

Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen, XXII¹⁾

Metallorganische Cyclopentadienylierungen mit Diazocyclopentadienen. Synthesen von (η -Halogencyclopentadienyl)eisen-Komplexen

Wolfgang A. Herrmann* und Michael Huber

Chemisches Institut der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg 1

Eingegangen am 22. Dezember 1977

Die Tetracarbonyleisen-halogenide $(\text{CO})_4\text{Fe}(\sigma\text{-C}_3\text{F}_7)\text{I}$ (**2**) und $(\text{CO})_4\text{FeX}_2$ [$\text{X} = \text{Br}$: **4**; $\text{X} = \text{I}$: **5**] reagieren mit Diazocyclopentadien (**1a**) und seinen Derivaten **1b–e** unter Bildung der (η -Monohalogencyclopentadienyl)eisen-Komplexe $(\eta\text{-C}_5\text{R}_4\text{X})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ (**3a–d**, **6a**, **b**, **8**) [$\text{R} = \text{H}$, Cl , Br , C_6H_5 ; $\text{X} = \text{Br}$, I ; $\text{L} = \text{C}_3\text{F}_7$, Br , I] und von 1,1'-Dibromferrocen (**7a**). Über die analytische und spektroskopische Charakterisierung der Produkte hinaus ist die Konstitution von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{I})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ (**6b**) auch chemisch bewiesen.

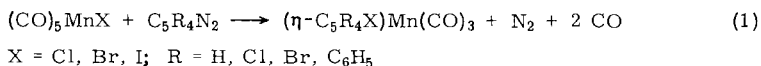
Complex Chemistry of Reactive Organic Compounds, XXII¹⁾

Organometallic Cyclopentadienylations with Diazocyclopentadienes.

Syntheses of (η -Halocyclopentadienyl)iron Complexes

The tetracarbonyliron halides $(\text{CO})_4\text{Fe}(\sigma\text{-C}_3\text{F}_7)\text{I}$ (**2**) and $(\text{CO})_4\text{FeX}_2$ [$\text{X} = \text{Br}$: **4**; $\text{X} = \text{I}$: **5**] react with diazocyclopentadiene (**1a**) and its derivatives **1b–e** to yield (η -monohalocyclopentadienyl)iron complexes $(\eta\text{-C}_5\text{R}_4\text{X})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ (**3a–d**, **6a**, **b**, **8**) [$\text{R} = \text{H}$, Cl , Br , C_6H_5 ; $\text{X} = \text{Br}$, I ; $\text{L} = \text{C}_3\text{F}_7$, Br , I] and 1,1'-dibromferrocene (**7a**). In addition to the analytical and spectroscopic characterization, the constitution of $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{I})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ (**6b**) has been proved chemically.

Diazocyclopentadiene sind die bisher besten Vorstufen für die Synthese der Halogencyclopentadienyl-Komplexe vom Cymantren-Typ^{1–7)}. Das einfache und ergiebige Verfahren beruht auf der Cyclopentadienylierung der Pentacarbonylmangan-halogenide nach Gl. (1) und verläuft über die *monohapto*-Halogencyclopentadienyl-Zwischenstufen $(\eta^1\text{-C}_5\text{R}_4\text{X})\text{Mn}(\text{CO})_5$, die in einigen Fällen bei Anwendung sehr milder Reaktionsbedingungen in Substanz isoliert werden konnten^{4, 7)}.



¹⁾ XXI. Mitteil.: W. A. Herrmann, Chem. Ber. **111**, 2458 (1978).

²⁾ Übersichtsartikel: W. A. Herrmann, Angew. Chem, im Druck.

^{3a)} W. A. Herrmann, Habilitationsschrift, S. 141–173, Univ. Regensburg 1977. — ^{3b)} W. A. Herrmann, B. Reiter und M. Huber, J. Organomet. Chem. **139**, C 4 (1977).

⁴⁾ V. W. Day, B. R. Stults, K. J. Reimer und A. Shaver, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1227, 4008 (1974).

⁵⁾ K. J. Reimer und A. Shaver, J. Organomet. Chem. **93**, 239 (1975).

⁶⁾ K. J. Reimer und A. Shaver, Inorg. Chem. **11**, 2707 (1975).

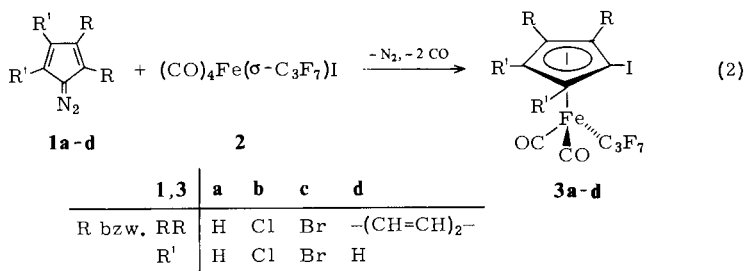
⁷⁾ W. A. Herrmann und M. Huber, J. Organomet. Chem. **140**, 55 (1977).

In entsprechender Weise sind (η -Chlorcyclopentadienyl)rhodium-Verbindungen (η -C₅R₄Cl)RhL₂ durch Umsetzung von Diazocyclopentadien bzw. Diazotetraphenylcyclopentadien mit [μ -Cl-RhL₂]₂-Verbindungen zugänglich^{5,6,8)}. An eine vorläufige Mitteilung⁹⁾ anknüpfend berichten wir in der vorliegenden Arbeit über die Synthese neuer (η -Halogencyclopentadienyl)eisen-Komplexe nach dem Diazoverfahren.

A. Cyclopentadienylierungsreaktionen mit Tetracarbonylido(σ -perfluorpropyl)eisen (2)

Tetracarbonylido(σ -perfluorpropyl)eisen, (CO)₄Fe(σ -C₃F₇)I (2), ist nach King und Mitarbb. durch oxidative Addition von Perfluorpropyliodid an Pentacarbonylisen unter CO-Substitution in 73% Ausbeute zugänglich¹⁰⁾. Wie die Pentacarbonylmangan-halogenide (CO)₅MnX (X = Cl, Br, I) enthält 2 eine stark polarisierte Metall-Halogen-Bindung, an der eine analoge einleitende Cyclopentadienyliden-Insertion möglich sein sollte, und ferner Carbonyl-Gruppen, von denen zwei zu einer Substitution bereits unter milden Bedingungen bereit sind¹⁰⁾. Für die Eisen-Perfluoralkyl-Bindung ist eine Insertion dagegen nicht zu erwarten, wie u. a. die Erfahrungen an (CO)₅MnCH₃, (CO)₅MnCF₃ und (CO)₅MnC₆H₅ zeigen^{3a,6)}.

