

Donor/Akzeptor-substituierte aromatische Systeme, I<sup>1)</sup>

## Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenylcyclopropenyl)eisen<sup>2)</sup>

Rudolf Gompper<sup>\*)</sup>, Ekkehard Bartmann<sup>\*)</sup> und Heinrich Nöth<sup>\*\*)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität München,

Karlstr. 23, D-8000 München 2<sup>\*)</sup>, und

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,

Meiserstr. 1, D-8000 München 2<sup>\*\*)</sup>

Eingegangen am 15. März 1978

Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenylcyclopropenyl)eisen (**13**), dessen Bindungsverhältnisse durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert wurden, entsteht aus Triphenylcyclopropenylium-tetrafluoroborat oder -bromid und Natrium-dicarbonyl(cyclopentadienyl)ferrat. Mit Brom, Iod, Tetrafluoroborsäure, Trifluoressigsäure und Triethyloxonium-tetrafluoroborat entstehen aus **13** Triphenylcyclopropenylium-Salze (**12**), mit Halogenwasserstoffsäuren 1,2-Diphenylinden (**23**), mit Säurechloriden in Gegenwart von Aluminiumchlorid 3-Acyl-1,2-diphenylindene (**25**) und mit Quecksilberchlorid Hexaphenylbicyclopropen **14**. Die UV-Bestrahlung von **13** ergibt einen (Oxocyclobutenyl)eisen-Komplex (**9e**) neben Triphenylcyclobutenon (**28**). Offensichtlich weist **13** keine Cyclopropenyl-Anion-Eigenschaften auf.

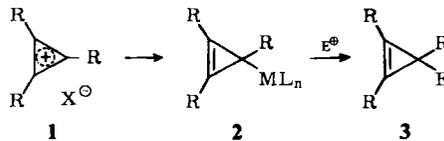
Donor/Acceptor Substituted Aromatic Systems, I<sup>1)</sup>

## Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenylcyclopropenyl)iron<sup>2)</sup>

Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenylcyclopropenyl)iron (**13**), the structure of which has been determined by X-ray crystallography, is formed from triphenylcyclopropenylium tetrafluoroborate or bromide and sodium dicarbonyl(cyclopentadienyl)ferrate. With bromine, iodine, tetrafluoroboric acid, trifluoroacetic acid, and triethyloxonium tetrafluoroborate **13** gives triphenylcyclopropenylium salts (**12**), with hydrogen halides 1,2-diphenylindene (**23**), with acyl chlorides in the presence of aluminium chloride 3-acyl-1,2-diphenylindenes (**25**), and with mercuric chloride hexaphenylbicyclopropene **14**. Irradiation of **13** leads to the (oxocyclobutenyl)iron complex **9e** and triphenylcyclobutenone (**28**). Obviously, **13** does not display any properties of a cyclopropenyl anion.

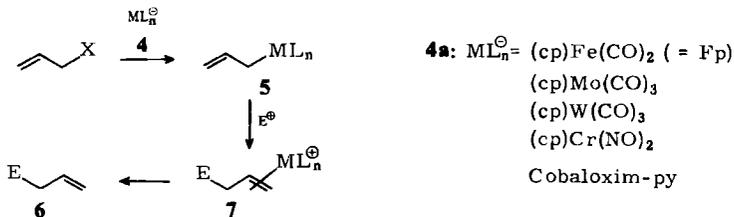
Die Eigenschaften aromatischer und antiaromatischer Systeme werden, wie sowohl durch unsere Untersuchungen<sup>1)</sup> als auch die anderer Arbeitsgruppen gezeigt worden ist (vgl. z. B. Lit.<sup>3)</sup>), durch Donor/Akzeptor-Gruppen (Do/A kombiniert oder Do bzw. A allein) stark beeinflusst. Ein herausragendes Beispiel für den stabilisierenden Einfluß von Donor/Akzeptor-Resten auf eine antiaromatische Verbindung ist 2,4-Bis(diethylamino)-1,3-cyclobutadien-1,3-dicarbon säure-diethylester<sup>1a)</sup>. Im Falle eines anderen antiaromatischen  $4\pi$ -Elektronensystems, des Cyclopropenyl-Anions, reicht der Einfluß der bis jetzt geprüften Substituenten nicht aus, um die Isolierung von Alkalimetallsalzen dieses Systems zu ermöglichen<sup>4-7)</sup>. Wie im Falle des Cyclobutadiens<sup>8,9)</sup>

sollte es aber möglich sein, ein Cyclopropenyl-Anion dadurch zu stabilisieren, daß man nicht ein Alkali- oder Erdalkalimetall-Ion als Gegenion verwendet, sondern ein Übergangsmetallatom in einer niedrigen Oxidationsstufe. Dieser Komplex sollte nämlich, falls das Metall mit geeigneten Liganden verbunden ist, in der vollständig kovalenten Form **2** vorliegen, bei der sich am Dreiring wegen des stärker elektronegativen Charakters des Übergangsmetalls im Vergleich zu Alkali- oder Erdalkalimetallen nur noch ein kleiner Ladungsüberschuß befindet. Solche  $\sigma$ -Cyclopropenyl-Komplexe sollten im Prinzip einfach durch Reaktion von Cyclopropenylium-Salzen **1** mit Übergangsmetallkomplex-Anionen, deren Chemie ebenfalls gut erforscht ist<sup>10,11</sup>), zu erhalten sein:



Mit Elektrophilen könnten diese Komplexe zu den Produkten **3** reagieren; sie würden also „maskierte“ Cyclopropenyl-Anionen darstellen. Das gesamte Reaktionsschema bedeutete letztlich eine Umpolung der Reaktivität der Cyclopropenylium-Kationen.

Als Muster für dieses Reaktionsschema sind nach den Arbeiten von *Rosenblum* und anderen die Reaktionen von gewissen Allylmetallkomplexen anzusehen<sup>12-15</sup>). Bei der Umsetzung von Allylhalogeniden und -tosylaten mit einigen Komplexanionen **4** entstehen  $\sigma$ -Allylkomplexe **5**, die mit den verschiedensten Elektrophilen unter Bildung von kationischen  $\pi$ -Allyl-Metallkomplexen **7** reagieren. Diese können oft als solche isoliert werden; mit Basen bzw. Nucleophilen können sie auf mehrere Arten weiterreagieren.



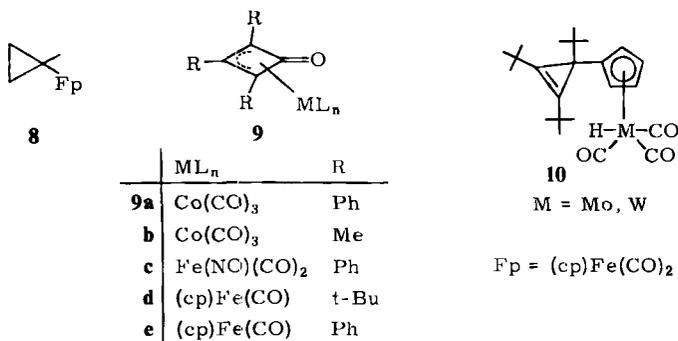
Einige Nucleophile (vor allem I<sup>⊖</sup>) vermögen das Übergangsmetall vom Olefin abzulösen, wobei die mit dem Elektrophil substituierten Allylverbindungen **6** zurückbleiben.

Von den verschiedenen, für diese Reaktionsfolge möglichen Komplexresten ML<sub>n</sub><sup>⊖</sup> empfiehlt *Rosenblum* den des Dicarbonyl(cyclopentadienyl)ferrats (**4a**) aus vielerlei Erwägungen<sup>15</sup>). Der Rest **4a** wird im folgenden nach dem Vorschlag *Rosenblums* mit Fp abgekürzt (Na-**4a** = NaFp).

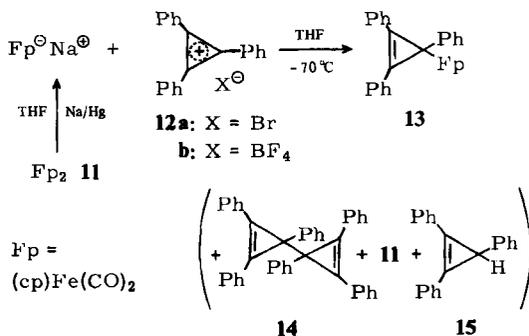
### Synthese von Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenylcyclopropenyl)eisen (**13**)

$\sigma$ -Cyclopropenyl-Metallkomplexe **2** waren bislang nicht bekannt, obgleich Cyclopropyl-Metallkomplexe, z. B. **8**, relativ leicht herstellbar sind<sup>16</sup>). Versuche zur Umsetzung von alkyl- oder phenylsubstituierten Cyclopropenylium-Kationen mit Komplexanionen wie **4a** sind in der Literatur überraschend dürftig beschrieben; es wird angegeben, daß diese Versuche nicht zu Metallkomplexen des Dreirings führten<sup>10,17</sup>). Genauer beschrieben sind nur Reaktionen mit dem Tetracarbonylcobaltat-Anion und dem Tricarbonylnitrosylferrat-Anion, die aber unter Ringerweiterung zu Oxocyclobutenyl-Komplexen **9a-d** führen<sup>18-20</sup>). Definierte Komplexe liefert auch noch das Tri-*tert*-butylcyclopropenylium-Kation; mit **4a** entsteht wieder ein Oxocyclobutenyl-

Komplex **9**, während bei der Umsetzung mit Tricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdat bzw. -wolframat das Kation den cp-Liganden unter Bildung der Hydridkomplexe **10** angreift<sup>17)</sup>.



