

Metallinduzierte Valenzisomerisierungen des Bullvalens und verwandter C₁₀H₁₀-Kohlenwasserstoffe¹⁾

Rudolf Aumann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
D-4400 Münster, Orléans-Ring 23

Eingegangen am 21. November 1974

Bei der lichtinduzierten Reaktion von Fe(CO)₅ mit Bullvalen (6) in feuchtem Benzol entstehen ein einkerniger [4.3.1.0]-Komplex 5 und ein einkerniger [3.3.2]-Komplex 9 im Molverhältnis 2 : 1 durch Gerüstumlagerung von 4 bzw. Addition von Wasser an 7 über die isolierbare Zwischenstufe 8. 5 gibt mit Fe₂(CO)₉ in Äther in einer Konkurrenzreaktion den zweikernigen [3.3.2]-Komplex 10, dessen Enantiomere sich auf der NMR-Zeitskala rasch ineinander umwandeln, und den [4.2.2]-Komplex 11, 10 isomerisiert bei 130°C glatt zur [4.3.1]-Verbindung 16, die unter CO-Druck in die Acylform übergeht. 11 lagert sich bei 160°C zum [4.4.0]-System 18 um. Durch Metallierung von 7 bilden sich die isomeren, zweikernigen [3.3.2]-Komplexe 12 und 13. Bei der thermischen Reaktion von 6 mit Fe₂(CO)₉ entstehen neben den isomeren Komplexen 10, 11, 12 und 13 geringe Mengen der Ferra-heterocyclen 14 und 15 durch metallinduzierte Fragmentierung von 6. Anhand dynamischer NMR-Spektren konnte eine entartete Valenzisomerisierung von 14 nachgewiesen werden, bei der eine Vinylengruppe reversibel von einem Eisenatom auf das andere übertragen wird. Es wurde gezeigt, daß durch Verwendung von Cyclohexen-Fe(CO)₄ als Metallierungsreagenz für Kohlenwasserstoffe andere Produktzusammensetzungen als bei Metallierung mit Fe₂(CO)₉ erhalten werden.

Metal Induced Valence Isomerisation of Bullvalene and Related C₁₀H₁₀ Hydrocarbons¹⁾

Bullvalene (6) on light-induced reaction with Fe(CO)₅ in moist benzene gives a mononuclear [4.3.1.0]-complex 5 and a mononuclear [3.3.2]-complex 9 in a molar ratio of 2 : 1. The reaction involves a skeletal rearrangement of 4 resp. addition of water to 7 via an isolable intermediate 8. 5 reacts with Fe₂(CO)₉ in ether to give the binuclear [3.3.2]-compound 10, the enantiomers of which interconvert rapidly on the n.m.r. time scale, and the [4.2.2]-complex 11. At 130°C 10 rearranges smoothly to the [4.3.1]-system 16, which under CO pressure forms the corresponding acyl compound. 11 on heating to 160°C gives the [4.4.0]-complex 18. Metalation of 7 leads to the isomeric binuclear [3.3.2]-complexes 12 and 13. On reaction of 6 with Fe₂(CO)₉ one obtains the isomers 10, 11, 12 and 13 and small amounts of the ferra-heterocycles 14 and 15. A degenerate valence isomerisation of 14, which involves a reversible transfer of a vinylen group from one iron to another was demonstrated by n.m.r. It has been shown, that metalation of hydrocarbons with cyclohexene-Fe(CO)₄ may give a product composition different from that obtained on metalation with Fe₂(CO)₉.

Die verblüffend einfache Synthese von Bullvalen²⁾ durch Schröder³⁾ war Auftakt einer Fülle interessanter Untersuchungen der wärme- und lichtinduzierten Umlagerungen von

¹⁾ 12. Mitteil. der Reihe: Reaktionen gespannter C–C-Einfachbindungen mit Übergangsmetallen. 11. Mitteil.: R. Aumann, J. Organomet. Chem. 77, C 33 (1974).

²⁾ W. von E. Doering und W. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).

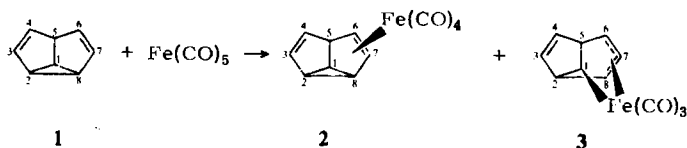
³⁾ G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3140 (1964).

C₁₀H₁₀-Kohlenwasserstoffen^{4, 5}). Dem breiten Spektrum metallinduzierter Umlagerungen dieser Kohlenwasserstoffe wurde, verglichen damit, noch wenig Aufmerksamkeit gewidmet⁶⁻¹²). Nachfolgend werden Umlagerungen des Bullvalens unter dem Einfluß von Eisencarbonyl, die dabei erhaltenen ein- und zweikernigen Eisencarbonyl-Komplexe, deren Entstehungsweise und deren Valenzisomerisierungen beschrieben.

Ergebnisse und Diskussion

a) Der Verlauf der wärme- und der lichtinduzierten Reaktionen von Eisencarbonylen mit Bullvalen

Vinylcyclopropan-Systeme geben bei Umsetzung mit Eisencarbonylen sowohl Olefin-Fe(CO)₄-Komplexe (unter Erhaltung des Cyclopropanrings) als auch π-Allyl,σ-C-Fe(CO)₃-Komplexe bzw. deren Acylderivate (durch Spaltung des Cyclopropanrings)⁹⁻¹⁵).



Z. B. entstehen bei der Photolyse von Fe(CO)₅ in Gegenwart von Semibullvalen (1) die Komplexe 2 und 3¹⁴). Die Fe—C¹-Bindung von 3 zeigt die Eigenschaften einer „normalen“ Fe—C-σ-Bindung: wird 3 etwa in Pentan bei 15°C mit 20 at CO umgesetzt, so kristallisiert die erwartete Acylverbindung 3', Schmp. 55°C (Zers.)¹⁶), aus der sich bei gelindem Erwärmen 3 unter Abspaltung von CO zurückbildet. Die Allgemeingültigkeit dieses Reaktionsverlaufs wurde inzwischen durch zahlreiche Beispiele belegt. Im Fall des Bullvalens (6) ließen sich die Pendants der Verbindungen 2, 3 und 3', nämlich die Komplexe 4, 7 und 7', bisher allerdings nicht isolieren, wohl aber deren mutmaßliche Derivate. So entsteht bei Photolyse von Eisenpentacarbonyl und 6 (500-W-Hg-Hochdruckbrenner, Filter aus Duran) bei 10°C in feuchtem Benzol ein 2 : 1-Gemisch aus der Acylform 5 des *Tetrahpto*-tricyclo[4.3.1.0^{2,9}]deca-4,7-dien-3,10-diyl-eisentricarbonyls und *Tetrahpto*-7-hydroxybicyclo[3.3.2]deca-3,9-dien-2,8-diyl-eisentricarbonyl 9, sowie in geringer Menge die zweikernigen Komplexe 10, 11, 13 und 18 (s. u.).

⁴) A. T. Balaban, *Rev. Roum. Chim.* **11**, 1097 (1966).

⁵) L. T. Scott und M. Jones jr., *Chem. Rev.* **72**, 181 (1972).

⁶) G. N. Schrauzer, P. Glockner und R. Merényi, *Angew. Chem.* **76**, 498 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 509 (1964); G. N. Schrauzer, P. Glockner, K. I. G. Reich und I. C. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4479 (1970).

⁷) H. P. Löffler und G. Schröder, *Angew. Chem.* **80**, 758 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 736 (1968); sowie *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2119.

⁸) E. Vedejs, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 4751 (1968); E. Vedejs, M. F. Salomon und P. D. Weeks, *ebenda* **95**, 6770 (1973).

⁹) R. Aumann, *Angew. Chem.* **82**, 810 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 800 (1970).

¹⁰) R. Aumann, *Angew. Chem.* **83**, 175, 176, 177 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 188, 189, 190 (1971).

¹¹) R. Aumann, *Angew. Chem.* **83**, 583 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 560 (1971).

¹²) R. Aumann, *Angew. Chem.* **84**, 583 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 522 (1972).