Diazocyclopentadien (1a), Tetrachlordiazocyclopentadien (1b) bzw. Tetrabromdiazocyclopentadien (1c) reagieren mit Tetracarbonylido(σ -perfluorpropyl)eisen in siedendem Benzol nach Gleichung (2) unter Bildung der η -Halogencyclopentadienyl-Derivate (η -C₅H₄I)Fe(CO)₂(σ -C₃F₇) (3a), (η -C₅Cl₄I)Fe(CO)₂(σ -C₃F₇) (3b) bzw. (η -C₅Br₄I)Fe(CO)₂(σ -C₃F₇) (3c); die Ausbeuten liegen zwischen 76 und 95%. 3a ist ein schwach luftempfindliches, im rotierenden Kugelrohr unzersetzt destillierbares, braungelbes Öl; die Perhalogencyclopentadienyl-Komplexe 3b und 3c sind orangegelbe, kristalline, vollkommen luftstabile Substanzen und sind wie 3a in allen gebräuchlichen organischen Solventien sehr gut löslich.



Zusammensetzung und Konstitution der neuen, auf andere Weise nicht zugänglichen Verbindungen folgen schlüssig aus den Elementaranalysen, den osmometrischen Molmassebestimmungen, den IR-, ¹H-NMR- bzw. ¹³C-NMR- sowie aus den Massenspektren (Tab. 1 und 2). Letztere weisen neben den Molekülpeaks und den [M - n · CO][±]-Signalen (n = 1, 2) zahlreiche Massenslinien für I-C₅X_m-Fe- wie auch I-C₅X_m-Fragmente auf (X = H, Cl, Br; m = 1, 2, 3, 4), jedoch keine C₃F₇-C₅X_m-Fe- bzw.

⁸⁾ V. W. Day, K. J. Reimer und A. Shaver, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 403.

⁹⁾ W. A. Herrmann und M. Huber, J. Organomet. Chem. 136, C 11 (1977).

¹⁰⁾ R. B. King, S. L. Stafford, P. M. Treichel und F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc. 83, 3604 (1961).

$C_3F_7-C_5X_m$ -Ionen. Dies beweist, daß ausschließlich der Halogen-Ligand, nicht aber die Perfluorpropyl-Gruppe auf den Cyclopentadienyl-Baustein übertragen worden ist*).

Tab. 1. IR- und 1H -NMR-Daten der (η -Halogencyclopentadienyl)eisen-Komplexe **3a–d**, **6a, b, 7a, 8–11**

Verbindung	IR ^{a)}		1H -NMR ^{b)}			Lösungs- mittel
	νCO -Frequenzen		τH^a	τH^b	$\tau CH_3/\tau C_6H_5//\tau C_5H_5$	
$(\eta-C_5H_4Br)Fe(CO)_2Br$ (6a)	2051 sst	2011 sst	5.67	6.00	–	C_6D_6
$(\eta-C_5H_4I)Fe(CO)_2I$ (6b)	2041 sst	2002 sst	5.55	6.00	–	C_6D_6
$[\eta-C_5(C_6H_5)_4I]Fe(CO)_2I$ (8)	2029 sst	2000 sst (CH_2Cl_2)	–	–	2.6 und 2.9 (C_6H_5)	$CDCl_3$
$[(\eta-C_5H_4I)Fe(CO)_2]_2$ (10)	2040 s – m, 1972 sst, 1797 sst ^{c)}	2005 sst	5.03	5.33	–	$CDCl_3$
$(\eta-C_5H_4I)Fe(CO)_2CH_3$ (9)	2007 sst	1967 sst	5.10	5.28	9.71 (CH_3)	$CDCl_3$
$(\eta-C_5H_4I)Fe(CO)_2-$ ($\sigma-C_3F_7$) (3a)	2048 sst	2003 sst	4.82	5.07	–	$CDCl_3$
$(\eta-C_5Cl_4I)Fe(CO)_2-$ ($\sigma-C_3F_7$) (3b)	2062 sst	2023 sst	–	–	–	–
$(\eta-C_5Br_4I)Fe(CO)_2-$ ($\sigma-C_3F_7$) (3c)	2058 sst	2020 sst	–	–	–	–
$[1-3:3a,7a-\eta-(1-I-C_9H_6)]-$ $Fe(CO)_2(\sigma-C_3F_7)$ (3d)	2046 sst	2004 sst	–	–	–	–
$(\eta-C_5H_4Br)_2Fe$ (7a)	–	–	5.82	6.23	–	C_6D_6
$(\eta-C_5H_4I)Fe(\eta-C_5H_5)$ (11)	–	–	5.61	5.88	5.83 (C_5H_5)	$CDCl_3$

^{a)} Beckman IR-Spectrometer Modell 4240 mit Datenkoppler 4060-A; Wellenzahlen in cm^{-1} ; Reproduzierbarkeit $\pm 1 cm^{-1}$; aufgenommen in CCl_4 ; Intensitätsangaben: s = schwach, m = mittelstark, sst = sehr stark.

^{b)} Varian Spectrometer T60-A; Meßtemperatur $+33^\circ C$; τ -Werte gegen int. TMS als Standard; die H^a - und H^b -Signale treten als Pseudotriplets auf; zusammengehörige Signalgruppen besitzen gleiche Intensitäten.

^{c)} KBr: 1988 sst, 1956 m – st, 1818 s – m, 1811 s, 1768 cm^{-1} sst.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten [δ -Werte gegen int. TMS] der (η -Halogencyclopentadienyl)eisen-Komplexe **3a–c**, **6b** und **10**^{a)}

Verb.	$\delta C-I$	$\delta(C^a-H)$ $\delta(C^a-Cl)$ $\delta(C^a-Br)$	$\delta(C^b-H)$ $\delta(C^b-Cl)$ $\delta(C^b-Br)$	δCO	$\delta FeCF_2C$	δCCF_2C	δCCF_3
6b	46.3	83.4	92.9	212.6	–	–	–
10	51.7	90.2	94.8	^{b)}	–	–	–
3a	46.2	86.5	93.6	212.7	149.3	111.3	121.4
3b	47.8	98.5	106.1	209.3	145.0	110.7	118.4
3c	57.8	91.1	97.6	210.4	^{c)}	^{c)}	^{c)}

^{a)} Bruker WH 90 (22.63 MHz); Meßtemperatur $+30^\circ C$; 1.5 M $CDCl_3$ -Lösungen.

^{b)} Vermutlich infolge geringer Löslichkeit der Substanz nicht beobachtet.

^{c)} Aufgrund des geringen Signal/Rausch-Verhältnisses nicht eindeutig zuzuordnen (stark strukturierte Multipletts!).

* Ausführliches Tabellenmaterial hierzu: Lit.^{3a)}, S. 163.

Die neuen (Halogencyclopentadienyl)eisen-Komplexe schließen sich in ihren physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften der unsubstituierten Stammverbindung $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\sigma\text{-C}_3\text{F}_7)^{11)}$ an. Der elektronenziehende Effekt der Halogen-Substituenten macht sich in einer hochfrequenten Verschiebung der νCO -Frequenzen in der Reihenfolge $\text{H}_5 < \text{H}_4\text{I}$ (**3a**) $< \text{Br}_4\text{I}$ (**3c**) $< \text{Cl}_4\text{I}$ (**3b**) deutlich bemerkbar $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\sigma\text{-C}_3\text{F}_7): \nu\text{CO} [\text{CCl}_4] 2020 (\text{A}_1) \text{ und } 1990 (\text{B}_1)^{11})$; vgl. Tab. 1].