Wir haben nun gefunden, daß bei der Reaktion der Triphenylcyclopropenylm-Salze **12** mit NaFp in Tetrahydrofuran tatsächlich der gewünschte Komplex **13** entsteht, und zwar in einer fast quantitativen Rohausbeute. Voraussetzung ist jedoch, daß die Reaktion unterhalb  $-70^{\circ}\text{C}$  durchgeführt und ein Überschuß von NaFp verwendet wird (um Säurespuren zu beseitigen). Als Nebenprodukt kann man die Dimerisierungsprodukte Fp<sub>2</sub> (**11**) und Hexaphenylbicyclopropen **14** nachweisen (wenn **12a** eingesetzt wird, gelegentlich auch noch Triphenylcyclopropen **15**).



Die Dimeren **11** und **14** entstehen zum größten Teil erst beim Aufarbeiten; wahrscheinlich katalysieren Säurespuren die Zersetzung von **13**; so treten sie auch bei säulenchromatographischen Reinigungsversuchen an Kieselgel vermehrt auf. Zu Hauptprodukten werden **11** und **14** aber, wenn man die oben genannten Reaktionsbedingungen nicht einhält.

Die Verbindung **13** ist eine kristalline, intensiv gelbe Substanz, die in Alkanen, Ether und CCl<sub>4</sub> nur sehr wenig, in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Chloroform, Methylenechlorid, Tetrahydrofuran und Schwefelkohlenstoff dagegen sehr gut löslich ist. Sie ist sehr luft-, licht- und wärmeempfindlich, vor allem in Lösung. Unterhalb von  $-20^{\circ}\text{C}$ , unter Licht- und Sauerstoffausschluß, ist sie in kristallinem Zustand jedoch unbegrenzt haltbar.

Die spektroskopischen Daten des Cyclopropenyleisens **13** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Im Massenspektrum erkennt man nur die Fragmente Ferrocen (typisch für Fp-Komplexe) und Hexaphenylbenzol.

Tab. 1. Spektroskopische Daten von **13**

IR (CS <sub>2</sub> ) cm <sup>-1</sup>	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 20°C) δ
3075, 3050 (CH)	4.65 (s, 5H)
1985, 1922 (CO)	7.0–7.6 (m, 11H)
1779 [KBr] (Cyclopropyl-C=C)	7.7–8.0 (m, 4H)
1412, 830 (cp)	

Die Lage der Carbonylbanden und der Schwingungen des Cyclopentadienyl-Rests im IR-Spektrum sowie die Lage des Signals der Cyclopentadienyl-Protonen im NMR-Spektrum entsprechen den Erwartungen; sie decken sich im wesentlichen mit den Werten der einfachen Alkyl-Fp-Derivate<sup>21)</sup>. Für die Konstitution **13** spricht auch, daß die Phenylprotonen-Signale im NMR-Spektrum in zwei klar abgegrenzte Gruppen aufgespalten sind: Die 4 zur Doppelbindung *ortho*-ständigen Protonen erscheinen bei tieferem Feld als die restlichen 11 Protonen. Diese Signalanordnung ist sehr ähnlich derjenigen, die man beim (Triphenylcyclopropenyl)methylether findet.

Unerwartet ist lediglich im IR-Spektrum die sehr geringe Intensität der Cyclopropenringsschwingung (bei 1779 cm<sup>-1</sup>), die noch dazu nur im Preßlingspektrum, nicht aber in dem der Lösung zu beobachten ist.

Die Spektren allein beweisen die Konstitution **13** allerdings noch nicht.

Alle Zweifel an der Richtigkeit der Konstitution **13**, die im übrigen auch noch durch die Reaktionen des Komplexes bestätigt wird, konnten durch eine Röntgenstrukturanalyse beseitigt werden (s. u.).

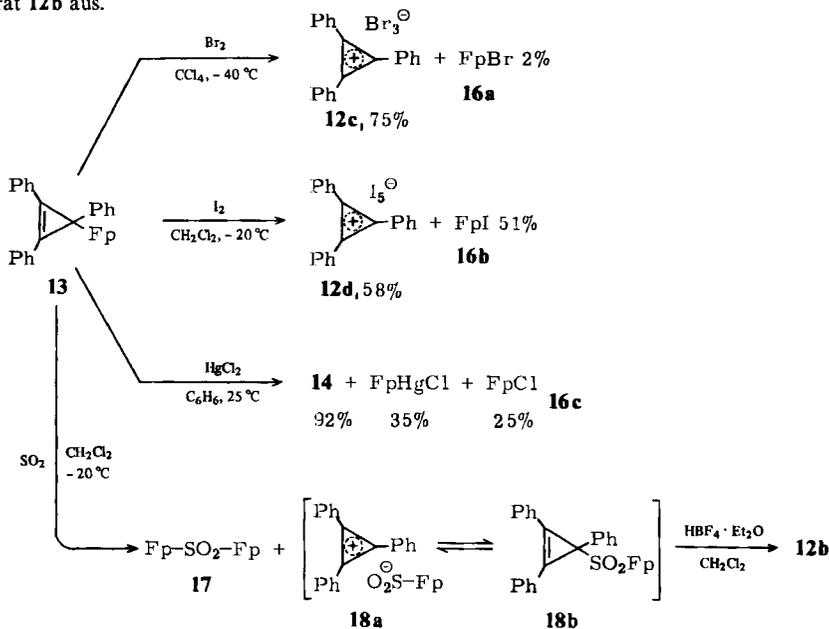
### Reaktionen von **13** mit Halogenen und Quecksilberchlorid

Nach dem Vorbild zahlreicher Reaktionen von Alkyl- und Allyl-Fp-Derivaten und verwandten Verbindungen<sup>13, 14, 22–27)</sup> wurde der Komplex **13** zunächst mit Brom, Iod, Schwefeldioxid und Quecksilberchlorid umgesetzt: Die Halogene führen zur Bildung der Cyclopropenylum-Salze **12c, d** und der Fp-Halogenide **16**. **16a** konnte nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden; wahrscheinlich erfolgt unter den Reaktionsbedingungen eine Weiteroxidation von **16a**.

Quecksilber(II)-chlorid, das bei einem äquimolaren Ansatz zum größten Teil zurück-erhalten wird, bewirkt die – wahrscheinlich radikalisch verlaufende – Dimerisierung des Dreirings. Als Nebenprodukte findet man FpHgCl<sup>28)</sup>, FpCl und etwas elementares Quecksilber.

Bei der Umsetzung von **13** mit Schwefeldioxid erhält man neben einer geringen Menge der Verbindung **17**<sup>29)</sup> ein goldbraunes, nach kurzer Zeit erstarrendes Öl, dessen IR-Spektrum (KBr) auf die Cyclopropenylum-salz-Struktur **18a** hinweist: Neben den typischen Banden des Cyclopropenylum-Systems weist es zwei sehr starke C=O-Banden bei 2080 und 2000 cm<sup>-1</sup> sowie intensive breite S–O-Banden bei ca. 1200 und 1080 cm<sup>-1</sup> auf, die auf das Anion FpSO<sub>2</sub><sup>-</sup> deuten. Wegen des Fehlens der für **12** typischen Signale im NMR-Spektrum von **18** und wegen der leichten Löslichkeit in schwach polaren Solventien (Toluol oder Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1) muß man annehmen, daß in Lösung die ionische Struktur **18a** im Gleichgewicht mit **18b** vorliegt. Es gelang nicht, die

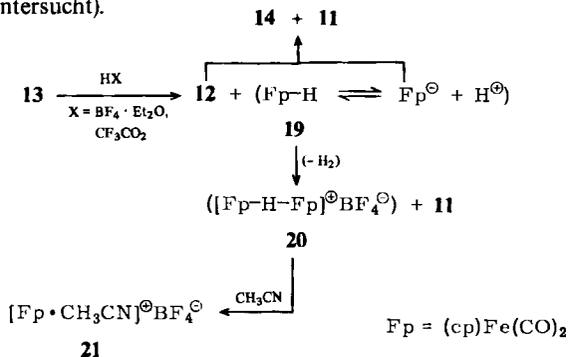
Verbindung rein zu erhalten und genauer zu charakterisieren, wohl wegen der Instabilität des Anions  $\text{FpSO}_2^-$ . Bei Zugabe von Tetrafluoroborsäure zu **18** fällt das schwerlösliche Tetrafluoroborat **12b** aus.