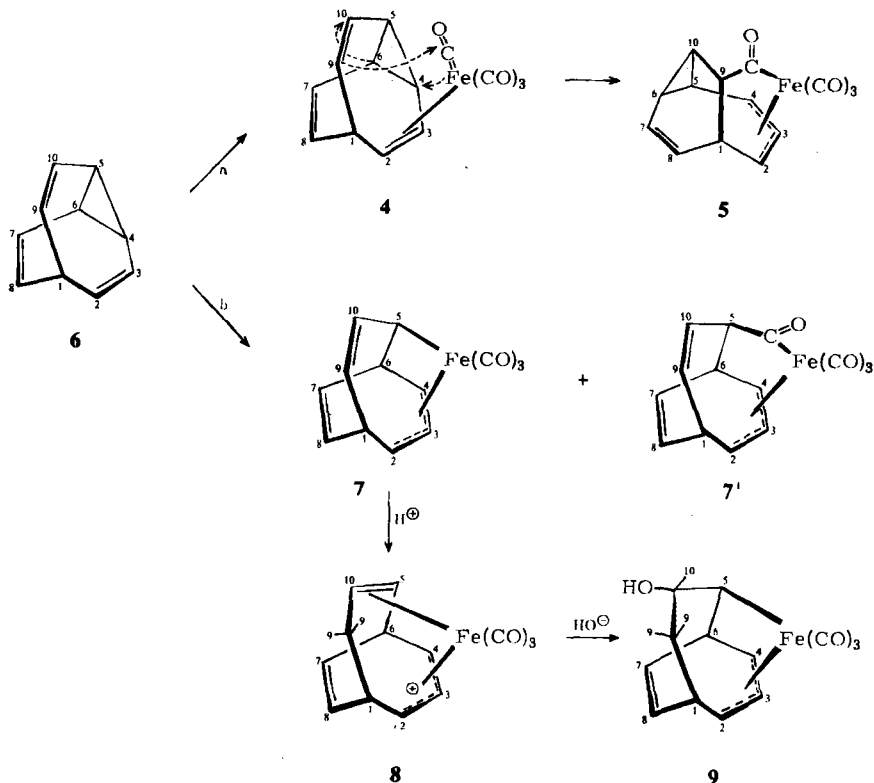
¹³) R. Aumann, *J. Organomet. Chem.* **47**, C29 (1973).

¹⁴) R. Aumann, *J. Organomet. Chem.* **66**, C6 (1974).

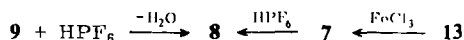
¹⁵) R. Aumann, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 2631 (1974).

¹⁶) R. Aumann, unveröffentlichte Ergebnisse.

Letztere stellen thermische Disproportionierungsprodukte¹⁴⁾ dar, da ihre Bildung bei einer Tieftemperaturphotolyse (Äther, -60°C) weitgehend unterbunden wird. Das Molverhältnis von **5** zu **9** scheint unabhängig von der Photolysedauer zu sein (1–4 h; $^1\text{H-NMR}$ -Analyse). Es wird daher vermutet, daß **5** und **9** auf den Reaktionswegen a und b in Konkurrenz stehen, wobei der Primärangriff eines photochemisch erzeugten Eisen-carbonylfragments an der Vinylgruppe oder direkt am Cyclopropanring erfolgt^{12, 14, 15)}.



Demnach wäre **9** ein Folgeprodukt von **7** und von diesem durch säurekatalysierte Addition von Wasser an die σ -Allylgruppe abgeleitet¹⁷⁾. Das als Zwischenstufe angenommene *Pentahapto*-bicyclo[3.3.2]deca-3,6,9-trien-2-yl-eisentricarbonyl(1+) **8** läßt sich als luftstabiles¹⁸⁾ Hexafluorophosphat ausfällen, wenn man zu einer Ätherlösung von **9** Hexafluorophosphorsäure zutropft, oder **13** in Äther in Gegenwart von Hexafluorophosphorsäure mit FeCl_3 oxidativ zersetzt.



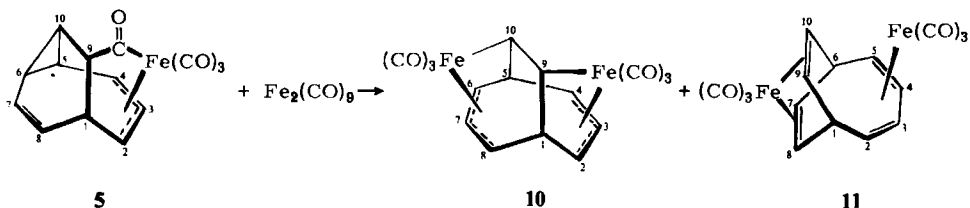
Offensichtlich wird in letzterem Fall die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe von der 1,4-Dien- rascher als von der π -Allyl, σ -C-Einheit abgespalten, so daß aus **13** zunächst **7** entsteht, das dann

¹⁷⁾ M. L. H. Green and P. L. I. Nagy, J. Chem. Soc. **1963**, 189; M. L. H. Green, M. Ishag and T. Mole, Z. Naturforsch. **20 B**, 598 (1965).

¹⁸⁾ T. N. Margulis, L. Schiff und M. Rosenblum, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3269 (1965).

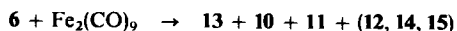
nach bekanntem Muster¹⁷⁾ zu 8 reagiert. Ein weiterer Hinweis auf die Existenz von 7 ist übrigens auch in der Entstehung der zweikernigen Komplexe 12 und 13 bei Umsetzung von 6 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (s. u.) zu sehen. Demgegenüber sind Hinweise auf die Existenz von 4 nur spärlich vorhanden. Möglicherweise geht 5 aus 4 durch eine metallinduzierte sigma-trope Umlagerung hervor, wie dies oben durch Pfeile angedeutet ist. Zumindest zeigen Modellbetrachtungen, daß die sterischen Voraussetzungen hierfür günstig sind.

Die treibende Kraft dieser Reaktion könnte in der Ausbildung einer π -Allyl, σ -C- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit gesehen werden. Als Alternative wäre denkbar, daß 5 aus 7 durch eine Art Di- π -methanumlagerung des 7,8,1,9,10-Pentadiensystems hervorgeht. Für den ersten Reaktionsweg sprechen folgende Beobachtungen: 5 gibt bei Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Äther (25°C) in glatter Reaktion etwa gleiche Anteile an *Octahapto*-bicyclo[3.3.2]deca-3,7-dien-2,9;6,10-tetrayl-dieisenhexacarbonyl 10 und *Octahapto*-bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraendieisenhexacarbonyl 11. 10 und 11 entstehen aus 5 wohl in Konkurrenz, wobei der Angriff des Metallrests am Cyclopropanring zu 10, der Angriff an der Vinylgruppe unter Spaltung von C-5 – C-10 zu 11 führt.



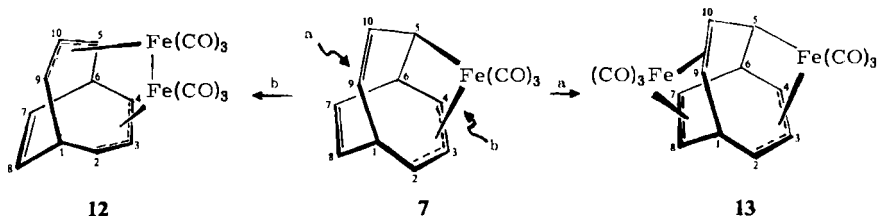
Bei Umsetzung von 6 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Äther werden ebenfalls angenähert äquimolare Mengen an 10 und 11 gebildet. Die Vermutung liegt nahe, daß auch in diesem Fall 10 und 11 aus der gemeinsamen Vorstufe 5 hervorgehen. Nun lassen sich die Ausbeuten an 10 und 11 drastisch reduzieren zugunsten von 12 und 13, als deren gemeinsame Vorstufe die Verbindung 7 gilt, falls die Metallierung von 6 mit der in unserem Laboratorium entwickelten, allgemein anwendbaren „Cyclohexen-Methode“ durchgeführt wird. Hierbei wird durch Tieftemperaturphotolyse (–80°C) von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Cyclohexen als Solvens eine instabile Lösung von Cyclohexen- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ in Cyclohexen erzeugt, die dann anschließend bei Raumtemperatur mit 6 zur Reaktion gebracht wird. Nach dem Massenwirkungsgesetz dürfte die Gleichgewichtskonzentration von 4 in dieser Lösung nur gering sein, da Cyclohexen in großem Überschuß vorliegt. Da die Bildung von 7 aus 6 jedenfalls rascher erfolgen wird als die infrage stehende Umlagerung von 4 zu 5, läßt sich dieses Ergebnis dahingehend interpretieren, daß 5 nicht aus 7, sondern aus einem instabilen Olefinkomplex, vermutlich 4, hervorgeht.