Mit Diazoinden (**1d**) reagiert **2** in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur nur sehr langsam; bei höheren Temperaturen kommt es zu unübersichtlich verlaufenden Zersetzungsreaktionen. Das mit **3a–c** analoge Dicarbonyl[1–3a(7a)- η -(1-iodindanyl)](σ -perfluorpropyl)eisen (**3d**) tritt nur in geringer Menge auf und wurde anhand seiner elementaranalytischen Daten, des IR- sowie des Massenspektrums identifiziert.

B. Cyclopentadienylierungsreaktionen mit den Carbonyleisen-halogeniden $(\text{CO})_4\text{FeX}_2$ (X = Br, I) (**4**, **5**)

Da der σ -Perfluorpropyl-Komplex **2** in den Reaktionen mit Diazocyclopentadienen eine besonders ausgeprägte Bereitschaft zur Bildung der η -Iodcyclopentadienyl-Derivate **3a–c** erwiesen hatte, ließ die geringfügige Modifizierung des Metallsubstrats die Gewinnung ähnlicher Verbindungen nach diesem Verfahren erwarten. Unter Beibehaltung des allgemeinen Strukturtyps $(\text{CO})_4\text{FeL}_2$ wählten wir die bereits seit einem halben Jahrhundert bekannten, von *Mittasch*¹²⁾ und *Hieber*¹³⁾ beschriebenen Carbonyleisen-halogenide $(\text{CO})_4\text{FeX}_2$ (X = Br, I). Die beiden Verbindungen bilden sich ebenso wie das thermisch labile Chlor-Derivat $(\text{CO})_4\text{FeCl}_2$ bei der Umsetzung von Pentacarbonyleisen mit Brom und Iod bzw. Chlor in vollständig verlaufenden Reaktionen. Im Gegensatz zu den bisher eingesetzten Carbonylhalogeniden $(\text{CO})_5\text{MnX}$ (X = Cl, Br, I)^{3–7)} und $(\text{CO})_4\text{Fe}(\sigma\text{-C}_3\text{F}_7)\text{I}$ (**2**)^{3,9)} besitzen sie zwei Halogen-Liganden. Die Metall–Halogen-Bindungen sind besonders stark polarisiert¹⁴⁾, was der erwarteten Cyclopentadienyliden-Insertion entgegenkommen sollte. Auch die bevorzugte Carbonyl-Substitution, die in der Chemie dieser Verbindungsklasse bisher im Vordergrund steht¹⁵⁾, schafft günstige Voraussetzungen für die Bildung von η -Cyclopentadienyl-Systemen aus Diazocyclopentadienen. So sollte man aufgrund der verfügbaren Erfahrungen die bisher unbekanntenen η -Halogencyclopentadienyl-Komplexe $(\eta\text{-C}_5\text{R}_4\text{X})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$ als die wahrscheinlichsten Produkte erwarten dürfen. Im Zuge einer repetierenden Cyclopentadienylierung könnten die Reaktionen u. U. auch erst bei den *hetero*-Dihalogenferrocenen $(\eta\text{-C}_5\text{R}_4\text{X})_2\text{Fe}$ enden, falls sämtliche Carbonyl-Gruppen substituiert werden. Die Überprüfung dieser naheliegenden Modellvorstellungen am Experiment (Benzol-Lösung der Reaktanden $(\text{CO})_4\text{FeX}_2$ (X = Br: **4**; X = I: **5**)/Diazocyclopentadien (**1a**); **1a** im Überschuß; +25°C/+80°C) erbrachte die folgenden Ergebnisse:

1. Setzt man die Reaktionspartner **2** h in siedendem Benzol miteinander um, so bildet sich für X = I die im Cyclopentadienylring halogensubstituierte Verbindung $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{I})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ (**6b**) in 58% Ausbeute; **6b** kann auf diese Weise ohne weiteres im 15-g-Maßstab synthetisiert werden. Das Brom-Derivat $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Br})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ (**6a**) kann nicht nachgewiesen werden (<0.1%), tritt aber unter mildereren Bedingungen (Raumtemperatur, 12 h) immerhin noch zu $\approx 1.6\%$ auf.

¹¹⁾ R. B. King und M. Bisnette, J. Organomet. Chem. **2**, 15 (1964).

¹²⁾ A. Mittasch, Z. Angew. Chem. **41**, 827 (1928).

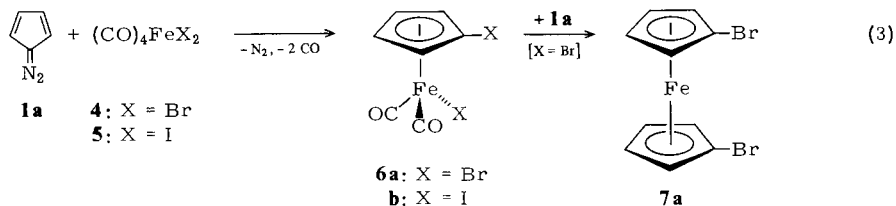
¹³⁾ W. Hieber und G. Bader, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 717 (1928).

¹⁴⁾ W. Hieber, H. Appel, A. Woerner und E. Levy, Z. Elektrochem. **40**, 262, 287, 291 (1934).

¹⁵⁾ W. Hieber, Adv. Organomet. Chem. **8**, 1 (1970).

Die beiden neuen Koordinationsverbindungen sind schwarze ($X = \text{I}$) bzw. schwarzrote ($X = \text{Br}$), hervorragend kristallisierende und im festen Zustand vollkommen luftstabile Substanzen, die bei 60 bzw. 72°C unzerstört schmelzen. In Benzol-, Diethylether- oder Methylchlorid-Lösung sind sie nicht ($X = \text{I}$) oder nur schwach sauerstoffempfindlich ($X = \text{Br}$). Die $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR- und Massenspektren (Tab. 1 und 2) sind mit der Formulierung der Komplexe als Derivate der wohldokumentierten Stammverbindungen $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ bzw. $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ ^{16,17)} im Einklang und weisen keine Besonderheiten auf. Die beiden νCO -Banden in den IR-Spektren sind im Vergleich zu den korrespondierenden Absorptionen der $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ -Komplexe zwar signifikant, aber nur geringfügig nach höheren Wellenzahlen verschoben – eine Folge des elektronenziehenden Charakters der zusätzlichen Halogen-Funktion im Cyclopentadienylingring [$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$: 2044 (A_1) und 2004 (B_1); $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$: 2035 (A_1) und 2000 (B_1) (in CCl_4); vgl. Tab. 1].