### Reaktion mit Säuren

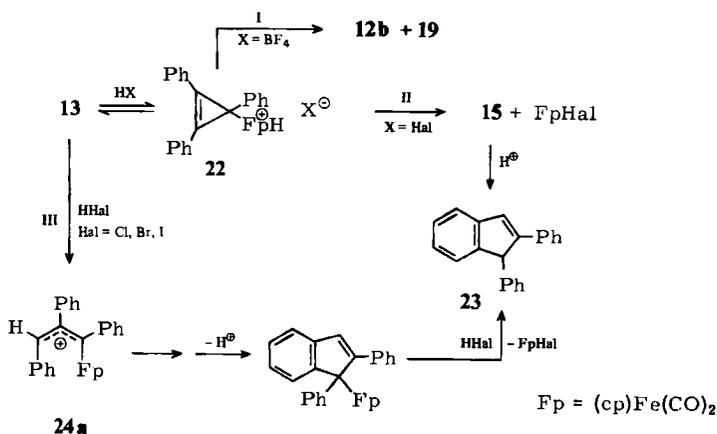
Mit Tetrafluoroborsäure (Ether-Addukt) wird aus **13** das Salz **12b** gebildet. Das wahrscheinlich daneben entstandene Hydrid **19** des Dicarbyl(cyclopentadienyl)eisens kann nicht direkt nachgewiesen werden, da es sich unter Wasserstoffabspaltung zersetzt. Statt dessen findet man das Dimere **11** und einen reaktiven, kationischen Fp-Komplex, möglicherweise **20**<sup>30)</sup>, der mit Acetonitril den stabilen kationischen Komplex **21** ergibt. Ferner entsteht noch etwas Bicyclopropen **14**.

Mit Trifluoressigsäure erhält man ebenfalls **12** (die Nebenprodukte bei dieser Reaktion wurden nicht untersucht).



Filtriert man das Salz **12b** nicht sofort ab, sondern dampft die Suspension ein, so löst es sich wieder auf, wobei nur die beiden Dimeren **11** und **14** gebildet werden, vermutlich durch einen Radikalprozeß aus **12** und **4a**, das mit dem Hydrid **19** in Spuren im Gleichgewicht vorliegt. Diese Dimerisierungsreaktion scheint bereits durch geringste Säuremengen (also z. B. auch durch die Gefäßwände) katalysiert zu werden, so daß der Komplex **13** sich in Lösung (auch bei tieferer Temperatur) langsam unter Bildung von **11** und **14** zersetzt.

Mit Halogenwasserstoffsäuren wird eine ganz andere Reaktion von **13** beobachtet: Es entsteht 1,2-Diphenylinden (**23**) (Daten s. Tab. 2). Diese Reaktion gleicht der von Breslow beschriebenen Umlagerung von Triphenylcyclopropen (**15**) in **23**<sup>31</sup>). Man könnte also annehmen, daß bei der Protonierung von **13** mit Halogenwasserstoffsäuren **15** als Zwischenstufe auftritt, was dann die gewünschte Umpolung darstellen würde.



Das verschiedenartige Verhalten der verwendeten Säuren könnte man folgendermaßen deuten: Es würde zunächst in jedem Fall das Metall protoniert (Bildung von **22**); diese Reaktion ist im Prinzip bei anderen Komplexen bekannt<sup>11, 32</sup>). Mit einem schlecht koordinierenden (harten) Anion käme es dann zu einer Bindungsspaltung zwischen Fe und Dreiring (Weg I). In Anwesenheit eines Anions, das eine große Affinität zum Eisen hat, würde dagegen das Proton zum Kohlenstoff wandern (Weg II); es entstünde **15**, das dann durch weitere Säure zum Inden **23** umgelagert würde.

Dagegen spricht aber, daß bei allen Protonierungsversuchen niemals **15** gefunden wurde, auch dann nicht, wenn mit einem Unterschub an Säure gearbeitet wurde. Sollte die Reaktion über **15** ablaufen, so müßte **15** gegen Säure empfindlicher sein als der Komplex **13**, und das ist doch kaum anzunehmen.

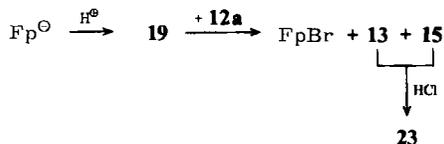
Wahrscheinlicher ist, daß ein Gleichgewicht zwischen **13** und **22** existiert. Wenn das Anion gut mit Fp koordiniert und damit der Weg I weniger attraktiv wird, dann kommt es auf dem Weg III zur Protonierung an der Doppelbindung des 3-Rings, gefolgt von der Ringöffnung zum stabilisierten Allyl-Kation **24a**. Die Folgereaktionen zu **23** entsprechen dann dem Vorbild der Cyclopropen-Inden-Umlagerung<sup>31</sup>).

Die Ringöffnung **13** → **24a** hat ihr Vorbild in der des 1-Dimethylamino-2,3-diphenylcyclopropens<sup>33</sup>). Donorsubstituierte Cyclopropene scheinen demnach mit Elektrophilen besonders leicht den Ring zu Allyl-Kationen zu öffnen.

Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang auch, daß Cyclopropyl-Fp von Elektrophilen ( $H^+$ , TCNE,  $SO_2$ ) unter Ringöffnung angegriffen wird<sup>14</sup>).

Wie oben erwähnt, tritt bei der Herstellung von **13** das Cyclopropen **15** dann auf, wenn das Cyclopropenylilium-Salz **12a** eingesetzt wird.

Der Bildungsmechanismus dürfte nach dem Gesagten folgender sein: Durch Säurespuren im Cyclopropenylilium-Salz wird ein Teil von **4a** zum Hydrid **19** protoniert; dieses kann dann teilweise mit Bromid-Ionen (formal) Hydrid-Ionen freisetzen, die **12a** zu **15** reduzieren.

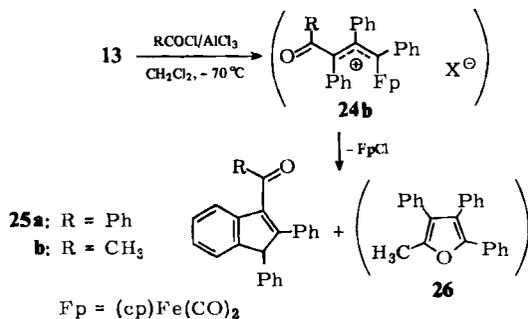


Dieser Mechanismus konnte dadurch gestützt werden, daß Na-**4a** durch Zugabe von Trifluoressigsäure vollständig in **19** übergeführt wurde; bei der nachfolgenden Umsetzung mit **12a** entstanden neben FpBr das Cyclopropen **15** und der Komplex **13** etwa im Verhältnis 1:1. Beide Verbindungen wurden spektroskopisch eindeutig identifiziert (**15**: NMR:  $\delta = 3.23$  (s, 1H), 7.1–7.9 (m, 15H); IR: C=C 1829  $cm^{-1}$ ). Das Gemisch wurde mit Chlorwasserstoff umgesetzt; es entstand neben FpCl nur **23**.

### Reaktionen mit Alkylierungs- und Acylierungsmitteln

Die üblichen Alkylierungsreagenzien reagieren mit **13** entweder überhaupt nicht (z. B. Methyljodid) oder nur aufgrund der in ihnen enthaltenen Säurespuren (z. B. Fluorsulfonsäure-methylester, Triethyloxonium-tetrafluorborat). Beim Versuch der Umsetzung mit Fluorsulfonsäure-methylester ist **13** nach 2 Tagen bei Raumtemperatur vollständig verschwunden; man isoliert die beiden Dimeren **11** und **14** sowie eine kleine Menge von Cyclopropenylilium-Salz.

Mit Triethyloxonium-tetrafluorborat (Reaktionsdauer 2 Wochen bei  $-20^{\circ}C$ ) fällt dagegen **12b** als Hauptprodukt aus; im Filtrat findet man hauptsächlich wieder **11** neben wenig **14** und **13**. Das Alkylierungsmittel zersetzt sich vermutlich unter den angegebenen Bedingungen langsam unter Bildung von  $HF_4$ , das dann nach dem oben diskutierten Schema mit **13** reagiert.

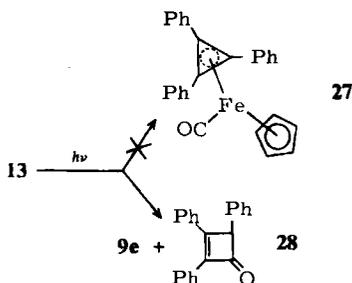


Dagegen setzt sich **13** mit den Komplexen aus Acylchloriden und Aluminiumchlorid um. Hier entstehen wieder Inden-Derivate, und zwar die bislang unbekanntenen 3-Acyl-1,2-diphenylindene **25**.