Diese Beobachtungen legen den Leitfaden zum Verständnis des Verlaufs der wärmeinduzierten Reaktion von 6 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in trockenem Äther. Erwartungsgemäß erhält man hierbei keine einkernigen, wohl aber die zweikernigen Komplexe 13, 10 und 11 im Verhältnis von angenähert 2 : 1 : 1¹⁹⁾.



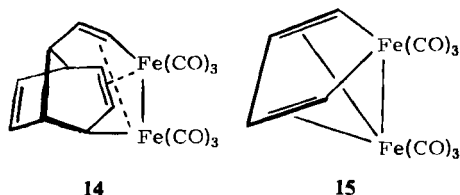
¹⁹⁾ Wird 6 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Heptan bei 80°C umgesetzt, so erhält man allerdings prozentual höhere Anteile an 11. Da 10 und 13 sich unter diesen Bedingungen nicht zersetzen, muß ein weiterer, vom hier aufgezeigten Reaktionsweg abweichender Prozeß von 6 zu 11 führen.

Vermutlich entstehen sowohl **13** als auch das in geringer Menge hierbei isolierbare **12** aus **7**, durch Addition einer weiteren $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit in *endo*- (Reaktionsweg b) oder *exo*-Position (Reaktionsweg a).



Die Ausbeuten an **12** hängen stark von den jeweils angewandten Reaktionsbedingungen ab. Bei Umsetzung von **6** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Äther (30°C , 12 h) entsteht **12** mit nur 3% (8% der Ausbeute an **13**), in unpolaren Lösungsmitteln (z. B. Hexan, 60°C , 2,5 h; oder besser in Cyclohexan (s. o.)) mit höheren Anteilen (bis zu 30% der Ausbeute an **13**).

Aus der nach Auskristallisieren der Hauptprodukte **10**, **11** und **13** (Hexan, -70°C) verbleibenden Mutterlauge können durch Säulenchromatographie (Kieselgel Woelm neutral, Hexan) ca. 1–3% rotes *Hexahapto*-8-vinylen-bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2,10-diyl-dieisenhexacarbonyl($\text{Fe}-\text{Fe}$) **14**, ca. 3% rotes *Hexahapto*-bicyclo[3.3.2]deca-3,7,9-trien-2,6-diyl-dieisenhexacarbonyl($\text{Fe}-\text{Fe}$) **12**, sowie das bereits bekannte²⁰⁾ Diferracyclopentadien **15** gewonnen werden.



14 und **15** enthalten als charakteristische, gemeinsame Strukturelemente durch π - und σ -Bindungen mit dem Eisen verbundene Vinylengruppen²¹⁾, die durch metallinduzierte Fragmentierung des Bullvalens entstehen. Verbindungen vom Typ **12**, bei denen eine *cis*-Divinylcyclopropaneinheit über zwei π -Allylgruppen symmetrisch an eine $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Gruppe gebunden ist, sind bisher in drei Fällen beschrieben^{1, 22)}.

b) Reversible und irreversible Valenzisomerisierungen der $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Komplexe

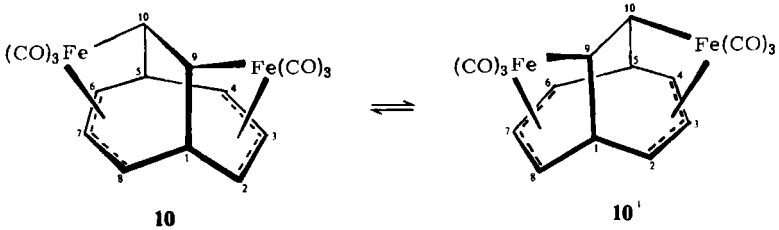
Im Gegensatz zu **13**¹⁰⁾ ist **10** nicht konfigurationsstabil. Anhand dynamischer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren läßt sich eine entartete Valenzisomerisierung $10 \rightleftharpoons 10'$ nachweisen, bei der zwei $\text{Fe}-\text{C}-\sigma$ -Bindungen entlang der C-9 – C-10-Einfachbindung unter Inversion an C-9 und C-10 verschoben werden. Da nicht ausgeschlossen ist, daß diese Umwandlung ein Einstufenprozeß ist, handelt es sich möglicherweise um eine dyotrope Reaktion²³⁾.

²⁰⁾ E. Weiss, W. Hübel und R. Merényi, Chem. Ber. **95**, 1155 (1962); A. A. Hock und O. S. Mills, Acta Crystallogr. **14**, 139 (1961).

²¹⁾ F.-W. Grevels, Dissertation, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr 1970.

²²⁾ R. Aumann und B. Lohmann, J. Organomet. Chem. **44**, C51 (1972).

²³⁾ M. T. Z. Reetz, Tetrahedron **29**, 2189 (1973).



Bei -7°C beobachtet man ein Grenzspektrum, dessen Signale sich durch Doppelresonanzexperimente leicht zuordnen lassen (Abb. 1). Der zunehmend rasche Austausch der magnetischen Umgebungen von 2-H (\equiv 6-H) mit 4-H (\equiv 8-H) beim Erwärmen führt zu einer Linienverbreiterung und schließlich zur Koaleszenz (26°C) der entsprechenden

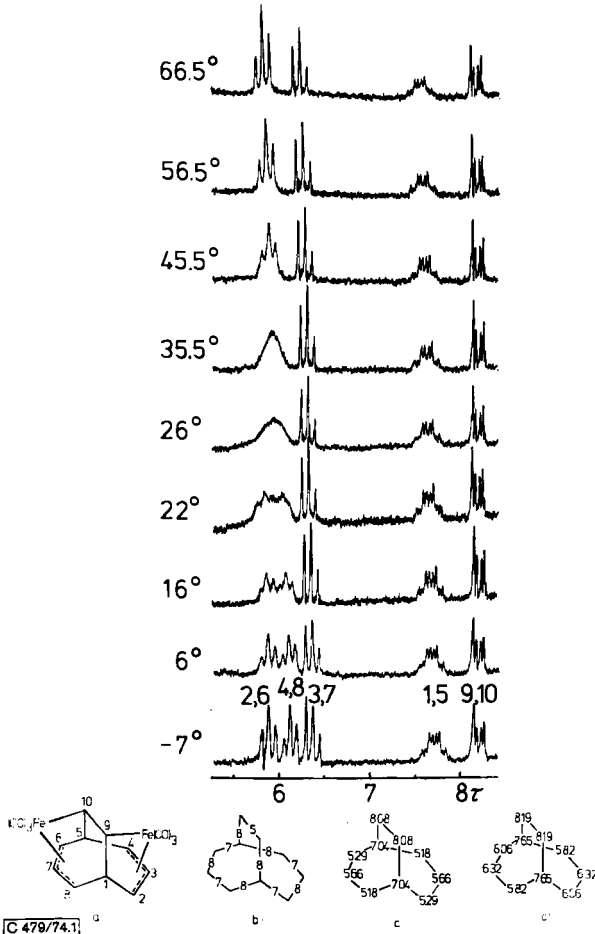
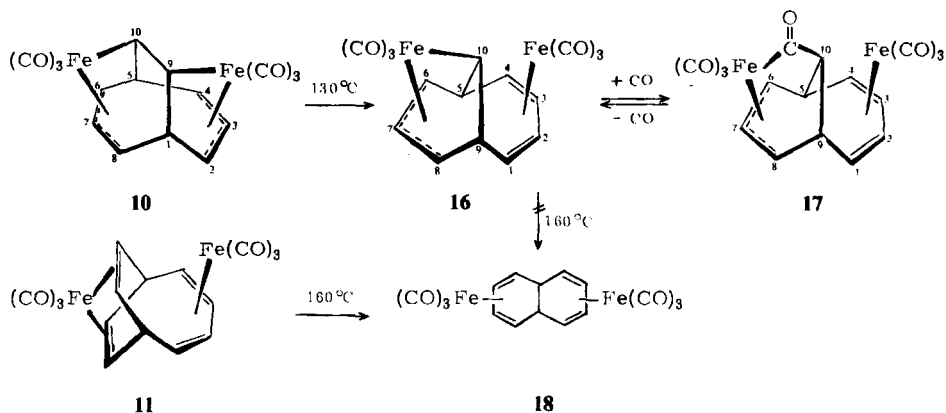