2. Anstelle von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Br})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ (**6a**) bildet sich bei der Umsetzung von **4** mit **1a** (90 min Kochen in Benzol) ein gelber, im Hochvakuum bei 40°C unzerstört sublimierbarer, neutraler, ebenfalls einkerniger Eisen-Komplex, der in 47% Ausbeute auftritt. Aufgrund der Elementaranalysen sowie der IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren handelt es sich bei der gelben, kristallinen, luftstabilen Verbindung zweifelsfrei um 1,1'-Dibromferrocen (**7a**). Das analoge Diiod-Derivat $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{I})_2\text{Fe}$ konnte im Reaktionssystem **5** + **1a** nicht nachgewiesen werden. 1,1'-Dibromferrocen (**7a**) ist früher nach indirekten Methoden dargestellt worden: $[\eta\text{-C}_5\text{H}_4(\text{HgCl})]_2\text{Fe}$ wird bei Behandlung mit *N*-Bromsuccinimid/DMF in 47% Ausbeute in das Dibrom-Derivat übergeführt¹⁸⁾; mit Kupfer(II)-bromid/Aceton verläuft der Substituentenaustausch nur mehr zu knapp 20%¹⁹⁾. Was die leichte Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien sowie die Produktausbeute betrifft, so kann das hier beschriebene Diazo-Verfahren als direkte Methode mit dem von Ferrocen ausgehenden Darstellungsweg konkurrieren. Die Diazocyclopentadien-Reaktionen sind in Gleichung (3) zusammengefaßt.



Demzufolge wird **5** mit Diazocyclopentadien ausschließlich in das einfach cyclopentadienylierte Derivat **6b** übergeführt, während sich mit **4** das doppelt cyclopentadienylierte Produkt 1,1'-Dibromferrocen (**7a**) bildet; **7b** tritt selbst unter schonenden Reaktionsbedingungen nur in sehr geringer Menge auf. Es lag daher der Verdacht nahe, daß sich aus **4** und **1a** zwar ebenfalls zuerst die Monocyclopentadienyl-Verbindung **6a** bildet, diese sich aber durch weiteres Diazocyclopentadien in das Ferrocen-Derivat **7a** um-

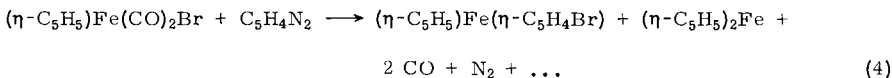
¹⁶⁾ B. F. Hallam, O. S. Mills und P. L. Pauson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 313 (1955).

¹⁷⁾ T. S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 38 (1956).

¹⁸⁾ R. W. Fish und M. Rosenblum, *J. Org. Chem.* **30**, 1253 (1965).

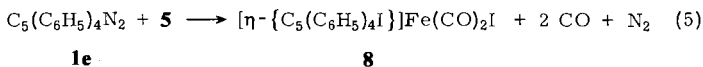
¹⁹⁾ V. Nefedov und M. Nefedova, *Zh. Obshch. Khim.* **36**, 122 (1966) [*Chem. Abstr.* **64**, 14215 (1966)]; vgl. *J. Gen. Chem. USSR* **36**, 112 (1966).

wandelt. Um diese Möglichkeit zu überprüfen, setzten wir das leicht zugängliche Bromodicarbonyl(η -cyclopentadienyl)eisen, $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ ¹⁶⁾, mit überschüssigem Diazocyclopentadien (**1a**) in siedendem Benzol um. Unter lebhafter Gasentwicklung bildet sich eine gelbe, sublimierbare Substanz, die ein Gemisch aus Bromferrocen²⁰⁻²²⁾ (dem erwarteten Produkt) und Ferrocen darstellt (Produktverhältnis $\approx 55:45$ [¹H-NMR-spektroskopisch]; Gesamtausbeute 11%).



In entsprechender Weise und zu ähnlichen Produktverhältnissen reagieren auch $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ und $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ mit Diazocyclopentadien. Durch das überraschende Auftreten von Ferrocen sowie die geringe Gesamtausbeute erheben sich Zweifel an der Annahme, daß **4** im Zuge einer zweistufigen Reaktion mit Diazocyclopentadien in 1,1'-Dibromferrocen (**7a**) umgewandelt wird. Es ist auch möglich, daß die doppelte Cyclopentadienylierung an **4** wegen der im Vergleich zu **5** höheren Polarität der beiden Fe–X-Bindungen gleichzeitig erfolgt, ohne daß zuerst das einfach cyclopentadienylierte Derivat $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Br})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ (**6a**) gebildet wird*).

5-Diazo-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-cyclopentadien (**1e**) ergibt mit **5** in siedendem Benzol Dicarbonyliod(η -iodtetraphenylcyclopentadienyl)eisen (**8**), eine goldfarbene, schlecht kristallisierende, im festen Zustand luftbeständige Verbindung, die in Benzol, Methylenchlorid und Aceton gut, in Diethylether mäßig und in aliphatischen Solventien nicht löslich ist; die braunen Lösungen sind schwach sauerstoffempfindlich. Die spektroskopischen Daten von **8** finden sich in Tab. 1. Aus Umsetzungen von **1e** mit **4** konnten keine Komplexverbindungen isoliert werden.



Tetracarbonyldichloro-eisen, $(\text{CO})_4\text{FeCl}_2$, ist für Cyclopentadienylierungen mit Diazocyclopentadienen nicht geeignet, da es bereits bei Raumtemperatur unter Zersetzung reichlich Kohlenmonoxid entwickelt; gleichzeitig tritt rasche katalytische Zersetzung der Diazocyclopentadiene ein. Bei tieferen Temperaturen (-78 bis -10°C) bleiben die Reaktionspartner unverändert.

Chemische Charakterisierung von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{I})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ (**6b**)

Neben der analytischen und spektroskopischen Charakterisierung ist die Konstitution von **6b** auch durch Reaktionen bewiesen, wie sie für die Stammverbindung

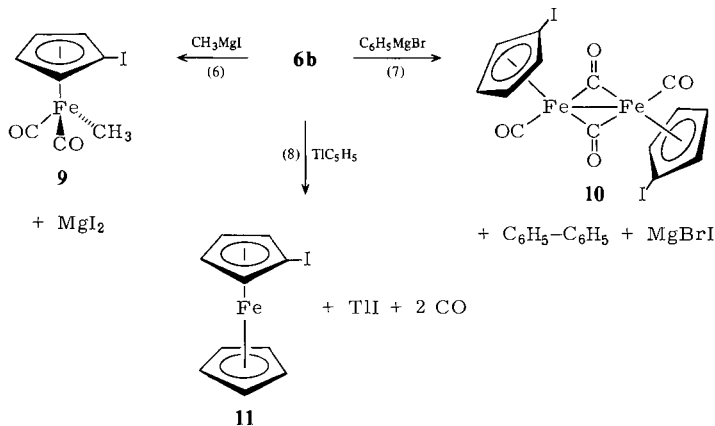
*¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur (12. 6. 1978): Durch Umsetzung von **1a** mit $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ läßt sich das homologe $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Cl})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}$ in 18% Ausbeute darstellen (zitronengelbe, luftstabile Nadeln; Schmp. 110°C ; IR [νCO ; CCl_4]: 2058 sst, 2010 cm^{-1} sst; ¹H-NMR [CDCl_3 ; int. TMS]: τH^a 4.52, τH^b 4.73 [Pseudotripletts]; W. A. Herrmann und J. Plank, unveröffentlichte Ergebnisse, 1978).