Die isomeren 1-Acyl-1,2-diphenylindene wurden nicht gefunden. Dies ist im Einklang mit dem Allopolarisierungsprinzip<sup>34)</sup>: In den aus der Ringöffnung von **13** hervorgehenden 1-Fp-3-acyl-allyl-Kationen **24b** (Angriff des Acyl-Kations auf **13** analog zu dem des Protons; s. o.) bewirkt die hohe positive Ladungsdichte an C-1 den Ringschluß zu **25**. Interessanterweise kann man bei der Umsetzung von **13** mit Acetylchlorid/Aluminiumchlorid neben **25b** geringe Mengen von 2-Methyl-3,4,5-triphenylfuran (**26**) nachweisen (Ringschluß von **24b** über das O-Atom).

### Thermolyse und Photolyse

In Analogie zum Verhalten von Allyl-Fp<sup>12)</sup> konnte man bei der UV-Belichtung von **13** die Bildung des Komplexes **27** erwarten. Statt dessen wurde jedoch ein Gemisch aus dem Oxocyclobuten-Komplex **9e** und Triphenylcyclobutenon (**28**) erhalten.



**9e** konnte nicht rein isoliert, jedoch spektroskopisch (durch Vergleich mit dem bekannten Komplex **9d**<sup>17)</sup>) eindeutig identifiziert werden.

Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung geht **9e** fast vollständig in **28** über. **28** konnte ebenfalls nicht analysenrein, d. h. frei von eisenhaltigen Verunreinigungen, gewonnen werden.

Bei der thermischen Zersetzung (bei Raumtemperatur nach 3 Wochen im festen Zustand, nach 6 Tagen in Lösung oder nach 10 Minuten in siedendem Benzol) geht **13** zum größten Teil in dunkle, eisenhaltige, in allen üblichen Solventien kaum lösliche Produkte über; als einzige identifizierbare Substanz findet man **28**. Der Zusatz von Triphenylphosphin ändert nichts an diesem Bild.

Die beobachteten Reaktionen von **13** entsprechen also keineswegs einer Umpolung nach dem eingangs erwähnten Schema. Trotzdem muß man aus einigen von ihnen sowie aus der Tatsache, daß **13** wesentlich weniger stabil ist als gewöhnliche Alkyl-Fp-Derivate, den Schluß ziehen, daß der Fp-Rest die Ladungsdichte im Dreiring im Vergleich zu alkyl- oder arylsubstituierten Cyclopropenen erhöht. Deutlicher wird dies beim Diphenylcyclopropenyl-Fp, dessen Herstellung uns kürzlich gelang und das mit Elektrophilen nach einem ganz anderen Schema reagiert als **13**<sup>35)</sup>.

### Röntgenstrukturanalyse von **13**

(unter Mitarbeit von H. Fußstetter)

Ein Einkristall (0.5 × 0.2 × 0.2 mm) von **13** wurde unter N<sub>2</sub> in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Präzessionsaufnahmen führten zu den Dimensionen der rhombischen Elementarzelle und die systematischen Auslöschungen zur Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61). Diffraktometerdaten (Siemens

AED-Diffraktometer, Mo-K $\alpha$ -Strahlung) lieferten die Zellparameter  $a = 1669.7(1)$  pm,  $b = 1726.4(6)$  pm,  $c = 1500.6(5)$  pm,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 4.3256 \cdot 10^9$  pm $^3$ ,  $d_{\text{min}}$  = 1.02,  $Z = 8$ .

Die Intensitätsmessung mit der  $\omega$ -Scan-Technik und Fünf-Punkte-Methode führte zu 2195 gemessenen Reflexen, von denen 475 systematisch abwesend waren, so daß 1720 unabhängige Reflexe zur Strukturermittlung zur Verfügung standen. Obwohl sich der Kristall während der Messung dunkel färbte, blieb die Intensität der Referenzreflexe während der Datensammlung praktisch konstant.

Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet ( $\mu = 0.47$  cm $^{-1}$ ). Mit dem Direktmethodenprogramm des Programmpaketes SHELX 76 führten die drei besten Lösungen zur Lokalisierung der Atome Fe, der C-Atome des C $_3$ -Dreirings, der Cyclopentadienylgruppe und weiterer drei Kohlenstoffatome. Über Differenz-Fourier-Synthese wurden nach zwei weiteren Cyclen alle Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme von C(7) aufgefunden. Die Verfeinerung ohne die Carbonylgruppe CO(7) führte zur Konvergenz bei  $R = 0.34$ . Durch Differenz-Fourier-Rechnung wurde nun auch C(7) erkannt. Nach anisotroper Block-Verfeinerung sank der  $R$ -Wert auf 0.12. In der Differenz-Fourier-Synthese ließen sich 7 H-Atome lokalisieren. Die restlichen Lagen der H-Atome wurden mit dem SHELX Programm erzeugt. Die weitere Block-Verfeinerung mit fixierten Abständen und Winkeln für den C $_5$ H $_5$ -Ring und die drei Phenylgruppen konvergierte bei  $R = 0.103$  ( $R_w = 0.113$ ), eine anisotrope Block-Verfeinerung für alle Nichtwasserstoffatome bei isotroper Verfeinerung der Wasserstoffatome ergab  $R = 0.097$  ( $R_w = 0.104$ ). Die abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine relevanten Restelektronendichten.

Tab. 2. Atomkoordinaten und thermische Parameter von 13. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert durch  $\exp. [-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{23}b^*c^*kl + 2U_{13}a^*c^*hl)]$

	x/A	y/B	z/C	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe	.2813(11)	.1129(11)	.2139(11)	.064(2)	.060(2)	.033(11)	-.005(11)	-.006(11)	.006(11)
C(6)	.2977(9)	.1758(9)	.1229(10)	.067(10)	.034(11)	.042(10)	-.019(8)	-.026(8)	.018(7)
O(6)	.3119(8)	.2184(7)	.0672(7)	.147(11)	.058(9)	.043(7)	.019(6)	-.008(7)	.009(7)
C(7)	.1851(13)	.1504(10)	.2360(11)	.094(15)	.046(12)	.061(11)	-.014(8)	-.015(10)	.025(10)
O(7)	.1252(9)	.1784(9)	.2493(8)	.106(11)	.156(14)	.043(7)	-.041(8)	-.008(7)	.053(10)
C(1)	.3034(10)	.0602(14)	.3393(10)	.066(12)	.094(18)	.033(10)	.025(10)	-.006(9)	-.009(11)
C(2)	.3259(13)	.1376(13)	.3403(12)	.107(16)	.077(16)	.036(12)	-.015(10)	-.026(11)	-.000(12)
C(3)	.3873(13)	.1536(12)	.2811(12)	.088(15)	.077(16)	.055(12)	.013(11)	-.020(11)	.007(12)
C(4)	.4011(9)	.0822(11)	.2377(9)	.054(11)	.068(15)	.030(9)	.015(8)	.017(8)	-.007(9)
C(5)	.3509(11)	.0231(14)	.2681(10)	.089(14)	.069(17)	.024(10)	.002(9)	-.021(9)	.035(12)
C(10)	.1579(9)	-.0123(8)	.1636(8)	.064(11)	.068(11)	.014(8)	.007(7)	.004(6)	-.001(8)
C(20)	.2340(8)	.0264(8)	.1331(8)	.050(11)	.044(10)	.031(8)	-.009(6)	-.003(7)	.001(7)
C(30)	.1494(8)	.0353(8)	.0979(9)	.057(11)	.051(11)	.025(9)	-.016(7)	.001(7)	.001(7)
C(11)	.1240(9)	-.0630(9)	.2327(9)	.046(12)	.049(11)	.040(10)	-.006(7)	.003(7)	-.004(8)
C(12)	.0412(11)	-.0678(9)	.2413(9)	.066(14)	.057(11)	.037(9)	.002(7)	.001(8)	.002(9)
C(13)	.0097(14)	-.1187(11)	.3071(12)	.071(16)	.087(15)	.061(13)	.009(10)	.017(10)	.012(11)
C(14)	.0562(13)	-.1584(11)	.3630(10)	.104(19)	.063(14)	.027(10)	-.001(8)	.005(9)	-.013(11)
C(15)	.1408(13)	-.1543(10)	.3529(9)	.088(16)	.082(13)	.012(9)	-.008(8)	-.009(8)	.003(10)
C(16)	.1739(10)	-.1058(8)	.2894(10)	.069(13)	.048(11)	.036(10)	-.001(7)	-.012(8)	.007(9)
C(21)	.2922(7)	-.0205(9)	.0786(8)	.052(10)	.037(12)	.035(8)	-.010(6)	-.010(7)	.008(7)
C(22)	.2873(9)	-.0993(11)	.0774(9)	.060(11)	.051(14)	.040(9)	.002(7)	.006(8)	.008(8)
C(23)	.3385(10)	-.1477(9)	.0273(10)	.097(13)	.045(13)	.057(10)	-.011(8)	.035(9)	-.013(9)
C(24)	.3951(10)	-.1148(12)	-.0275(9)	.087(12)	.046(14)	.037(9)	-.008(8)	.006(8)	-.014(10)
C(25)	.4009(12)	-.0365(14)	-.0292(9)	.080(14)	.096(19)	.019(9)	.016(8)	.030(8)	.005(12)
C(26)	.3501(9)	.0128(9)	.0235(8)	.065(11)	.056(12)	.033(9)	-.002(7)	.018(7)	-.021(8)
C(31)	.1022(10)	.0827(8)	.0369(9)	.047(13)	.057(10)	.046(9)	-.010(7)	-.023(7)	.004(7)
C(32)	.1438(11)	.1229(9)	-.0308(10)	.065(14)	.078(12)	.037(9)	-.009(8)	-.004(8)	-.030(10)
C(33)	.1013(14)	.1690(11)	.0879(9)	.105(18)	.064(14)	.016(8)	.003(7)	-.018(8)	.020(11)
C(34)	.0207(14)	.1787(11)	-.0773(13)	.093(18)	.095(16)	.049(13)	-.021(10)	-.041(11)	.045(12)
C(35)	-.0205(16)	.1401(15)	-.0102(13)	.072(18)	.153(22)	.039(13)	.012(11)	-.010(11)	.008(15)
C(36)	.0190(10)	.0913(9)	.0446(9)	.059(14)	.071(12)	.028(9)	.002(7)	.002(7)	.013(8)