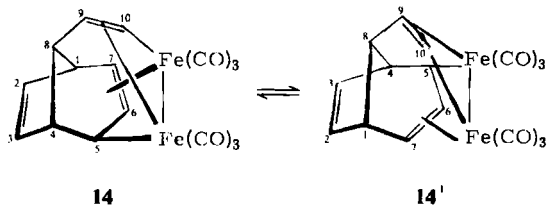
Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 10 (C_6H_6 -Lösung; 100 MHz) bei verschiedenen Meßtemperaturen; unten: a) Bezifferung der Protonen, b) durch Doppelresonanzexperimente ermittelte Kopplungskonstanten in Hz, c) Chem. Verschiebungen in τ (CHCl_3 -Lösung), c') Chem. Verschiebungen in τ (C_6H_6 -Lösung)

Resonanzsignale. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen ergibt die Extrapolation zum Koaleszenzpunkt bei 26 °C für 2-H = 6-H = 5.83, für 4-H = 8-H = 6.07 und für $\bar{H}_{\text{beobachtet}} \tau = 5.95$, in voller Übereinstimmung mit $\bar{H}_{\text{berechnet}} \tau = (5.83 + 6.07)/2 = 5.95$. Bei der geringen Flexibilität des Molekülgerüsts stellt die Annahme einer raschen, wechselseitigen Umlagerung der Enantiomeren **10** und **10'**, die eine nur geringe Änderung der relativen räumlichen Anordnung der Atome erfordert, eine plausible Deutung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dar. Bedingt durch die Symmetrie des Moleküls (zweizählige Drehachse) ändern sich bei einer solchen Umlagerung in der Tat nur die magnetischen Umgebungen von 2-H (\equiv 6-H) und 4-H (\equiv 8-H). Aus der Koaleszenz dieser Resonanzsignale wurde $\Delta G^\ddagger_{\text{Racemisierung}} = 16.0 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ abgeschätzt²⁴⁾.



Bei 130 °C lagert **10** innerhalb von 30 h in Octan praktisch vollständig zu *Octahapto*-bicyclo[4.3.1]deca-2,4,8-trien-7,10-diyl-dieisenhexacarbonyl **16** um¹⁰⁾, das beim Abkühlen auf 20 °C in gelben Nadeln auskristallisiert. Eine Lösung von **16** in Benzol absorbiert bereits bei geringem Überdruck 1 Äquivalent CO, wobei sich der Acylkomplex **17** abscheidet. Unter Normaldruck zerfallen Lösungen von **17** zur Ausgangsverbindung **16** und CO. Nebenprodukte wurden dabei nicht beobachtet.

Die thermische Isomerisierung von **11** (Octan; 160 °C) führt zu *Octahapto*-bicyclo-[4.4.0]deca-2,4,7,9-tetraen-dieisenhexacarbonyl **18**⁶⁾. Da Komplex **16** bei 160 °C nicht zu **18** isomerisiert, scheidet er als Zwischenstufe aus.



²⁴⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 247, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

Faszinierend und bisher einzigartig ist die rasche, entartete Valenzisomerisierung von **14**¹¹⁾, bei der die Vinylengruppe (C-9 – C-10) wie der Scheibenwischer eines Autos zwischen den beiden Eisenatomen hin- und herpendelt. Die in Abb. 2 gezeigten ¹H-NMR-Spektren von **14** resultieren aus dem raschen, gleichzeitigen Austausch der magnetischen Umgebungen der Protonenpaare 2-H/3-H, 1-H/4-H und 7-H/5-H durch wechselseitige Umlagerung der Enantiomeren **14** und **14'**. Erwartungsgemäß bleiben dabei die den Protonen 6-H, 8-H, 9-H und 10-H zugeordneten Resonanzsignale, abgesehen von einer Mittelung der Kopplungskonstanten, unverändert, da sich die C-Atome 6, 8, 9 und 10 von **14** und **14'** lediglich durch ihre Chiralität unterscheiden.

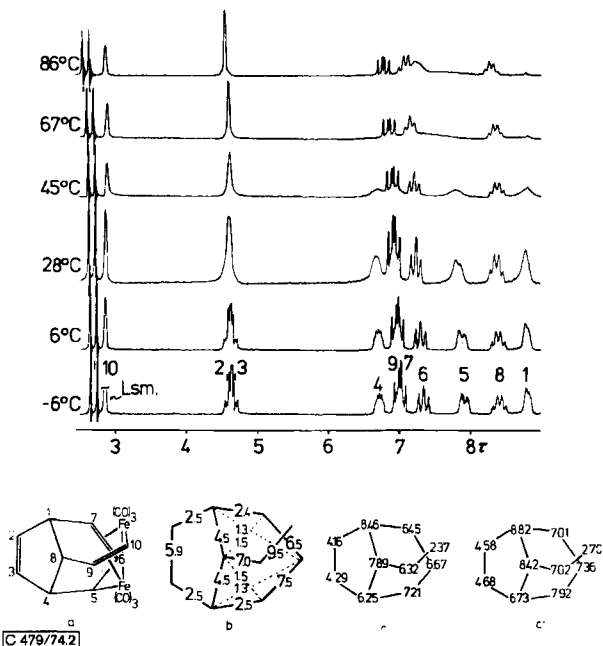


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektren von **14** (C₆D₆; 100 MHz) bei verschiedenen Meßtemperaturen; unten: a) Bezifferung der Protonen, b) durch Doppelresonanzexperimente ermittelte Kopplungskonstanten (Hz), c) Chem. Verschiebungen (τ) in CS₂, c') Chem. Verschiebungen (τ) in C₆D₆

Die Koaleszenz der Resonanzsignale 2-H und 3-H erfolgt wegen der geringen Differenz der chemischen Verschiebungen in Benzol bereits bei 28°C. Da eine Koaleszenz von 1-H mit 4-H bzw. 5-H mit 7-H erst oberhalb der Zersetzungstemperatur von **14** zu erwarten wäre, wurde der Austausch der magnetischen Umgebung dieser Protonen durch Doppelresonanz-Relaxations-Experimente²⁵⁾ nachgewiesen. Sättigung von 1-H (bzw. 4-H) führt zu einer deutlichen Intensitätsabnahme von 4-H (bzw. 1-H) (Abb. 3; Spektren c und d). Der gleiche Effekt läßt sich am Protonenpaar 5-H/7-H erreichen (Abb. 3; Spektren a und b). Quantitative Messungen¹¹⁾ an 1-H/4-H im Temperaturbereich von -12 bis +13°C führten zur Ermittlung von $\Delta G^\ddagger = 16.0 \pm 0.2$ kcal/mol für die entartete Valenzisomerisierung **14** \rightleftharpoons **14'**.

²⁵⁾ S. Forsén und R. A. Hoffman, J. Chem. Phys. **39**, 2892 (1963).

