung. In Begasungsversuchen mit Tri- und Tetrachlorethen unter gleichzeitiger Bestrahlung mit einer Hg-Hochdrucklampe konnten Frank und Frank^[5] zeigen, daß die der Lichtquelle zugewandten Nadeln einer Weißtanne rasch vergilben. In den Extrakten solcher künstlich gealterter Nadeln war ebenso wie bei „natürlich“ geschädigten Nadeln der Anteil an β -Carotin und Chlorophyll a signifikant erniedrigt (HPLC), während neue, in Extrakten aus ungeschädigten Nadeln nicht nachzuweisende Verbindungen auftraten, die nicht näher charakterisiert wurden und bei denen es sich möglicherweise um Abbauprodukte dieser Pigmente handelt. Ungeklärt ist, ob Sonnenlicht ($\lambda > 285$ nm) die sehr kurzweilig ($\lambda_{\max} \leq 230$ nm) absorbierenden Chlorkohlenwasserstoffe in vivo zu aktivieren vermag. Wir berichten über Modellversuche an β -Carotin, dem als ¹O₂-Löcher in allen photosynthetisch aktiven Organismen eine Schlüsselrolle zukommt^[7].

Belichtung einer 1.6 · 10⁻⁵ molaren, luftgesättigten Cyclohexanlösung von β -Carotin mit simuliertem Sonnenlicht^[8] führt zu einem langsamen Photoabbau (Halbwertszeit $t_{1/2} \approx 540$ s) unter Verlust des konjugierten Doppelbindungssystems (die Produkte zeigen keine Absorption oberhalb 210 nm). Dieser Photoabbau dürfte im wesentlichen durch radikalische Allyloxidationen mit ³O₂ und En-Reaktionen mit ¹O₂ verursacht werden; er läßt sich durch Spülen der Küvetten mit Argon und Entgasen (vier „freeze-thaw“-Cyclen bei 2 · 10⁻⁶ mbar) verlangsamen, jedoch nicht völlig unterdrücken^[9]. Belichtung in Gegenwart eines 150fachen molaren Überschusses an Halogenkohlenwasserstoff führt unter sonst gleichen Bedingungen im Falle von Alkyl- und Arylchloriden zu einer deutlich schnelleren, im Falle von Bromiden und Iodiden sogar drastisch beschleunigten Ausbleichung (Tabelle 1). Die besonders wichtigen Chlorethene (hohe Produktionsmenge, gute Lipidlöslichkeit) nehmen eine Mittelstellung ein. Dieser Photoabbau läßt sich weder durch Spülen mit Argon noch durch Entgasen inhibieren; auch 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan, ein guter ¹O₂-Löcher, hat keinen signifikanten Einfluß. Eliminiert man durch Verwendung normaler Glas- statt Quarzküvetten den kurzwelligen Anteil im Licht ($\lambda \leq 280$ nm), so wird das Ausbleichen sowohl in Abwesen-

- [1] U. Zenneck, L. Suber, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* 119 (1986) 971.
- [2] P. L. Timms, *Chem. Commun.* 1969, 1033.
- [3] S. F. Parker, C. H. F. Peden, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 411; G. A. Ozin, C. G. Francis, H. X. Huber, M. Andrews, L. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2453; P. D. Morand, C. G. Francis, *Organometallics* 4 (1985) 1653.
- [4] a) D. L. William-Smith, L. R. Wolf, P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4042; b) R. Middleton, J. R. Hull, S. R. Simpson, C. H. Tomlinson, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 120; c) S. D. Ittel, C. A. Tolman, *J. Organomet. Chem.* 172 (1979) C47; *Organometallics* 1 (1982) 1432; d) L. K. Beard, Jr., M. P. Silvon, P. S. Skell, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) 245; e) L. J. Radonovich, M. W. Eyring, T. J. Groshens, K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2816.
- [5] *Arbeitsvorschrift*: Aus 5.5 g (98 mmol) Eisen und 300 g Toluol wird **1a** innerhalb von 2 h durch Cokondensation bei 10⁻² Pa und -196°C dargestellt. Auf das Gemisch werden 140 g (5 mol) Ethen aufkondensiert. Nach 2 h Rühren bei -80 bis -40°C und Filtration bei -30°C über Al₂O₃/5% H₂O erhält man eine orangefarbene Lösung von **2**. Die Ausbeute an **2** kann nach oxidativer Zerstörung eines aliquoten Anteiles (O₂, Luft oder Säuren) durch Titration mit Triplex III zu 11.4 g (55 mmol, 57% bezogen auf Fe) bestimmt werden. Zugabe von 300 mL *n*-Pentan zur Lösung von **2** ermöglicht die Kristallisation von etwa 1 g des Komplexes als orangefarbene Quader bei -78°C. - ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]Toluol, -50°C): δ = 5.06 (br, 1H), 4.28 (br, 2H), 4.12 (br, 2H), 1.84 (s, 3H) (π -Toluol); 1.91 („d“, 4H_{außen}), 0.44 („d“, 4H_{innen}), AA'BB', J_{AB} = 10.3 Hz (π -Ethen).
- [6] *Probenpräparation*: Eine Lösung von **2** in [D₈]Toluol wird nach Filtration über wenig Al₂O₃/5% H₂O bei -50°C in ein NMR-Röhrchen gefüllt. Das Röhrchen wird kurz belüftet, bis die an den Wandungen haftenden Lösungsanteile oxidativ zersetzt sind, ohne daß merkliche Anteile der Lösung oxidiert werden. Danach kann die Probe eingefroren und das Röhrchen abgeschmolzen werden. Bei ausreichend raschem Transfer in das Spektrometer können Linienbreiten von 5 Hz erzielt werden.
- [7] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1005.
- [8] U. Zenneck, H. Schäufele, A. Pfendert, noch unveröffentlicht.
- [9] M. Veith, H. Bärninghausen, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 1806.
- [10] W. Frank, unveröffentlicht.
- [11] K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 91 (1979) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 550.
- [12] E. Lindner, E. Schauss, W. Hiller, R. Faw, *Angew. Chem.* 96 (1984) 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 711.
- [13] A. J. Kitajgorodskij: *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York 1959, S. 84-105.

[*] Dr. habil. W. Schmidt, Prof. Dr. G. Grimmer
Biochemisches Institut für Umweltcarcinogene
Sieker Landstraße 19, D-2070 Ahrensburg