Die Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten (ohne H-Atome) und die thermischen Parameter, Tab. 3 eine Auswahl von Bindungsabständen und Bindungswinkeln. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur.

Tab. 3. Ausgewählte Atomabstände (in pm) und ausgewählte Bindungswinkel (in Grad) für 13

Fe - C(6)	176.3(15)	C(7) - Fe - C(6)	93.6(7)
Fe - C(7)	176.4(21)	C(1) - Fe - C(6)	157.2(7)
Fe - C(1)	212.6(17)	C(1) - Fe - C(7)	98.4(7)
Fe - C(2)	208.6(19)	C(2) - Fe - C(6)	121.5(8)
Fe - C(3)	215.7(21)	C(2) - Fe - C(7)	94.4(8)
Fe - C(4)	210.1(16)	C(4) - Fe - C(6)	98.0(7)
Fe - C(5)	210.3(21)	C(5) - Fe - C(7)	134.4(7)
Fe - C(20)	207.6(13)	C(20) - Fe - C(6)	93.0(6)
C(6) - O(6)	113.8(19)	Fe - C(6) - O(6)	175.9(14)
C(7) - O(7)	112.9(25)	Fe - C(7) - O(7)	176.1(16)
C(1) - C(2)	138.8(32)	C(5) - C(1) - C(2)	106.3(16)
C(1) - C(5)	147.7(25)	C(3) - C(2) - C(1)	112.7(18)
C(2) - C(3)	138.5(28)	C(4) - C(3) - C(2)	104.0(18)
C(3) - C(4)	141.5(27)	C(5) - C(4) - C(3)	112.8(15)
C(4) - C(5)	139.7(27)	C(1) - C(5) - C(4)	104.1(18)
C(20) - C(30)	151.6(19)	C(10) - C(20) - Fe	117.6(9)
C(20) - C(10)	150.7(20)	C(30) - C(20) - C(10)	50.6(8)
C(10) - C(20)	129.2(19)	C(30) - C(10) - C(20)	65.1(10)
C(11) - C(10)	147.0(19)	C(21) - C(20) - Fe	117.2(9)
C(21) - C(20)	150.6(19)	C(20) - C(10) - C(11)	143.5(13)
C(31) - C(30)	145.9(20)	C(20) - C(30) - C(31)	141.1(13)
		C(11) - C(10) - C(30)	151.0(15)

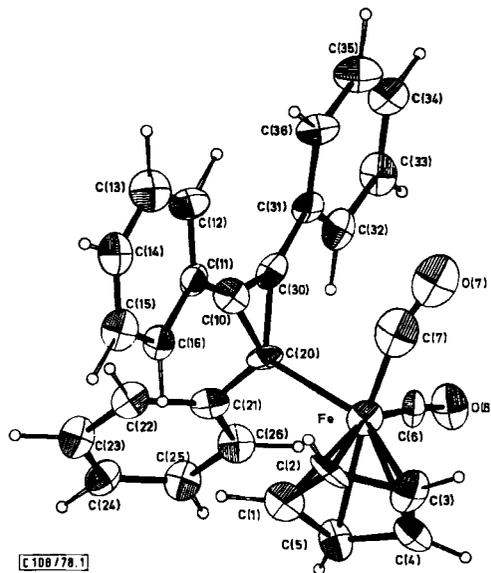


Abb. 1. Molekülstruktur von 13, ORTEP-Plot

Aus dieser geht eindeutig hervor, daß die C<sub>3</sub>-Gruppierung nicht allylisch, sondern als  $\sigma$ -Cyclopropenylring an das Eisen gebunden ist. Bindungswinkel und Bindungslängen dieses Dreiringes in 13 unterscheiden sich praktisch nicht von den Strukturdaten des Cyclopropens (C-C-Abstände: 151.5, 130.0 pm)<sup>36</sup>.

Demnach liegt eine Fe–C(20)- $\sigma$ -Bindung vor. Die Atome Fe und C(21) nehmen Positionen 205 und 129 pm über bzw. unter der C<sub>3</sub>-Dreiringebene ein, während die Atome C(11) und C(31) 9.8 bzw. 15 pm von dieser Ebene abweichen. Die Flächennormalen der an die olefinischen C-Atome gebundenen Phenylringe belegen mit Torsionswinkeln von 9.7 und 18.0° (C<sub>3</sub>/C(11)–(16); C<sub>3</sub>/C(31)–(36)) eine Tendenz zur koplanaren Einstellung dieser drei Ringe. Erwartungsgemäß ist der Phenylring C(21)–(26) mit 69° stark gegen den Cyclopropenring verdrillt.

Die Unterschiede in den C–C-Bindungslängen der Phenylringe (sie liegen zwischen 135 und 144 pm) und des Cp-Rings (139–147 pm) sind sicher insignifikant, da sich der R-Wert bei fixierter Ringgeometrie nicht wesentlich von dem der freien Verfeinerung unterscheidet. Dafür spricht auch, daß die Abweichung der Atome von den besten Ebenen durch Phenyl- und Cp-Ringe mit maximal 2 pm klein sind. Das Fe-Atom steht praktisch zentrisch 174 pm unter der Cp-Ebene, und damit entspricht der CpFe(CO)<sub>2</sub>-Rest des Moleküls dem anderer Derivate vom Typ CpFe(CO)<sub>2</sub>X<sup>37)</sup>.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Modell 125 und 157 der Firma Perkin-Elmer. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60. – Massenspektren: AEI MS 902.

Alle Versuche wurden unter Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden<sup>38)</sup> absolutiert und unter Stickstoff destilliert.

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 0.05–0.2 mm (Merck) eingesetzt. Es wurde zuvor entweder mehrere Stunden i. Hochvak. auf 150°C erhitzt oder zumindest mit stickstoffgesättigtem Hexan gewaschen. Bei Substanzmengen bis ca. 2 g (über 2 g) wurden Säulen mit einer Füllhöhe von ca. 35 cm (45 cm) und einem Durchmesser von ca. 1.5 cm (2 cm) benutzt. Für jede Fraktion wurden 30–40 ml (70–80 ml) Laufmittel verwendet.

Fp<sub>2</sub> (11) wurde von der Fa. Pressure Chemicals (Pittsburg) bezogen.

1. Umsetzung von **12b** mit **4a** bei Raumtemperatur: 1.77 g (5.00 mmol) Fp<sub>2</sub>, gelöst in 15 ml THF, wurden ca. 3 h mit 17.5 g 2proz. Na-Amalgam (ca. 50proz. Überschuß an Na, bezogen auf Fp<sub>2</sub>) in einem Schlenkkolben gerührt. Die Mischung wurde dann vom Quecksilber dekantiert, indem man sie über ein knieförmig gebogenes Glasrohr langsam in einen zweiten Schlenkkolben fließen ließ, in dem sich eine gerührte Suspension von 3.54 g (10 mmol) **12b**<sup>39)</sup> in 10 ml THF befand. **12b** löste sich dabei auf, die Farbe schlug von gelbbraun nach braun um. Das Solvens wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand für die SC in Toluol aufgenommen.

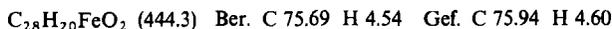
1. Fraktion: 1,1',2,2',3,3'-Hexaphenyl-1,1'-bi(2-cyclopropen) (**14**). Nach Entfernen des Toluols verblieben 1.92 g (72%) gelbliche Kristalle. Farblose Kristalle aus Benzol/Hexan, Schmp. 222 bis 225°C (Erweichung unter teilweiser Zers., nach Wiedererstarren neuer Schmp. 430°C) (Lit.<sup>40)</sup> 225–226°C); die Substanz ist laut IR-Spektrum (KBr, 1820 cm<sup>-1</sup>) und MS (*m/e* = 534, M<sup>+</sup>) identisch mit der in Lit.<sup>40)</sup> beschrieben.