²⁰⁾ A. N. Nesmeyanov, É. G. Perevalova und O. A. Nesmeyanova, Dokl. Akad. Nauk SSSR **100**, 1099 (1955) [Chem. Abstr. **50**, 2558 (1956)].

²¹⁾ A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, V. N. Drosz und L. A. Nikonova, Dokl. Akad. Nauk SSSR **131**, 1088 (1960) [Chem. Abstr. **54**, 21025 (1960)]; vgl. Dokl. Chem. **131**, 369 (1960).

²²⁾ A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova und V. N. Drosz, Chem. Ber. **93**, 2717 (1960).

(η -C₅H₅)Fe(CO)₂I typisch und seit langem bekannt sind: Durch Einwirkung von Methylmagnesiumiodid läßt sich **6b** in etherischer Lösung zu 34% in Dicarbonyl(η -iodocyclopentadienyl)methyleisen (**9**) überführen [Gl. (6)], während Phenylmagnesiumbromid in 52% Ausbeute das bisher ebenfalls unbekannte zweikernige Bis[dicarbonyl(η -iodocyclopentadienyl)eisen](Fe-Fe) (**10**) ergibt [Gl. (7)]; das unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen nicht isolierbare einkernige Phenylderivat (η -C₅H₄I)Fe(CO)₂-(C₆H₅) ist aufgrund des gleichzeitigen Auftretens von Biphenyl als Zwischenprodukt der Bildung von **10** anzunehmen; **6b** reagiert ferner mit überschüssigem Cyclopentadienyl-thallium unter Bildung von Iodferrocen (**11**) [Gl. (8)], für dessen Darstellung man allerdings über ökonomischere Verfahren verfügt^{18, 23)}.



Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Brunner und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. K. K. Mayer und Herrn E. Fischer für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. Th. Burgemeister für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren sowie Frau I. Esprester und Herrn G. Wandinger für die Durchführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Verwendung von stickstoffgesättigten und absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Falls nicht anders vermerkt, können die Präparate an der Luft gearbeitet werden. Die Tetracarbonyleisen-Komplexe (CO)₄FeX₂ [X = Br (**4**), I (**5**)] wurden nach Hieber und Mitarbb. durch Einwirkung von Brom bzw. Iod auf Pentacarbonyleisen in Petroläther bzw. Diethylether dargestellt²⁴⁾. Das Iod-Derivat wurde durch Hochvakuum-Sublimation bei 65–70°C (ca. 8 g/24 h) nachgereinigt; verwendet man unmittelbar das Rohprodukt für die Darstellung der Komplexe **6b** und **8**, so liegen die Produktausbeuten um 3–5 Absol.-% niedriger als angegeben. 5-Diazo-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-cyclopentadien (**1e**) wurde durch Diazogruppen-Übertragung (Tosylazid/Piperidin/Acetonitril) auf 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-cyclopentadien²⁵⁾ nach Regitz²⁶⁾ bereitete. — Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in abge-

²³⁾ M. D. Rausch, J. Org. Chem. **28**, 3337 (1963).

²⁴⁾ G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 2, S. 1515, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1962.

²⁵⁾ Präparat der EGA-Chemie, Steinheim/Albuch.

²⁶⁾ M. Regitz und A. Liedhegener, Tetrahedron **23**, 2701 (1967).

schmolzenen Kapillaren bestimmt (Büchi SMP-20; Aufheizgeschwindigkeit 1–2°C/min). Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium *A. Bernhardt*, Elbach/Engelskirchen, und im Mikrolabor unseres Instituts durchgeführt.

Diazocyclopentadien (**1a**) wurde jeweils aus 13.2 g (0.2 mol) frisch destilliertem Cyclopentadien nach *Regitz* synthetisiert²⁶⁾. Zur Reinigung des i. Wasserstrahlvak. bei max. 30°C von flüchtigen Anteilen befreiten Rohprodukts (ca. 20 ml) wird an 1.8 × 60 cm Kieselgel (Merck 7734; Akt. I)/Benzol säulenchromatographiert. Hierbei erhält man 80–100 ml Eluat, das ohne weitere Nachbehandlung für die im folgenden beschriebenen Synthesen verwendet wird. Die Lösung ist im eingefrorenen Zustand (–35°C) praktisch unbegrenzt haltbar. Die chromatographische Reinigungsmethode umgeht die stets mit gewissen Gefahren verbundene Vakuumdestillation des Rohprodukts; in Lösung kann Diazocyclopentadien völlig gefahrlos gehandhabt werden. – Die Gehaltsbestimmung der C₅H₄N₂-Lösungen erfolgte gravimetrisch über das Phosphazinderivat C₅H₄=N–N=P(C₆H₅)₃²⁷⁾. Dazu versetzt man eine Lösung von ca. 6 mmol (1.83 g) Triphenylphosphin p. A. in 10 ml absol. Diethylether mit 2.00 ml der benzolischen Diazocyclopentadien-Lösung und läßt 10 min rühren. In der Zwischenzeit scheidet sich das leuchtend orangerote Phosphazin in feinkristalliner Form ab. Man verdünnt mit 30 ml n-Hexan, saugt über einen G3-Glasfiliertiegel ab, wäscht den Rückstand mehrmals mit je 30 ml heißem n-Hexan, zuletzt mit n-Pentan, und trocknet ihn bis zur Gewichtskonstanz (ca. 2 h) bei 65°C. Bei einer typischen Bestimmung bildeten sich unter Verwendung einer 2-ml-Probe (von 76 ml Gesamt-eluat) 757 mg (2.14 mmol) C₅H₄=N–N=P(C₆H₅)₃, was einem Gehalt von 1.07 mmol/ml Diazocyclopentadien und einer Gesamtausbeute von 41% entspricht.

1. *Dicarbonyl(η-iodocyclopentadienyl)(σ-perfluorpropyl)eisen* (**3a**): 11.35 g (20.5 mmol) Tetracarbonyliodo(σ-perfluorpropyl)eisen (**2**)²⁸⁾ werden in 250 ml Benzol gelöst und unter magnetischem Rühren tropfenweise mit einer benzolischen Lösung von 40 mmol Diazocyclopentadien (s. o.) versetzt. Bereits bei der Zugabe der Diazoverbindung setzt eine schwache Gasentwicklung ein. Zur Beschleunigung der Reaktion wird anschließend langsam zum Sieden gebracht und 2½ h am schwachen Rückfluß gehalten. Beim Abziehen des Lösungsmittels sowie unumgesetzten Diazocyclopentadiens i. Wasserstrahl- bzw. Hochvak. bleibt ein braunes Öl zurück, das durch Hochvak.-Destillation im rotierenden Kugelrohr (Büchi GKR-50) bei 120–135°C Luftbadtemp. gereinigt wird. **3a** ist ein dunkelgelbes, schwach luftempfindliches Öl. Ausb. 8.80 g (76%).