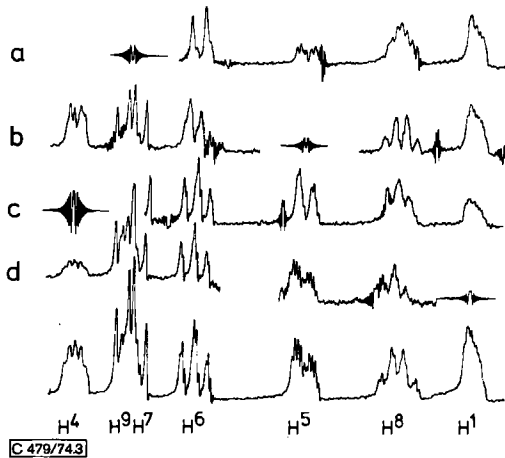


Abb. 3. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **14** (C_6D_6 ; 100 MHz) und Doppelresonanz-Relaxations-Experimente bei 0°C .

- a) und b): Sättigung von H^7 (H^9) führt zu relativer Intensitätsabnahme von H^5 (H^7),
 c) und d): Sättigung von H^4 (H^1) führt zu relativer Intensitätsabnahme von H^1 (H^4)

c) Strukturaufklärung der Komplexe

Die in vorliegender Arbeit beschriebenen Strukturen stützen sich auf Elementaranalysen, sowie auf ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-²⁶⁾, MS- und IR-Untersuchungen^{9–12)}. Kristallstruktur-Daten liegen vor für die Verbindungen **13**²⁷⁾, **10**²⁸⁾, **11**⁶⁾, **17**²⁸⁾, sowie eine benzohomologe Verbindung von **14**²⁹⁾.

Anhand des Protonen-„Kopplungsmusters“ wurde zunächst das Kohlenstoff-Grundgerüst der carbocyclischen Liganden festgelegt. Speziell bei den hier untersuchten $(\text{CH})_n$ -Komplexen läßt sich die Verknüpfung der einzelnen CH-Einheiten durch Doppelresonanz-Experimente leicht bestimmen. Anschließend wurden durch Modellbetrachtungen des so ermittelten Kohlenstoffgerüsts mögliche Koordinationsstellen des Metallrests erwogen unter Berücksichtigung des durch die „18-Elektronenregel“ bestimmten Elektronenbedarfs und der Geometrie des Metallrests. In den Abbildungen 1–7 sind die den Spektren entnommenen Parameter angegeben, soweit sie experimentell abgeschätzt werden konnten. Als ungefähre Richtwerte lassen sich angeben: für die chemischen Verschiebungen der Allylprotonen der hier untersuchten Verbindungen Absorptionen in Benzol im Bereich von τ 5.2–6.2, für die Methinprotonen τ 7.1–8.0, und die Protonen der durch eine σ -Bindung mit dem Eisen verbundenen CH-Einheit τ 9.0–9.6. Die chemischen Verschiebungen sind jedoch weniger signifikant als die Protonen-Kopplungskonstanten, da sie wegen der magnetischen Anisotropie des Eisencarbonylrests stärkeren Schwankungen unterworfen sind.

²⁶⁾ ^{13}C -NMR-Untersuchungen an diesen Verbindungen werden an anderer Stelle veröffentlicht.

²⁷⁾ G. Huttner und D. Regler, Chem. Ber. **105**, 3936 (1972).

²⁸⁾ A. H.-J. Wang und I. C. Paul sowie R. Aumann, J. Organomet. Chem. **69**, 301 (1974); I. C. Paul und R. Aumann, unveröffentlichte Ergebnisse.

²⁹⁾ A. H.-J. Wang, I. C. Paul und G. N. Schrauzer, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 736.

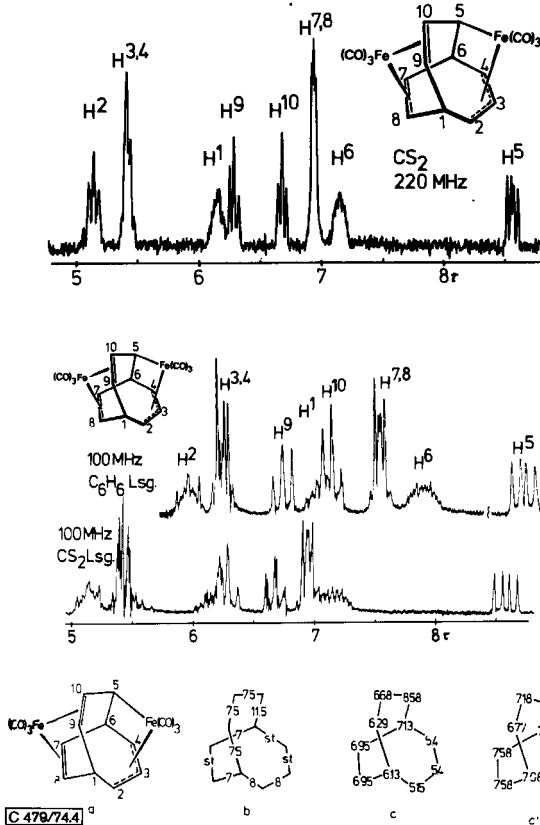


Abb. 4. ¹H-NMR-Spektren von 13; oben: 220 MHz (in CS₂-Lösung), Mitte: 100 MHz (in C₆H₆- bzw. CS₂-Lösung), unten: a) Bezifferung der Protonen, b) durch Doppelresonanzexperimente ermittelte Kopplungskonstanten in Hz³⁰⁾, c) Chem. Verschiebungen in τ (in CS₂-Lösung), c') Chem. Verschiebungen in τ (in C₆H₆-Lösung)

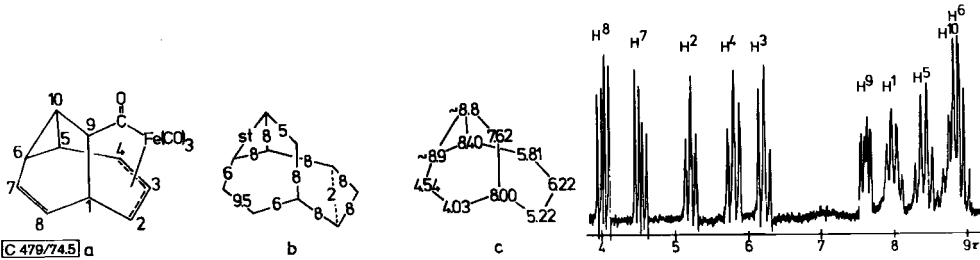


Abb. 5. ¹H-NMR-Spektrum von 5 (in C₆H₆-Lösung; 100 MHz), links: a) Bezifferung der Protonen, b) durch Doppelresonanzexperimente ermittelte Kopplungskonstanten in Hz³⁰⁾, c) Chem. Verschiebungen in τ (C₆H₆-Lösung)

³⁰⁾ „st“ bedeutet, daß die Kopplung zwischen diesen Protonen stark ist, ein Wert jedoch nicht ermittelt werden konnte.

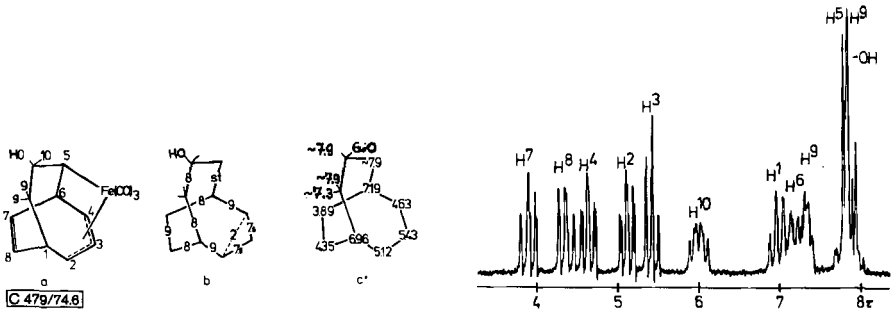


Abb. 6. ¹H-NMR-Spektrum von 9 (CS₂-Lösung, 100 MHz); links: a) Bezifferung der Protonen, b) durch Doppelresonanzexperimente ermittelte Kopplungskonstanten in Hz³⁰⁾, Chemische Verschiebungen in τ