2. Fraktion (Laufmittel Benzol): Tetracarbonylbis(cyclopentadienyl)eisen (**11**). 1.49 g (84%) dunkle, braunviolette Kristalle; Schmp. 192°C (Lit.<sup>41)</sup> 192°C), Misch.-Schmp. 192°C.

2. Dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenyl-2-cyclopropen-1-yl)eisen (**13**)

a) Entsprechend Versuch 1) wurde eine Lösung von **4a** (aus 7.50 g (21.2 mmol) Fp<sub>2</sub>) in 75 ml THF zu einer auf –70°C gekühlten Suspension von 14.0 g (39.5 mmol) **12b** in 50 ml THF gegeben, die Mischung auf 0°C erwärmt, das Solvens i. Hochvak. entfernt, der Rückstand in 40 ml Toluol

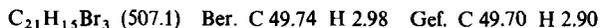
aufgenommen und die Lösung schnell durch eine G3-Fritte abgeseugt. Die beim langsamen Einengen des Filtrats i. Hochvak. bei  $-10$  bis  $0^\circ\text{C}$  auf ca.  $5-10$  ml abgeschiedenen Kristalle wurden durch eine Fritte abgeseugt, mit Toluol/Ether, dann mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Aus der Mutterlauge konnte weiteres Material gewonnen werden. (Aus den vereinigten Mutterlaugen erhielt man nach SC wie bei 1) etwas **11** und **14**). Gesamtausb.  $12.1$  g ( $69\%$ ), goldgelbe Kristalle, die sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzen.



Das so gewonnene Produkt enthielt manchmal noch geringe Mengen von **14**, die aber bei den meisten Reaktionen nicht störten. Zur Gewinnung von Kristallen für die Röntgenstrukturanalyse wurde **13** in Toluol gelöst und die Lösung i. Hochvak. soweit eingeeengt, bis gerade ein Niederschlag anfang auszufallen. Dieser wurde abfiltriert und verworfen. Zu 3 Teilen des Filtrats wurde 1 Teil Hexan gegeben und das Gemisch 2 d bei  $-20^\circ\text{C}$  gehalten. Die gebildeten goldgelben Kristalle wurden abgeseugt, wie oben gewaschen und getrocknet.

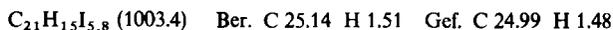
b) Aus **4a** (aus  $1.85$  g ( $5.2$  mmol)  $\text{Fp}_2$  in  $20$  ml THF) und  $3.5$  g ( $10.1$  mmol) **12a** in  $10$  ml THF analog a). Ausb.  $2.7$  g ( $61\%$ ). Die vereinigten Mutterlaugen wurden einer SC (Laufmittel Toluol) unterworfen, das Eluat wurde eingedampft, der Rückstand mit  $25$  ml Ether extrahiert, der Extrakt auf  $5$  ml eingeeengt und auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt. Ausb.  $0.11$  g ( $4\%$ ), farblose Kristalle von *1,2,3-Triphenyl-1-cyclopropen* (**15**), Schmp.  $112^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>4)</sup>  $112-113^\circ\text{C}$ ). Die Substanz ist laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und MS identisch mit der in Lit.<sup>4)</sup> beschriebenen.

3. *Triphenylcyclopropenylium-tribromid* (**12c**): Zu einer Lösung von  $0.45$  g ( $1.00$  mmol) **13** in  $18$  ml Tetrachlormethan wurden bei  $-40^\circ\text{C}$   $0.32$  g ( $2.00$  mmol) Brom in  $2$  ml Tetrachlormethan getropft. Bei Raumtemp. wurde  $15$  min gerührt, dann der hellorange Niederschlag abgeseugt. Ausb.  $0.38$  g ( $75\%$ ), Schmp.  $238-240^\circ\text{C}$ .

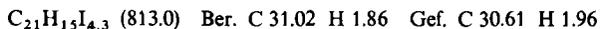


Im Filtrat kann *Dicarbonyl*( $\eta^3$ -*cyclopentadienyl*)*eisen-bromid* (**16a**)<sup>42)</sup> IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden (Ausb.  $<2\%$ ).

4. *Triphenylcyclopropenylium-pentaidid* (**12d**): Die Lösung von  $0.51$  g ( $2.00$  mmol) Iod in  $15$  ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan ( $2:1$ ) wurde bei  $-70^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von  $0.45$  g ( $1.00$  mmol) **13** in  $5$  ml Methylchlorid getropft. Das Gemisch wurde unter Rühren (insgesamt  $8$  h) auf Raumtemp. gebracht und dann der tiefviolette Niederschlag abgeseugt. Ausb.  $0.52$  g ( $58\%$ ). Das zunächst erhaltene tiefviolette Produkt (Schmp.  $138-140^\circ\text{C}$ , Zers.) hat die Zusammensetzung  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_3^+\text{I}_{5,8}^-$ .



Beim Umkristallisieren (Acetonitril/Dichlormethan/Ether) verlor das Salz Iod, es war dann violettbraun (Schmp.  $110-112^\circ\text{C}$ , Zers.) und hatte die Zusammensetzung  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_3^+\text{I}_{4,3}^-$ :



Das Filtrat des Reaktionsansatzes wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand zur SC in Toluol gelöst. Die 1. Fraktion wurde verworfen, die 2. (Laufmittel Benzol) lieferte  $0.16$  g ( $51\%$ ) schwarze Kristalle von *Dicarbonyl*( $\eta^5$ -*cyclopentadienyl*)*eisen-iodid* (**16b**), Schmp.  $117-120^\circ\text{C}$  (aus Chloroform/Hexan) (Lit.<sup>41)</sup>  $119-120^\circ\text{C}$ ). Nach IR und  $^1\text{H-NMR}$  war die Substanz mit der in Lit.<sup>41)</sup> beschriebenen identisch.

5. *Reaktion von 13 mit Quecksilber(II)-chlorid*:  $1.15$  g ( $2.6$  mmol) **13** wurden mit  $0.70$  g ( $2.6$  mmol)  $\text{HgCl}_2$  in  $15$  ml Benzol  $15$  h bei Raumtemp. gerührt. Nach Absaugen unlöslicher Anteile wurde das Filtrat i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Ether digeriert und filtriert. a) Der Rückstand wurde mit Acetonitril digeriert und der neue Rückstand aus Benzol/Hexan umkristallisiert.

0.64 g (92%) **14**. Das Filtrat wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. 0.37 g (35%) hellgelbe Kristalle von *Dicarbonyl(chlormercuri)(cyclopentadienyl)eisen*. Die Substanz ist nach IR und  $^1\text{H-NMR}$  mit der in Lit.<sup>28)</sup> beschriebenen identisch. b) Das Filtrat wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand zur SC in Toluol gelöst. Die ersten beiden Fraktionen (2. Laufmittel Chloroform/Diisopropylether 1:1) wurden verworfen. Die 3. Fraktion (Laufmittel Methylenechlorid/Ether 1:1) wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Methylenechlorid/Hexan umkristallisiert. 0.14 g (25%) rote Kristalle von *Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen-chlorid* (**16c**), Zers. oberhalb 85°C (Lit.<sup>43)</sup> Zers. oberhalb 87°C). Die Substanz ist nach IR und  $^1\text{H-NMR}$  mit der in Lit.<sup>43)</sup> identisch.

6. *Reaktion von 13 mit Schwefeldioxid*: In eine auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 0.76 g (1.70 mmol) **13** in 15 ml Methylenechlorid wurde solange Schwefeldioxid eingeleitet, bis das Volumen um ca. 5 ml zugenommen hatte. Man entfernte dann das Kühlbad, beließ aber einen Trockeneisrückflußkühler auf dem Reaktionskolben. Nach 12 h wurde dieser entfernt, die Lösung durch eine Fritte von geringen Mengen eines gelblichen Niederschlags befreit und dann i. Vak. eingedampft. Das zurückgebliebene Öl wurde mit 15 ml Ether extrahiert, diese Lösung i. Vak. auf ca. 5 ml eingengt und dann 10 ml Pentan zugegeben. Nach 1 Woche bei  $-20^\circ\text{C}$  waren rote Kristalle von  $\mu$ -Schwefeldioxid-bis[*dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen*] (**17**)<sup>29)</sup> entstanden. Ausb. 0.10 g (14%); Zers. bei 140–145°C (Lit.<sup>29)</sup> Zers. bei 142°C). Die Substanz ist nach dem IR-Spektrum identisch mit der in Lit.<sup>29)</sup> beschriebenen. Bei der Extraktion blieb ein goldbraunes Öl zurück, das i. Hochvak. nach kurzer Zeit erstarrte; Reinigungsversuche durch Umkristallisieren oder SC führen zur Zers. Nach Auflösen in 10 ml Methylenechlorid/Ether (1:1) und Zugabe von 0.25 ml (0.20 g, 1.85 mmol)  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  fiel ein farbloser Niederschlag von **12b** (0.26 g, 0.735 mmol, 43%) aus.