C₁₀H₄F₇FeO₂ (471.9) Ber. C 25.45 H 0.85 F 28.18 I 26.89 N 0.00

Gef. C 25.78 H 1.51 F 28.09 I 26.95 N 0.00

Molmasse 482 (osmometr. in CHCl₃), 472 (MS, bezogen auf ⁵⁶Fe)

2. *Dicarbonyl(σ-perfluorpropyl)(η-tetrachloriodocyclopentadienyl)eisen* (**3b**): 1.16 g (2.5 mmol) Tetracarbonyliodo(σ-perfluorpropyl)eisen (**2**)²⁸⁾ und 575 mg (2.5 mmol) Tetrachloridiazocyclopentadien (**1b**)²⁹⁾ werden in 100 ml Benzol 2 h unter Rückfluß gekocht. Beim Erwärmen der Reaktionslösung zum Sieden tritt ab ca. 45°C Gasentwicklung ein, die nach der angegebenen Reaktionszeit vollständig abgeklungen ist. Das durch Abdampfen des Lösungsmittels i. Ölpumpenvak. anfallende gelbbraune Öl wird durch mehrfaches Anreiben mit je 5 ml n-Pentan und Trocknen im N₂-Strom kristallin und kann dann bei 50–53°C (Badtemp.) i. Hochvak. sublimiert werden. Orangegelbes, luftstabiles Sublimat. Schmp. 61°C (ohne Zers.). Ausb. 1.45 g (95%).

C₁₀Cl₄F₇FeO₂ (609.7) Ber. C 19.70 H 0.00 Cl 23.26 F 21.81 Fe 9.16 I 20.18 N 0.00

Gef. C 19.67 H 0.24 Cl 23.41 F 22.01 Fe 8.69 I 21.18 N 0.00

Molmasse 618 (osmometr. in CHCl₃), 608 (MS, bezogen auf ³⁵Cl, ⁵⁶Fe)

²⁷⁾ *T. Weil* und *M. Cais*, *J. Org. Chem.* **28**, 2472 (1963).

²⁸⁾ *R. B. King*, *Organometallic Syntheses*, Bd. 1, S. 177, Academic Press, New York, London 1965.

²⁹⁾ *F. Klages* und *K. Bott*, *Chem. Ber.* **97**, 735 (1964).

3. *Dicarbonyl*(σ -perfluorpropyl)(η -tetrabromiodicyclopentadienyl)eisen (**3c**): 2.32 g (5 mmol) Tetracarbonyliodo(σ -perfluorpropyl)eisen (**2**)²⁸ und 2.04 g (5 mmol) Tetrabromdiazocyclopentadien (**1c**)^{7,30} werden in 100 ml Benzol 2 h unter schwachem Rückfluß miteinander umgesetzt. Die tiefbraune Reaktionslösung wird nach Filtration (Abtrennung unlöslicher schwarzer Zersetzungsprodukte) i. Wasserstrahlvak. eingedampft. Umkristallisation des gelbbraunen, meist mikrokristallinen, seltener pulverigen Rückstands aus n-Pentan (−35/−78°C) ergibt 3.47 g (88%) orangegelbes, luftstabiles **3c**, das bei 95–100°C (Badtemp.) unter starken Verlusten i. Hochvak. sublimiert werden kann.

C₁₀Br₄F₇FeO₂ (787.5) Ber. C 15.25 H 0.00 Br 40.59 F 16.89 Fe 7.09 I 16.11 N 0.00
Gef. C 15.38 H 0.21 Br 40.62 F 17.06 Fe 6.71 I 15.95 N 0.00
Molmasse 785 (osmometr. in CHCl₃), 784 (MS, bezogen auf ⁷⁹Br, ⁵⁶Fe)

4. *Dicarbonyl*[1–3a(7a)- η -(1-iodindenyl)](σ -perfluorpropyl)eisen (**3d**): Eine Lösung von 1.11 g (2.5 mmol) Tetracarbonyliodo(σ -perfluorpropyl)eisen (**2**)²⁸ in 50 ml Benzol wird mit 0.4 ml reinem Diazoinden (**1d**)^{3b,31} versetzt und dann 1 h unter Rückfluß gekocht, Anschließend wird das Gemisch bei ca. 30°C i. Wasserstrahlvak. zur Trockene gebracht. Den Rückstand zieht man 5 mal mit je 20 ml Petrolether (40–60°C) aus, engt den Extrakt ein und chromatographiert das Rohprodukt an Kieselgel (Akt. II–III; 1.5 × 60 cm; +15°C)³². Die mit n-Pentan/Benzol (5:1) wandernde blaßgelbe Zone wird i. Wasserstrahlvak. eingengt und der zurückbleibende, meist ölige Rückstand aus wenig n-Pentan bei −78°C zur Kristallisation gebracht. Gelbe Kristallbrocken. Schmp. 40–41°C (keine Zers.). Ausb. ca. 40 mg (≈3%).

C₁₄H₆F₇FeO₂ (521.9) Ber. C 32.22 H 1.16 N 0.00 Gef. C 32.70 H 1.38 N 0.00
Molmasse 522 (MS, bezogen auf ⁵⁶Fe)

5. (η -Bromcyclopentadienyl)bromodicarbonyleisen (**6a**): Eine Benzol-Lösung (100 ml) von ca. 40 mmol Diazocyclopentadien (s. o.) wird unter N₂-Schutz bei +5°C mit 6.0 g (18.3 mmol) Dibromotetracarbonyleisen (**4**) versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. ist die anfänglich mäßige Gasentwicklung abgeklungen. Der Ansatz wird i. Wasserstrahlvak. auf ca. 10 ml eingengt und an 1.5 × 60 cm Kieselgel³² säulenchromatographiert. Mit Benzol eluiert man zunächst eine gelborange Zone, die aus Diazocyclopentadien und 1,1'-Dibromferrocen (**7a**) besteht (IR, MS). Ihr folgt, ebenfalls mit Benzol als Laufmittel, eine wesentlich langsamer laufende rote Bande nach, aus der sich nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. und Kristallisation des Rückstands aus möglichst wenig Diethylether (−78°C) ca. 100 mg (1.6%) **6a** gewinnen lassen. Schwarzrote, flache, bis zu 6 mm lange Nadeln. Schmp. 60°C (keine Zers.).