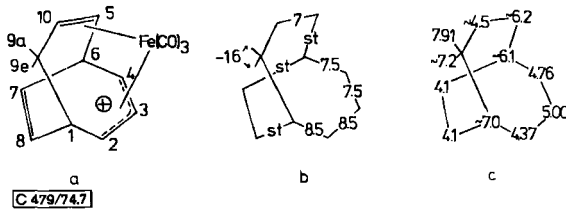
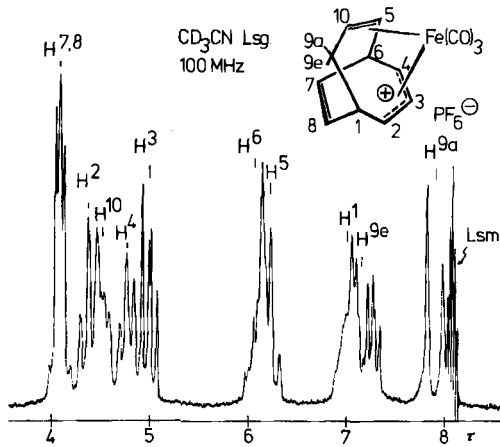


Abb. 7. ¹H-NMR-Spektrum von 8 (in CD₃CN-Lösung; 100 MHz), unten: a) Bezifferung der Protonen, b) durch Doppelresonanzexperimente ermittelte Kopplungskonstanten in Hz³⁰⁾, c) Chem. Verschiebungen in τ (CD₃CN-Lösung)

Da ein Nachvollziehen der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente die genaue Kenntnis des Habitus der NMR-Spektren der einzelnen Komplexe voraussetzt, wurden alle Spektren abgebildet, auf eine detaillierte Beschreibung der Doppelresonanz-Experimente jedoch verzichtet. Die aus den Abbildungen entnehmbaren Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen der Protonen sind für die angegebenen Strukturen „sinnvoll“, wie ein Vergleich mit bekannten,

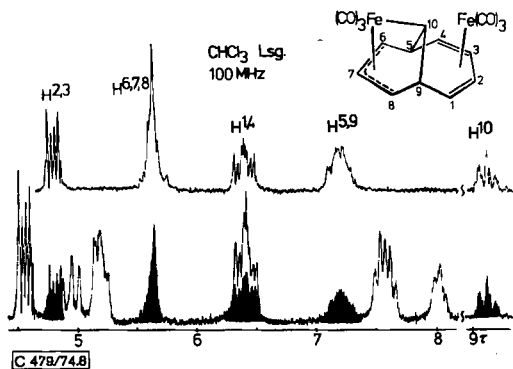


Abb. 8. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **16** (oben) und **17** (unten); beide in CHCl_3 -Lösung, 100 MHz. Die im Spektrum von **17** schwarz ausgemalten Signale rühren von **16** her, in das **17** unter Normaldruck spontan zerfällt

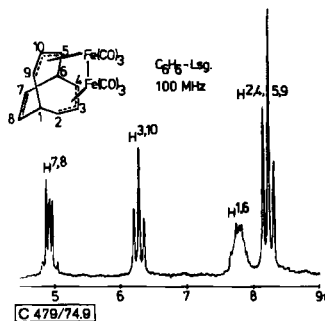


Abb. 9. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **12** (C_6H_6 -Lösung, 100 MHz)

durch Kristallstruktur-Daten belegten Modellverbindungen³¹⁾ zeigt. So deuten z. B. $J_{\text{vic.}} = 7-8$ Hz auf benachbarte CH-Einheiten mit kleinem Interplanarwinkel bei Sieben-, Acht- oder Dreiring-Systemen. Freie Doppelbindungen weisen um 2–3 Hz höhere Kopplungskonstanten auf, als die an einen Eisencarbonylrest koordinierten usw. Charakteristisch für das CH-Gerüst von **14** sind u. a. die Fernkopplungen $J_{1,6} \approx J_{4,6} \approx 1.3$ Hz, $J_{8,7} \approx J_{8,5} \approx 1.5$ Hz, $J_{5,7} = 2.0$ Hz, $J_{2,8} \approx J_{3,8} \approx 0$ Hz, sowie die Übereinstimmung der vicinalen Kopplungskonstanten $J_{1,2}$, $J_{2,3}$ und $J_{3,4}$ mit denjenigen des Tricyclo[5.3.0.0^{4,8}]deca-3,7,9-triens³²⁾. Die im Spektrum von **14** auffallend große Entschirmung von 10-H wird z. B. auch bei $\text{C}_2\text{H}_3\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{SR}$ ³³⁾ beobachtet, bei dem vergleichbare Bindungsverhältnisse vorliegen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der BASF sei für die großzügige Bereitstellung von Cyclooctatetraen gedankt.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

1. *Acylform des Tetrahapto-tricyclo[4.3.1.0^{2,9}]deca-4,7-dien-3,10-diyl-eisentricarbonyls* **5** und *Tetrahapto-7-hydroxybicyclo[3.3.2]deca-3,9-dien-2,8-diyl-eisentricarbonyl* **9**: 3.00 g (23.0 mmol) Bullvalen³⁾ und 6.00 g (30.6 mmol) Eisenpentacarbonyl in 200 ml feuchtem Benzol werden in einer geschlossenen Photolyse-Tauchapparatur (Druckausgleich durch Hg-Überdruckventil) durch ein zentral angebrachtes, mit Wasser (10°C) gekühltes Tauchrohr aus Duranglas mit einem 500-W-Hg-Hochdruckbrenner (Strahlkörper 20 cm lang) 5 h belichtet. Der Kühlfinger muß stündlich von abgeschiedenem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ befreit werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels (20°C; 15 Torr) bleibt ein dunkles Öl, das sich durch Chromatographie an Kieselgel (Woelm neutral; Säule 40 × 2 cm) in drei Fraktionen (A–C) auftrennen läßt: Mit Benzol wandert A, eine gelbe Mischfraktion aus den Verbindungen **10**, **11**, **13** und **18** (0.20 g; 10%) und nichtumgesetztes Bullvalen (2.30 g; Rückgewinnung durch Sublimation bei 20°C, 0.1 Torr). Mit Methylenchlorid läßt sich eine weitere, gelbe Fraktion B eluieren. Nach Verdampfen des Lösungsmittels (20°C; 15 Torr)

³¹⁾ M. L. Maddox, S. L. Stafford und H. D. Kaesz, *Advan. Organomet. Chem.* **3**, 1 (1966).

³²⁾ M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 4236 (1967).

³³⁾ R. B. King, P. M. Treichel und F. G. A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3600 (1961).

wird in 0.5 ml Benzol aufgenommen, mit 20 ml Pentan verdünnt, zentrifugiert und dann auf -60°C gekühlt. Man erhält so gelbe Kristallplättchen von **5** (0.95 g; 59%, bez. auf umgesetztes **6**) vom Schmp. $78-80^{\circ}\text{C}$ (Zers.). Mit Äther läßt sich eine dritte, blaßgelbe Fraktion C eluieren. Nach Verdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstands aus Benzol/Pentan (-20°C) erhält man hieraus blaßgelbe, verfilzte Kristalle des Hydroxykomplexes **9** (0.45 g; 29%, bez. auf umgesetztes **6**) vom Schmp. $94-95^{\circ}\text{C}$.