#### 7. *Reaktion von 13 mit Tetrafluoroborsäure*

a) Eine Lösung von 0.30 ml (0.36 g, 2.22 mmol)  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in 5 ml Methylenechlorid wurde bei  $-40^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 2 mmol **13** in 10 ml Methylenechlorid/Ether (1:1) getropft. Nach Erwärmen des Gemisches auf Raumtemp. wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt. Ausb. 0.57 g (80%) *Triphenylcyclopropenylium-tetrafluoroborat* (**12b**). Das Filtrat wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Chloroform ausgeschüttelt, das zurückgebliebene rote, sehr hygroskopische Öl (IR: 2035, 2000  $\text{cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 5.24$ , s) in 5 ml Methylenechlorid aufgenommen, 1 ml Acetonitril zugegeben und 1 h bei Raumtemp. gerührt; dann wurden langsam 10 ml Ether zugetropt, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Ausb. 0.17 g (28%) (*Acetonitril*)-*dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen-tetrafluoroborat* (**21**), Zers. oberhalb 100–120°C. Die Substanz ist nach IR- (KBr, 2075, 2030  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [ $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$  2:1,  $\delta = 2.33$  (s, 3H), 5.40 (s, 5H)] identisch mit der in Lit.<sup>44)</sup> beschriebenen.

Der Chloroformextrakt wurde i. Vak. eingedampft und der SC unterworfen. 1. Fraktion (Laufmittel Toluol): 60 mg (11%) **14**. 2. Fraktion (Laufmittel Benzol): 0.15 g (42%) **11**.

b) Ansatz wie bei a);  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  wurde bei Raumtemp. zugetropt und die Mischung anschließend i. Vak. eingedampft. Der zunächst ausgefallene Niederschlag ging in ein rotes Öl über, das 16 h stehengelassen und dann der SC unterworfen wurde. 1. Fraktion: 0.44 g (82%) **14**. 2. Fraktion: 0.26 g (73%) **11**.

8. *Reaktion von 13 mit Trifluoressigsäure*: Zu 0.50 g (1.13 mmol) **13**, gelöst in 10 ml Methylenechlorid/Ether (1:1), wurden bei  $\sim 70^\circ\text{C}$  0.2 ml (0.31 g, 2.72 mmol) Trifluoressigsäure in 2 ml Methylenechlorid getropft. Oberhalb von  $0^\circ\text{C}$  bildete sich ein farbloser Niederschlag von *Triphenylcyclopropenylium-trifluoressigsäure*. Ausb. 0.27 g (63%), Schmp.  $245^\circ\text{C}$  (aus Acetonitril/Ether).

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}_2$  (380.4) Ber. C 72.63 H 3.97 Gef. C 72.06 H 4.32

### 9. Reaktionen von **13** mit Halogenwasserstoffsäuren

a) In eine auf  $-70^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von 0.44 g (1.00 mmol) **13** in 15 ml Toluol wurde 30 min Chlorwasserstoff in starkem Strom eingeleitet. Nach Erwärmen der Mischung auf Raumtemp. wurde die nun rote Lösung i. Hochvak. eingedampft. Ausb. 0.19 g (71%) *1,2-Diphenylinden* (**23**), Schmp.  $175-176^{\circ}\text{C}$  (aus Ethanol) (Lit.<sup>45</sup>)  $177-178^{\circ}\text{C}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.92$  (s; 1 H), 7.1 (mc; 15 H). Die Mutterlauge wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert; 0.15 g (71%) **16c**.

b) Zu einer Lösung von 0.44 g (1 mmol) **13** und 0.26 g (3 mmol) LiBr in 5 ml THF wurde bei  $-70^{\circ}\text{C}$  0.1 ml (0.12 g, 0.75 mmol)  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in 2 ml Methylenchlorid getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und Eindampfen i. Vak. erfolgte SC.

1. Fraktion (Laufmittel Toluol): Nach IR und NMR hauptsächlich **23** neben wenig **13**.
2. Fraktion (Laufmittel Methylenchlorid): Verworfen.
3. Fraktion (Laufmittel Chloroform/Diisopropylether 1:1): **16a**.

c) Zu einer Lösung von 0.44 g (1 mmol) **13** und 1.03 g (2.8 mmol) Tetrabutylammoniumiodid in 8 ml Methylenchlorid wurden bei Raumtemp. unter Rühren 0.2 ml (0.24 g, 1.5 mmol)  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in 2 ml Methylenchlorid getropft. Nach 1 h wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand der SC unterworfen (Laufmittel Toluol). 1. Fraktion: 0.25 g (93%) **23**. 2. Fraktion: 0.29 g (95%) **16b**.

10. Umsetzung von **12a** mit Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenhydrid (**19**): Zu einer Lösung von **4a** (aus 0.71 g, 2 mmol,  $\text{Fp}_2$ ) in 15 ml THF und 10 ml Ether wurden bei  $-70^{\circ}\text{C}$  0.25 ml (0.39 g, 3.4 mmol) Trifluoressigsäure in 5 ml Ether getropft. Man ließ die Mischung kurz auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmen und dann zu einer auf  $-70^{\circ}\text{C}$  gekühlten Suspension von 1.4 g (4.00 mmol) **12a** in 10 ml THF/Ether (1:1) fließen. Das Gemisch wurde auf Raumtemp. gebracht, i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen und die Lösung filtriert. Das Filtrat enthielt nach  $^1\text{H-NMR}$  **15** und **13** im Verhältnis 1:1 sowie **16a**. SC ergab:

1. Fraktion (Laufmittel Toluol): Nach  $^1\text{H-NMR}$  **15** und **13** im Verhältnis 3:1 (Zers. von **13** auf der Säule) sowie **14**.
2. Fraktion (Laufmittel Methylenchlorid): Verworfen.
3. Fraktion (Laufmittel Chloroform/Diisopropylether 1:1): **16a**.

Die 1. Fraktion wurde eingedampft, der Rückstand in 10 ml Ether aufgenommen und in die Lösung 30 min Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach Verjagen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wurde der Rückstand in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen: im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren die Signale von **15** und **13** verschwunden, dafür die von **23** nachweisbar (neben wenig **16c**).

### 11. Reaktionen von **13** mit Alkylierungsmitteln

a) Zu 0.68 g (1.53 mmol) **13** in 10 ml Methylenchlorid wurden 0.15 ml (0.21 g, 1.85 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester in 10 ml Methylenchlorid gegeben. Nach 2 d (Raumtemp.) wurde die geringe Menge des ausgefallenen, fast farblosen Niederschlags abgesaugt, mit Methylenchlorid gewaschen und im Hochvak. getrocknet: IR-Spektrum (KBr) analog dem von **12a**. Die Mutterlauge wurde eingedampft. Nach SC wie bei 1) wurden **11** und **14** erhalten.

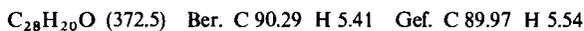
b) 1.45 g (3.3 mmol) **13** und 0.63 g (3.3 mmol) Triethyloxonium-tetrafluorborat wurden in 10 bzw. 5 ml Methylenchlorid gelöst, die beiden Lösungen bei  $-20^{\circ}\text{C}$  zusammengegeben und die Mischung 2 Wochen bei dieser Temp. gehalten. Danach hatten sich 0.52 g (45%) **12b** abgeschieden. In der Mutterlauge ließ sich weiteres **12b** sowie **11**, **13** und **14** nachweisen.

12. *3-Benzoyl-1,2-diphenylinden* (**25a**): 0.38 g (2.7 mmol) Benzoylchlorid in 10 ml Methylenchlorid wurden bei  $0^{\circ}\text{C}$  zu 0.63 g (4.7 mmol)  $\text{AlCl}_3$  in 5 ml Methylenchlorid getropft. Man kühlte auf

– 70°C, gab dann 1.16 g (2.6 mmol) **13** in 10 ml Methylenchlorid zu und ließ bei Raumtemp. 24 h rühren. Unter Kühlung gab man danach 25 ml 1 N HCl zu, schüttelte die wäßrige Phase mit 3mal 10 ml Methylenchlorid aus, trocknete mit MgSO<sub>4</sub>, dampfte i. Vak. zur Trockene ein und unterwarf den Rückstand der SC.

1. Fraktion (Laufmittel Benzol): Verworfen.

2. Fraktion (Laufmittel Chloroform): Orangefarbener Feststoff, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan/Benzol/Ligroin farblose Kristalle von **25a**; Ausb. 0.24 g (25%), Schmp. 168°C. – IR (KBr): 1642 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.04 (s; 1H), 7.8 (m; 19H).