C₇H₄Br₂FeO₂ (335.8) Ber. C 25.04 H 1.20 Fe 16.63 N 0.00
Gef. C 25.23 H 1.12 Fe 16.63 N 0.00
Molmasse 361 (osmometr. in Benzol), 334 (MS, bezogen auf ⁵⁶Fe, ⁷⁹Br)

6. 1,1'-Dibromferrocen (**7a**): Eine Benzol-Lösung (100 ml) von ca. 60 mmol Diazocyclopentadien (s. o.) wird bei Raumtemp. mit 3.0 g (9.2 mmol) Dibromotetracarbonyleisen (**4**) versetzt und dann langsam zum Sieden erhitzt. Nach 90 min Rückflußkochen, das von mäßig starker Gasentwicklung begleitet ist, wird das Reaktionsgemisch auf etwa 15 ml eingengt und an 1.5 × 60 cm Kieselgel³² chromatographiert. Mit Benzol eluiert man eine orangegelbe Zone, die nach dem Abdampfen des Lösungsmittels sowie unumgesetzten Diazocyclopentadiens (Hochvak.) noch an Kieselgel³²/n-Pentan + Benzol (1:1) nachgereinigt wird (Säule 1.5 × 60 cm). Aus der gelben Zone gewinnt

³⁰) D. J. Cram und R. D. Partos, J. Org. Chem. **85**, 1276 (1963).

³¹) D. Rewicki und Ch. Tuchscherer, Angew. Chem. **84**, 31 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 44 (1972).

³²) Kieselgel 60 (Merck 7734); 10 h i. Hochvak. bei Raumtemp. entgast und mehrfach N₂-gesättigt.

man 1.48 g (47%) **7a** vom Schmp. 52°C, das in allen gebräuchlichen organischen Solventien sehr gut löslich ist (Lit.¹⁸⁾: Schmp. 51.5–52.0°C).

$C_{10}H_8Br_2Fe$ (343.8) Ber. C 34.93 H 2.35 Fe 16.24 N 0.00

Gef. C 35.16 H 2.34 Fe 15.84 N 0.00

Molmasse 331 (osmometr. in Benzol), 342 (MS, bezogen auf ^{56}Fe , ^{79}Br)

7. *Dicarbonyl(η-iodocyclopentadienyl)iodoeisen (6b)*: Eine Benzol-Lösung (550 ml) von 33.7 g (80 mmol) Tetracarboxyldiiodoeisen (**5**) wird mit 100 mmol Diazocyclopentadien in ca. 100 ml Benzol (s. o.) versetzt und unter Rühren innerhalb von etwa 1 h zum Sieden erhitzt. Dabei setzt um 40°C eine lebhafte Gasentwicklung ein. Nach 2 h Rückflußkochen läßt man das schwarze Reaktionsgemisch auf Raumtemp. abkühlen, setzt 50 g Kieselgel³²⁾ zu, filtriert über einen Faltenfilter ab und wäscht den schwarzen, mit Kieselgel vermengten Rückstand mehrmals mit je 50 ml Benzol nach. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingeeengt, wobei ein schwarzes, öliges Rohprodukt anfällt, das beim Anreiben mit Petrolether zu einer mikrokristallinen Masse erstarrt und aus Diethylether bei Trockeneistemp. umkristallisiert wird. Tiefschwarze, metallisch glänzende Nadeln oder Brocken vom Schmp. 65–70°C. Nach nochmaliger Umkristallisation ist das Produkt analysenrein und schmilzt dann scharf bei 72°C. Ausb. 19.9 g (58%).

Kleinere Ansätze (bis 10 mmol) können auch säulenchromatographisch (Kieselgel³²⁾, 1.8 × 50 cm) aufgearbeitet werden. Dabei eluiert man das Produkt mit Benzol als schwarze Zone; Zersetzungsprodukte bleiben am Säulenkopf zurück. Bis zu 6 mm lange Nadeln erhält man bei der verlustreicheren Umkristallisation aus Diethylether/Methylenchlorid (10 : 1; –35/–78°C).

$C_7H_4FeI_2O_2$ (429.8) Ber. C 19.56 H 0.94 Fe 12.99 N 0.00

Gef. C 19.63 H 1.25 Fe 12.89 N 0.00

Molmasse 434 (osmometr. in Benzol), 430 (MS, bezogen auf ^{56}Fe)

8. *Dicarbonyliodo(η-iodotetraphenylcyclopentadienyl)eisen (8)*: Eine Lösung von 3.21 g (7.6 mmol) Tetracarboxyldiiodoeisen (**5**) in 150 ml Benzol wird mit 2.97 g (7.5 mmol) 5-Diazo-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-cyclopentadien (**1e**) versetzt und 2 h unter Rückfluß gekocht. Ab ca. 40°C tritt eine starke Gasentwicklung auf, die nach etwa 30 min Rückflußkochen allmählich abklingt und nach der vorgeschriebenen Reaktionszeit vollständig beendet ist. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird i. Wasserstrahlvak. auf ca. 30 ml eingeeengt und über 2 × 15 cm Kieselgel (Akt. II–III)³²⁾ filtriert. Hierbei wird solange mit Benzol nachgewaschen, bis das ursprünglich schwarzbraune Filtrat nur mehr hellbraun abläuft. Man engt zur Trockene ein, suspendiert den braunen Rückstand in 30 ml Diethylether, filtriert über eine G4-Fritte ab, wäscht den Rückstand mit wenig Diethylether und kristallisiert ihn schließlich aus Methanol/Aceton (1 : 2; –18°C) um. Goldfarbene Schuppen. Schmp. ≈ 168°C (Zers.). Ausb. 1.30 g (24%, bezogen auf **1e**). Analysenrein nach 4 h Hochvak.-Trocknung bei ca. 40°C.

$C_{31}H_{20}FeI_2O_2$ (734.2) Ber. C 50.71 H 2.75 Fe 7.61 N 0.00

Gef. C 50.52 H 3.29 Fe 7.71 N 0.00

Molmasse 737 (osmometr. in $CHCl_3$), 734 (MS, bezogen auf ^{56}Fe)

9. *Umsetzung von Bromodicarbonyl(η-cyclopentadienyl)eisen mit Diazocyclopentadien: Ferrocen und Bromferrocen*: Eine Lösung von 3.00 g (11.7 mmol) Bromodicarbonyl(η-cyclopentadienyl)eisen, $(\eta-C_5H_5)Fe(CO)_2Br$ ³³⁾, in 50 ml Benzol wird mit 35 mmol Diazocyclopentadien in ca. 35 ml Benzol (s. o.) versetzt und langsam zum Sieden erhitzt. Bereits beim Aufwärmen der Lösung setzt eine lebhafte Gasentwicklung ein. Nach 2 h läßt man auf Raumtemp. abkühlen, engt i. Wasserstrahlvak. ein und trocknet den rotbraunen Rückstand kurzzeitig i. Ölpumpenvak. Das Rohprodukt wird mit 100 ml n-Hexan ausgezogen, der orangegelbe Extrakt eingeeengt und an Kieselgel

³³⁾ B. F. Hallam und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. 1956, 3030.