5: IR (Hexan): $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ 2058, 2001 (1989, 1980) cm^{-1} . (Die in Klammern angegebenen Banden sind nicht eindeutig, da **5** in Lösung rasch CO verliert und sich dabei in einen Tricarbonyl-Komplex unbekannter Struktur umwandelt, der bei 2045, 1995, 1987 und 1980 cm^{-1} absorbiert.) $\nu(\text{C}=\text{O})$ (KBr) 1640 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: s. Text. — MS (70 eV): m/e 298 (1%, M^+), 270 (2%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 242 (12%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 214 (18%, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 186 (100%, $\text{M}^+ - 4\text{CO}$), 160 (15%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{FeO}_4$ (298.1) Ber. C 56.62 H 3.42 Fe 18.65 Gef. C 56.41 H 3.38 Fe 18.74

9: IR (Hexan): $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ 2053, 1993 cm^{-1} ; (KBr): 3340 (breit; OH), 1650 (C=C), 1015 (C—O). — $^1\text{H-NMR}$: Abb. 6. — MS (70 eV): m/e 288 (0.2%, M^+), 260 (0.4%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 243 (4%, $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{OH}$), 232 (1%, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 215 (7%, $\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{OH}$), 204 (3%, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 187 (25%, $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{OH}$), 161 (11%, $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{OH} - \text{C}_2\text{H}_2$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{FeO}_4$ (288.1) Ber. C 54.23 H 4.15 Fe 19.45 Gef. C 54.20 H 4.20 Fe 19.39

2. *Pentahapto-bicyclo[3.3.2]deca-3,6,9-trien-2-yl-eisentricarbonyl(1+)-hexafluorophosphat 8* aus **9**: 0.10 g (3.5 mmol) **9** in 10 ml wasserfreiem Äther werden tropfenweise mit insgesamt 1 ml Hexafluorphosphorsäure versetzt, der dabei entstehende Niederschlag abfiltriert, dreimal mit je 5 ml wasserfreiem Äther gewaschen und getrocknet (20°C ; 0.1 Torr). Ausb. 0.14 g (98%) hellgelbes, mikrokristallines Pulver von **8**, das sich umkristallisieren läßt, indem man es in 1 ml Acetonitril löst, 20 ml Methylenchlorid zugibt und auf 0°C kühlt. Man erhält so gelbe Prismen, die ab 175°C unter Gasentwicklung zerfallen.

IR (Methylenchlorid): $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ 2103, 2056, 2045 cm^{-1} ; (KBr): 1660 (C=C), $700-950\text{ cm}^{-1}$ (PF_6). — $^1\text{H-NMR}$: Abb. 7. — MS: nur Zersetzungsprodukte, da zuwenig flüchtig.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{FeO}_3\text{P}$ (416.1) Ber. C 37.60 H 2.70 Fe 13.30 Gef. C 37.53 H 2.66 Fe 13.42

3. *Pentahapto-bicyclo[3.3.2]deca-3,6,9-trien-2-yl-eisentricarbonyl(1+)-hexafluorophosphat 8* aus **13**: Zu 2.05 g (5 mmol) **13** in 30 ml trockenem Äther und 1 ml Hexafluorphosphorsäure wird eine gesättigte Lösung von Eisen(III)-chlorid in trockenem Äther unter lebhaftem Rühren langsam zugetropft, bis die Gasentwicklung beendet ist und sich an der Eintropfstelle kein Niederschlag mehr bildet. Nach ca. 30 min können insgesamt 2.40 g **8** verunreinigt mit FeCl_2 abfiltriert werden. Die Reinigung erfolgt wie oben beschrieben durch Umkristallisieren aus Acetonitril/Methylenchlorid.

4. *Octahapto-bicyclo[3.3.2]deca-3,7-dien-2,9;6,10-tetra-yl-dieisenhexacarbonyl 10* und *Octahapto-bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen-dieisenhexacarbonyl 11* aus **5**: 0.30 g (1.0 mmol) **5** in 20 ml trockenem Äther werden mit 0.84 g (3.0 mmol) Dieisenenneacarbonyl in einem (durch Verdampfen von 2–3 ml Äther bei 15 Torr) evakuierten, sorgfältig abgedichteten Kolben mittels eines Magnetrührers gerührt, bis das Dieisenenneacarbonyl vollständig verbraucht ist (10–15 h). Anschließend wird zur Trockene eingedampft (15 Torr; 30°C), der Rückstand mit 2 ml Benzol 1 min gerührt, 10 ml Pentan zugesetzt, zentrifugiert und an Kieselgel (Woelm neutral; Säule $40 \times 1\text{ cm}$) mit Pentan/Benzol (10:1) chromatographiert. Nach einem geringeren Vorlauf von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wandert eine grüne Zone mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, knapp anschließend eine blaßgelbe Zone mit **10**, deutlich abgesetzt eine ockerfarbene Zone mit **11**.

10: 0.18 g (45%) hellgelbe Prismen vom Schmp. 172°C (aus Hexan); löslich in Methylenchlorid oder Benzol; wenig löslich in kaltem Hexan. IR (Hexan): $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ 2053, 2036, 1998, 1995,

1991, 1986 cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e 410 (M^+), 382 ($M^+ - \text{CO}$), 354 ($M^+ - 2\text{CO}$), 326 ($M^+ - 3\text{CO}$), 298 ($M^+ - 4\text{CO}$), 270 ($M^+ - 5\text{CO}$), 242 ($M^+ - 6\text{CO}$). – $^1\text{H-NMR}$: Abb. 1.

11: 0.23 g (55%) ockerfarbene Kristalle vom Schmp. 123°C (aus Hexan); leichtlöslich in Chloroform oder Benzol, mäßig löslich in kaltem Hexan. – IR (Hexan): $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ 2053, 2028, 1994, 1991, 1968 cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e 410 (M^+), 382 ($M^+ - \text{CO}$), 354 ($M^+ - 2\text{CO}$), 326 ($M^+ - 3\text{CO}$), 298 ($M^+ - 4\text{CO}$), 270 ($M^+ - 5\text{CO}$), 242 ($M^+ - 6\text{CO}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): τ 4.64 (m, $\text{H}^{3,4}$), 6.61 (m, $\text{H}^{2,5}$), 6.12 (m, $\text{H}^{1,6}$), 6.54 (m, $\text{H}^{7,8}$), 7.10 (m, $\text{H}^{9,10}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_6$ (410.0) Ber. C 46.87 H 2.46 Fe 27.25

10: Gef. C 46.94 H 2.50 Fe 27.20

11: Gef. C 47.05 H 2.55 Fe 27.00

5. Octahapto-bicyclo[3.3.2]deca-3,7-dien-2,9;6,10-tetrayl-dieisenhexacarbonyl 10, Octahapto-bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen-dieisenhexacarbonyl 11, Hexahapto-bicyclo[3.3.2]deca-3,7,9-trien-2,6-diyl-dieisenhexacarbonyl (Fe-Fe) 12, Octahapto-bicyclo[3.3.2]deca-3,6,9-trien-2,8-diyl-dieisenhexacarbonyl 13, Hexahapto-8-vinylen-bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2,10-diyl-dieisenhexacarbonyl (Fe-Fe) 14 und 15 durch Umsetzung von Bullvalen (6) mit Dieisenenneacarbonyl

3.80 g (29.2 mmol) 6^3 in 150 ml trockenem Äther werden mit 45.00 g (123.7 mmol) Dieisenenneacarbonyl im evakuierten Kolben (s. o.) bei 30°C gerührt, bis eine einheitliche, braune Lösung entstanden ist (ca. 12 h). Anschließend wird über Filterhilfe auf einer G3-Fritte rasch filtriert und zur möglichst vollständigen Entfernung von bei der Reaktion entstandenem Eisenpentacarbonyl zur Trockne eingedampft (20°C; 15 Torr), mit wenig Benzol vollständig aufgenommen und an Kieselgel (Woelm neutral, Säule 100 x 2 cm) mit Petroläther/Benzol (10:1) chromatographiert. Man eluiert eine grüne Zone, die neben 0.30 g Trieisendodecacarbonyl noch 2.35 g (20%) blaßgelbes 10, 0.32 g (3%) rotes 14 und 0.10 g (1%) gelbes 15 enthält. Diese Produkte lassen sich entweder durch erneute Chromatographie oder durch fraktionierende Kristallisation voneinander trennen, da 14 und 15 in kaltem Petroläther leicht-, 10 und Trieisendodecacarbonyl hingegen schwerlöslich sind. Von der grünen Zone deutlich abgesetzt wandert eine gelbe, breite Zone mit 4.70 g (39%) 13 als Hauptprodukt und anschließend eine hellbraune Zone mit 3.15 g (26%) 11 und eine rote Zone mit 0.30 g (3%) 12.

10 und 11: s. o.

12: Rote Nadeln vom Schmp. 104°C (aus Hexan bei -60°C); gut löslich in Benzol, mäßig löslich in kaltem Hexan. – IR (Hexan): $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ 2060, 2019, 1990, 1980, 1966, 1900. – MS (70 eV): m/e 410 (10%, M^+), 382 (19%, $M^+ - \text{CO}$), 354 (16%, $M^+ - 2\text{CO}$), 326 (11%, $M^+ - 3\text{CO}$), 298 (18%, $M^+ - 4\text{CO}$), 242 (72%, $M^+ - 6\text{CO}$), 214 (38%, $M^+ - 5\text{CO} - \text{Fe}$), 186 (100%, $M^+ - 6\text{CO} - \text{Fe}$), 164 (34%), 112 (44%, Fe_2^+). – $^1\text{H-NMR}$: Abb. 9 (C_6H_6): τ 4.89 (m, 2H), 6.24 (t, 2H), 7.76 (m, 2H), 8.20 (t, 4H).