3. Fraktion (Chloroform/Diisopropylether 1:1): Verworfen.

4. Fraktion (Methylenchlorid/Ether 1:1): 0.26 g (47%) **16c**.

13. *3-Acetyl-1,2-diphenylinden* (**25b**): Mit 0.22 g (2.7 mmol) Acetylchlorid analog Versuch 12). Aufarbeitung: Zum Reaktionsgemisch wurden 1.85 g (5.00 mmol) Tetrabutylammoniumiodid gegeben, es wurde weitere 24 h bei Raumtemp. gerührt, dann i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand der SC unterworfen.

1. Fraktion (Laufmittel Toluol): Neben nicht identifizierbaren Substanzen war eine geringe Menge an *2-Methyl-3,4,5-triphenylfuran* (**26**) nachweisbar [<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.38 (s, 3H); MS: *m/e* = 310; IR: nur Aromatenschwingungen].

2. Fraktion (Laufmittel Benzol): **16b**.

3. Fraktion (Laufmittel Methylenchlorid) und 4. Fraktion (Laufmittel Chloroform): Verworfen.

5. (Chloroform/Diisopropylether 1:1) und 6. Fraktion (Methylenchlorid/Ether 1:1) enthielten **25b**. – IR (KBr): 1685 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.17 (s; 3H), 4.98 (s; 1H), 7.1–7.6 (m; 14H). Es gelang nicht, **25b** frei von Verunreinigungen zu erhalten.

14. *Photolyse von 13*: Eine Lösung von 1.05 g (2.35 mmol) **13** in 500 ml Ether wurde 16 h bei –40°C unter Argon belichtet (Gränzelreaktor 400 mit Hg-Niederdrucklampe, 254 nm). Die danach sehr dunkle Lösung wurde i. Vak. eingedampft. Im graubraunen Rückstand sind **9e** und *Triphenylcyclobutenon* (**28**) mittels IR und <sup>1</sup>H-NMR nachweisbar: IR (KBr): 1970, 1710 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 4.75 (s) (vgl. **9d**<sup>17)</sup>: IR: 1978, 1708 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.88 (s)). Eine Auftrennung durch Umkristallisieren gelang nicht. SC: 1. (Laufmittel Toluol), 2. (Laufmittel Benzol) und 3. Fraktion (Laufmittel Chloroform) wurden verworfen. 4. Fraktion (Laufmittel Chloroform/Diisopropylether 1:1) **28**; auch durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Cyclohexan oder aus Methanol konnten keine analysenreine Kristalle von **28** gewonnen werden: Schmp. 103–108°C (Lit.<sup>46)</sup> 112°C). – IR (KBr): 1758 cm<sup>-1</sup> (C=O). – MS: *m/e* = 296 (M<sup>+</sup>).

## Literatur

- <sup>1)</sup> Frühere Arbeiten zu diesem Thema: <sup>1a)</sup> R. Gompper und G. Seybold, *Angew. Chem.* **80**, 804 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 824 (1968); R. Gompper, S. Mensch und G. Seybold, *Angew. Chem.* **87**, 711 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 704 (1975); R. Gompper, J. Kroner, G. Seybold und H.-U. Wagner, *Tetrahedron* **32**, 619 (1976). – <sup>1b)</sup> R. Gompper und R. Weiß, *Angew. Chem.* **80**, 277 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 296 (1968). – <sup>1c)</sup> R. Gompper, E. Kutter und H. Kast, *Angew. Chem.* **79**, 147 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 171 (1967). – <sup>1d)</sup> G. Seybold, U. Jersak und R. Gompper, *Angew. Chem.* **85**, 918 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 847 (1973). – <sup>1e)</sup> R. Gompper und W.-R. Ulrich, *Angew. Chem.* **88**, 298 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 299 (1976). – <sup>1f)</sup> R. Gompper, *Angew. Chem.* **81**, 348 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 312 (1969).

- <sup>2)</sup> Auszugsweise vorgetragen am 24. 8. 1977 auf dem "Third International Symposium on Novel Aromatic Compounds" in San Francisco, Cal., USA.
- <sup>3)</sup> K. Hafner und F. Schmidt, *Angew. Chem.* **85**, 450 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 418 (1973).
- <sup>4)</sup> R. Breslow und P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2729 (1963).
- <sup>5)</sup> R. Breslow, J. Brown und J. J. Gajewski, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4383 (1967).
- <sup>6)</sup> R. Breslow, *Angew. Chem.* **80**, 573 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 565 (1968).
- <sup>7)</sup> R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **6**, 393 (1973).
- <sup>8)</sup> R. Criegee und G. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.* **623**, 1 (1959).
- <sup>9)</sup> G. F. Emerson, L. Watts und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 131 (1965).
- <sup>10)</sup> R. B. King, *Acc. Chem. Res.* **3**, 417 (1970).
- <sup>11)</sup> J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* **86**, 1 (1975).
- <sup>12)</sup> M. L. H. Green und P. L. I. Nagy, *J. Chem. Soc.* 1963, 189.
- <sup>13)</sup> M. Rosenblum, *Acc. Chem. Res.* **7**, 122 (1974).
- <sup>14)</sup> A. Cutler, D. Ehntholt, P. Lennon, K. Nicholas, D. F. Marten, M. Madhavarao, S. Raghun, A. Rosan und M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3149 (1975).
- <sup>15)</sup> A. Cutler, D. Ehntholt, W. P. Giering, P. Lennon, S. Raghun, A. Rosan, M. Rosenblum, J. Tancrede und D. Wells, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3495 (1976).
- <sup>16)</sup> A. Cutler, R. W. Fish, W. P. Giering und M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4354 (1972).
- <sup>17)</sup> M. L. H. Green und R. P. Hughes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 862.
- <sup>18)</sup> C. E. Coffey, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 118 (1962).
- <sup>19)</sup> R. B. King und A. Efraty, *J. Organomet. Chem.* **24**, 241 (1970).
- <sup>20)</sup> J. Potenza, R. Johnson, D. Mastropaolo und A. Efraty, *J. Organomet. Chem.* **64**, C 13 (1974).
- <sup>21)</sup> A. Davison, J. A. McCleverty und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1133.
- <sup>22)</sup> M. D. Johnson, *Acc. Chem. Res.* **11**, 57 (1978).
- <sup>23)</sup> P. L. Bock, D. J. Boschetto, J. R. Rasmussen, J. P. Demers und G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2814 (1974).
- <sup>24)</sup> A. N. Nesmeyanov, Y. A. Chaporsky, I. V. Polovnyanyuk und L. G. Makarova, *J. Organomet. Chem.* **7**, 329 (1967).
- <sup>25)</sup> L. J. Dizikes und A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5295 (1977).
- <sup>26)</sup> J. P. Bibler und A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4862 (1966).
- <sup>27)</sup> A. Wojcicki, *Acc. Chem. Res.* **4**, 344 (1971).
- <sup>28)</sup> M. J. Mays und J. D. Robb, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 329.
- <sup>29)</sup> M. R. Churchill, B. G. de Boer, K. L. Kalra, P. Reich-Rohrwig und A. Wojcicki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 981.
- <sup>30)</sup> D. A. Symon und T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 953.
- <sup>31)</sup> R. Breslow in *Molecular Rearrangements (P. de Mayo, Herausgeber)*, Part 1, S. 257, Interscience Publishers, New York, London 1963.
- <sup>32)</sup> D. F. Shriver, *Acc. Chem. Res.* **3**, 231 (1970).
- <sup>33)</sup> R. Weiß und H. P. Kempcke (H. P. Kempcke, Dissertation, Univ. München 1977).
- <sup>34)</sup> R. Gompper und H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **88**, 389 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 321 (1976).
- <sup>35)</sup> R. Gompper und E. Bartmann, *Angew. Chem.* **90**, 490 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 456 (1978).
- <sup>36)</sup> P. H. Kasai, R. J. Myers, D. F. Eggers und K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* **30**, 512 (1959).
- <sup>37)</sup> <sup>37a)</sup> J. R. Miller und F. S. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 291. — <sup>37b)</sup> G. E. Coates, M. L. H. Green und K. Wade, *Organometallic Compounds*, Vol. 2, 3. Ed., S. 90, Methuen, London 1968.
- <sup>38)</sup> <sup>38a)</sup> W. Bunge in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. I/2, S. 765, Thieme, Stuttgart 1959. — <sup>38b)</sup> A. Weissberger und E. S. Proskauer in *Organic Solvents*, 2. Aufl., Interscience Publishers, New York 1955.
- <sup>39)</sup> R. Breslow und H. W. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2367 (1961).
- <sup>40)</sup> R. Breslow und P. Gal, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4747 (1959).
- <sup>41)</sup> B. F. Hallam, O. S. Mills und P. L. Pauson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 313 (1955).
- <sup>42)</sup> B. F. Hallam und P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3030.
- <sup>43)</sup> T. S. Piper, F. A. Cotton und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 165 (1955).
- <sup>44)</sup> E. O. Fischer und E. Moser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **342**, 156 (1966).
- <sup>45)</sup> A. Orechhoff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **47**, 89 (1914).
- <sup>46)</sup> K. Nagarajam, M. C. Caserio und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 449 (1964).