(Akt. II–III; Säule 2×60 cm)³²⁾ mit n-Pentan als Laufmittel chromatographiert. Beim Einengen der gelben Zone hinterbleiben 345 mg einer kristallinen, i. Hochvak. bei 35°C innerhalb von 15 min vollständig und unzersetzt sublimierbaren, intensiv campherartig riechenden Substanz, die einen Schmelzbereich von 80–110°C aufweist. Nach Ausweis des ¹H-NMR-Spektrums handelt es sich um ein Gemisch aus $55 \pm 5\%$ Bromferrocen und $45 \pm 5\%$ Ferrocen; es kann weder durch Säulenchromatographie noch durch fraktionierte Hochvak.-Sublimation in die Komponenten getrennt werden. – Datenvergleich: Schmp.: Bromferrocen: 31–32°C¹⁸⁾; Ferrocen 173–174°C³⁴⁾. ¹H-NMR [CCl₄; gegen int. TMS]: ³5.68, ¹5.87, ³6.05 (Bromferrocen) und ¹5.96 (Ferrocen); Zusatz von Ferrocen (Merck, z. Synth.) führt zu Intensitätserhöhung des Singulett bei $\tau = 5.96$; Lit.³⁵⁾ für Bromferrocen [CCl₄; gegen int. TMS]: ³5.67, ¹5.85, ³6.00.

10. Dicarbonyl(η -iodocyclopentadienyl)methyleisen (**9**): Eine Lösung von 4.30 g (10 mmol) **6b** in 80 ml Diethylether wird unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 11 mmol Methylmagnesiumiodid in ca. 30 ml Diethylether versetzt. Nach 5 h Rückflußkochen engt man i. Wasserstrahlvak. ein, zieht den braunen Rückstand mehrmals mit insgesamt 100 ml Petrolether (40 bis 60°C) aus und engt den Extrakt i. Wasserstrahlvak. ein. Aus dem zurückbleibenden hellbraunen Öl gewinnt man durch Kugelrohrdestillation (Büchi GKR-50) (Hochvak., Luftbadtemp. 95–100°C) 1.08 g (34%) **9** als campherartig riechendes, braungelbes Öl, das in allen gebräuchlichen organischen Solventen sehr gut löslich ist; die Lösungen zersetzen sich bei Luftzutritt langsam unter Abscheidung brauner Flocken. Die Reinsubstanz kann kurzzeitig an der Luft ohne Zersetzung gehandhabt werden.

C₈H₇FeI₂ (317.9) Ber. C 30.23 H 2.22 Fe 17.57 Gef. C 30.42 H 2.28 Fe 17.48

Molmasse 321 (osmometr. in CHCl₃), 318 (MS, bezogen auf ⁵⁶Fe)

11. Bis[dicarbonyl(η -iodocyclopentadienyl)eisen](Fe–Fe) (**10**): 6.45 g (15 mmol) Dicarbonyl(η -iodocyclopentadienyl)iodoeisen (**6b**) werden in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 30 ml einer 0.5 M THF-Lösung von Phenylmagnesiumbromid versetzt. Nach 30 min engt man die tiefbraune Suspension i. Wasserstrahlvak. zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in 50 ml Benzol auf und filtriert über 2×10 cm Kieselgel (Akt. II–III)³²⁾. Dabei wird solange mit Benzol nachgewaschen, bis das Filtrat nur mehr hellbraun abläuft. Das vorgereinigte Produkt chromatographiert man nun an Kieselgel³²⁾ (Akt. II–III; 1.8×50 cm; Säulentemp. ca. +15°C). Mit n-Pentan wird eine gelbe Zone eluiert, aus der sich durch Abdampfen des Laufmittels i. Wasserstrahlvak. und Kristallisation des Rückstands aus n-Pentan/Diethylether (10:1; –35°C) 1.20 g (52%) Biphenyl in Form hellgelber Blättchen vom Schmp. 69°C isolieren lassen (Lit.³⁶⁾: Schmp. 69–70°C).

C₁₂H₁₀ (154.2) Ber. C 93.47 H 6.53 Gef. C 93.32 H 6.56 Molmasse 154 (MS)

Mit n-Pentan/Benzol (1:2) entwickelt man die braune Zone der dimeren Eisen-Verbindung **10**, die man durch Abdampfen des Elutionsgemisches i. Wasserstrahlvak., Waschen des braunen Rückstands mit 10 ml n-Pentan und Kristallisation aus Methylenchlorid/Diethylether (5:1; –35°C) in reiner Form gewinnt. Kupferfarbene, feine Kristallfitter. Schmp. 122°C. Ausb. 2.60 g (57%).

MS [12 eV; T₀ 140°C, T_E 110°C (Direkteinlaß); Varian MAT CH 5]: M⁺ (*m/e* = 606, bezogen auf ⁵⁶Fe, rel. Int. 59%), [M – CO]⁺ (578, 10), [M – 2CO]⁺ (550, 100), [M – 3CO]⁺ (522, 8), [M – 4CO]⁺ \equiv (C₅H₄I)₂Fe₂⁺ (494, 58), (C₅H₄I)₂Fe⁺ (438, 28).

C₁₄H₈Fe₂I₂O₄ (605.7) Ber. C 27.76 H 1.33 Fe 18.94 Gef. C 27.99 H 1.73 Fe 18.88

Molmasse 593 (osmometr. in Benzol)

³⁴⁾ Lit.²⁸⁾, S. 69.

³⁵⁾ G. G. Dvoryantseva, S. L. Portnova, K. I. Grandberg, S. P. Gubin und Yu. N. Sheinker, Dokl. Akad. Nauk SSSR **160**, 1075 (1965) [Chem. Abstr. **63**, 1372 (1965)]; vgl. Dokl. Chem. **160**, 155 (1965).

³⁶⁾ D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 3. Aufl., 2. Bd., 2–413, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1964.

12. *Iodferrocen* (**11**): 4.30 g (10 mmol) **6b** und 4.04 g (15 mmol) frisch sublimiertes Cyclopentadienyl-thallium³⁷⁾ werden in 100 ml Tetrahydrofuran 5 h unter Rückfluß miteinander umgesetzt. Während der von Gasentwicklung begleiteten Reaktion scheiden sich gelbe Zersetzungsprodukte am Reaktionsgefäß ab. Anschließend wird die braune Suspension i. Wasserstrahlvak. vollständig eingedampft, der Rückstand mehrmals mit insgesamt 100 ml Petrolether (40–60°C) extrahiert und der Extrakt durch Filtration über 2 × 10 cm Kieselgel³²⁾ gereinigt. Das gelbe Eluat wird i. Wasserstrahlvak. bis zur Ölkonsistenz eingeengt. Den gelben Rückstand kristallisiert man aus möglichst wenig n-Pentan bei –78°C. Gelbe Spieße oder Brocken vom Schmp. 48°C; nach Hochvak.-Sublimation bei 45°C schmilzt **11** bei 49–49.5°C (Lit.²³⁾: Schmp. 47.5–48°C). Ausb. (nach Sublimation) 530 mg (17%).

C₁₀H₉FeI (311.9) Ber. C 38.51 H 2.91 Fe 17.90 Gef. C 38.26 H 2.75 Fe 17.85
Molmasse 312 (osmometr. in CHCl₃), 312 (MS, bezogen auf ⁵⁶Fe)

³⁷⁾ *Chemische Werke Hüls AG* (Erf. *H. Meister*), D.B.P. 942989 (9. Mai 1956) [Chem. Abstr. **52**, 16249 (1958)].