13: Gelbe Plättchen vom Schmp. 133–134°C (aus Petroläther); gut löslich in Chloroform, Benzol oder Schwefelkohlenstoff; wenig löslich in kaltem Petroläther. – IR (Hexan): $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ 2054, 2024, 1996, 1992, 1980, 1964 cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e 410 (M^+), 382 ($M^+ - \text{CO}$), 354 ($M^+ - 2\text{CO}$), 326 ($M^+ - 3\text{CO}$), 298 ($M^+ - 4\text{CO}$), 270 ($M^+ - 5\text{CO}$), 242 ($M^+ - 6\text{CO}$). – $^1\text{H-NMR}$: Abb. 4.

14: Rote Oktaeder vom Schmp. 89°C (aus Methanol); gut löslich in Chloroform, Benzol oder Hexan; wenig löslich in kaltem Methanol. – IR (Hexanlösung): $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$: 2062, 2024, 1997, 1994, 1980 cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e 410 (8%, M^+), 382 (20%, $M^+ - \text{CO}$), 354 (26%, $M^+ - 2\text{CO}$), 326 (10%, $M^+ - 3\text{CO}$), 298 (11%, $M^+ - 4\text{CO}$), 270 (30%, $M^+ - 5\text{CO}$), 242 (87%, $M^+ - 6\text{CO}$). – $^1\text{H-NMR}$: Abb. 2.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_6$ (410.0) Ber. C 46.87 H 2.46 Fe 27.25

12: Gef. C 46.90 H 2.35 Fe 27.20

13: Gef. C 46.92 H 2.54 Fe 27.15

14: Gef. C 47.03 H 2.47 Fe 27.10

15: Gelbe Nadeln vom Schmp. 54°C (aus Pentan). — IR (Hexan): $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ 2077, 2038, 2004, 1994, 1961 cm^{-1} . — MS (70 eV): m/e 332 (78%, M^+), 304 (67%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 276 (65%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 248 (59%, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 220 (54%, $\text{M}^+ - 4\text{CO}$), 192 (53%, $\text{M}^+ - 5\text{CO}$), 164 (78%, $\text{M}^+ - 6\text{CO}$), 138 (100%, $\text{M}^+ - 6\text{CO} - \text{C}_2\text{H}_2$), 112 (45%, Fe_2^+). — $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): τ 3.15 („dd“, 2H), 3.71 („dd“, 2H).

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Fe}_2\text{O}_6$ (331.8) Ber. C 36.19 H 1.21 Fe 33.66 Gef. C 36.23 H 1.32 Fe 33.50

6. Hexahapto-bicyclo[3.3.2]deca-3,7,9-trien-2,6-diyl-dieisenhexacarbonyl 12 und Octahapto-bicyclo[3.3.2]deca-3,6,9-trien-2,8-diyl-dieisenhexacarbonyl 13 nach der „Cyclohexen-Methode“: 20 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 200 ml frisch destilliertem Cyclohexen werden mit einem 125-W-Hg-Hochdruckbrenner durch ein zentral angebrachtes, mittels eines Kryostaten auf -80°C gekühltes Tauchrohr aus Duran unter lebhaftem Rühren insgesamt 4 h bestrahlt. Das sich am Tauchrohr im Verlauf der Photolyse abscheidende $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wird in Abständen von 40 min abgewischt. Die Photolyse verläuft unter lebhafter Gasentwicklung und Abscheidung von etwa 6 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Der bei -80°C filtrierten, gelben Lösung werden 1.20 g (9 mmol) Bullvalen³⁾ (6) zugesetzt und die so erhaltene klare Lösung anschließend in einem evakuierten Kolben (10 Torr) bei Raumtemp. über Nacht stehengelassen. Dabei scheidet sich $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in ockerfarbenen Plättchen ab. Eine gaschromatographische Untersuchung der Lösung zeigt, daß Bullvalen vollständig verbraucht ist. Die Lösung wird nunmehr bei 25°C , 15 Torr bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand in ca. 30 ml Hexan aufgenommen. Bei 0°C kristallisieren innerhalb von 14 h insgesamt 1.45 g (39%) 13, aus der verbleibenden Mutterlauge bei -15°C ca. 0.5 g (13%) 12 in roten Nadeln. Die spektroskopischen und analytischen Daten dieser Verbindungen sind oben beschrieben.

7. Octahapto-bicyclo[4.3.1]deca-2,4,8-trien-7,10-diyl-dieisenhexacarbonyl 16 durch Thermolyse von 10: 0.41 g (1 mmol) 10 in 5 ml Octan werden 30 h auf 130°C erwärmt. Beim Abkühlen (-20°C ; 10 h) kristallisieren 0.39 g (95%) 16, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Pentan analysenrein ist.

16: Gelbe Kristalle vom Schmp. 123°C ; löslich in Benzol oder Schwefelkohlenstoff; wenig löslich in kaltem Petroläther. — IR (Hexan): $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ 2054, 2042, 1996, 1990 cm^{-1} . — MS (70 eV): m/e 410 (1%, M^+), 382 (72%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 354 (61%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 326 (6%, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 298 (2%, $\text{M}^+ - 4\text{CO}$), 270 (2%, $\text{M}^+ - 5\text{CO}$), 242 (88%, $\text{M}^+ - 6\text{CO}$). — $^1\text{H-NMR}$: Abb. 8.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_6$ (410.0) Ber. C 46.87 H 2.46 Fe 27.25 Gef. C 47.00 H 2.41 Fe 27.00

8. Acylkomplex 17 aus 16: 0.41 g (1 mmol) 16 in 3 ml Benzol werden im Autoklav 100 at CO ausgesetzt (25°C ; 12 h). Es bilden sich bis zu 1 cm lange, hellgelbe Nadeln von 17. Ausb. 0.38 g (87%), Schmp. $134-136^\circ\text{C}$ (Zers.).

IR (Hexanlösung mit CO gesättigt): $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ 2065, 2051, 2002, 1992 cm^{-1} ; (KBr): 1662 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). — MS (70 eV): m/e 438 (2%, M^+), 410 (6%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 382 (25%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 354 (49%, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 326 (18%, $\text{M}^+ - 4\text{CO}$), 298 (5%, $\text{M}^+ - 5\text{CO}$), 270 (6%, $\text{M}^+ - 6\text{CO}$), 242 (7%, $\text{M}^+ - 7\text{CO}$). — $^1\text{H-NMR}$: Abb. 8.

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_7$ (438.0) Ber. C 46.61 H 2.28 Gef. C 46.23 H 2.20

9. Octahapto-bicyclo[4.4.0]deca-2,4,7,9-tetraen-dieisenhexacarbonyl 18 durch Thermolyse von 11: 0.41 g (1 mmol) 11 werden in 10 ml Octan 20 h auf 160°C erwärmt. Beim Abkühlen (0°C) kristallisiert 18. Ausb. nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther 0.34 g (83%) 18 vom Schmp. 193°C .

IR (Hexan): $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ 2055, 2040, 1998, 1995, 1991, 1986 cm^{-1} . — MS (70 eV): m/e 410 (42%, M^+), 382 (100%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 354 (73%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 326 (7%, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 296 (21%, $\text{M}^+ - 4\text{CO} - 2\text{H}$), 268 (100%, $\text{M}^+ - 5\text{CO} - 2\text{H}$), 240 (65%, $\text{M}^+ - 6\text{CO} - 2\text{H}$). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{CHCl}_3 = 1:4$): τ 4.95 (m, 4H), 7.35 (m, 4H), 7.54 (m, 2H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_6$ (410.0) Ber. C 46.87 H 2.46 Fe 27.25 Gef. C 47.03 H 2.54 Fe 27.20