

Synthese und Reaktivität von Dienylmetall-Verbindungen, XXIX¹⁾Protonierung von $C_5H_5FeC_6H_7$ zu Cyclohexadien und Folgereaktionen

Norbert Kuhn*, Hans Schumann, Manfred Winter und Edgar Zauder

Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg,
Lotharstr. 1, D-4100 Duisburg 1

Eingegangen am 1. Juli 1987

$C_5H_5FeC_6H_7$ (**1**) wird durch HBf_4-Et_2O in den Tetrafluoroborato-Komplex $C_5H_5Fe(C_6H_8)FBf_3$ (**2**) übergeführt, in dem die Koordination des BF_4 -Liganden in Lösung durch ^{19}F -DNMR-Messungen nachgewiesen wird. In **2** lassen sich die Liganden BF_4^- und C_6H_8 schrittweise durch die Dimethylchalkogenide EMe_2 ($E = S, Se, Te; Me = CH_3$) austauschen. Die Eliminierung von unzersetztem C_6H_8 zeigt die prinzipielle Eignung dieser Reaktion zur Darstellung von 1,3-Cyclohexadienen. Das isolierbare Kation $[C_5H_5Fe(SMe_2)_3]^+$ (**5a**) dient als Ausgangsprodukt zur Synthese carbonylfreier (Cyclopentadienyl)eisen-Komplexe.

Synthesis and Reactivity of Dienylmetal Compounds, XXIX¹⁾. – Protonation of $C_5H_5FeC_6H_7$ to Cyclohexadiene and Consequent Reactions

$C_5H_5FeC_6H_7$ (**1**) reacts with HBf_4-Et_2O to give the tetrafluoroborato complex $C_5H_5Fe(C_6H_8)FBf_3$ (**2**). The BF_4 coordination in solution is demonstrated by ^{19}F -DNMR experiments. The ligands BF_4^- and C_6H_8 in **2** are substituted stepwise by the dimethyl chalcogen compounds EMe_2 ($E = S, Se, Te; Me = CH_3$). The elimination of undecomposed C_6H_8 demonstrates the ability of this reaction for the synthesis of 1,3-cyclohexadienes. The isolable cation $[C_5H_5Fe(SMe_2)_3]^+$ (**5a**) serves as a useful tool for the preparation of carbonyl free (cyclopentadienyl)iron compounds.

Die Synthese carbonylfreier (Cyclopentadienyl)eisen-Komplexe mit Halbsandwich-Struktur ist nur in Ausnahmefällen durch vollständige CO-Substitution in $C_5H_5Fe(CO)_2X$ bzw. $[C_5H_5Fe(CO)_3]X$ möglich²⁾. Während zur Darstellung entsprechender Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen mit dem Kation $[C_5Me_5Fe(MeCN)_3]^+$ eine gut zugängliche isolierbare Ausgangsverbindung zur Verfügung steht³⁾, kann die hierzu analoge Cyclopentadienyl-Verbindung nur intermediär erzeugt werden⁴⁾. Im durch Protonierung von Nickelocen⁵⁾ zugänglichen Kation $[C_5H_5Ni(C_5H_6)]^+$ läßt sich der Cyclopentadien-Ligand leicht gegen andere Neutral-Liganden austauschen⁶⁾. Die direkte Übertragung dieser Reaktionsfolge auf die eisenorganische Chemie scheitert an der bevorzugt am Koordinationszentrum erfolgenden Protonierung des Ferrocens⁷⁾. Wegen der gegenüber der symmetrischen C_5H_5 -Gruppe höheren Reaktivität des Cyclohexadienyl-Liganden⁸⁾ ist beim Cyclohexadienyl-Komplex $C_5H_5FeC_6H_7$ (**1**) eine Protonierung am Koordinationszentrum weniger wahrscheinlich. Die Umsetzung von **1** mit Säuren ist auch als Modellreaktion für die Übertragung der ausgehend von Arenchromtricarbonylen erfolgende Synthese von 1,3-Cyclohexadienen auf die Areneisen-Chemie⁹⁾ von Interesse^{10,11)}.

Protonierung von $C_5H_5FeC_6H_7$ (**1**)

Komplex **1**, der durch Umsetzung des Kations $[C_5H_5Fe(C_6H_6)]^+$ mit $NaBH_4$ leicht zugänglich ist¹²⁾, wird von Brønstedt-Säuren in organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur rasch unter Spaltung der C_6H_7-Fe -Bindung zersetzt. Als einziges Produkt mit Sechsring-Struktur haben wir hierbei 1,3-Cyclohexadien identifizieren können. Daneben fallen Ferrocen und anorganische Eisenverbindungen an. Das von Ferrocen deutlich abgesetzte Reak-

tionsverhalten von **1** ist möglicherweise auch auf die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse im C_6H_7Fe -Fragment in **1** zurückzuführen: gegenüber anderen (Cyclohexadienyl)metall-Komplexen ist im ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** die Lage des C-1-Signals stark zu hohem Feld verschoben¹³⁾. Die korrekte Interpretation des Spektrums haben wir durch ein Spin-Echo-Experiment sichergestellt (Abb. 1).

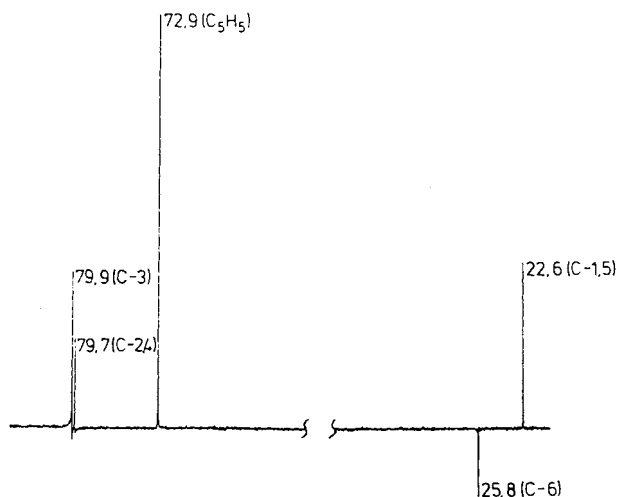


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum von $C_5H_5FeC_6H_7$ (**1**) in CD_2Cl_2 bei 303 K unter Verwendung des Pulsfolgeprogramms DEPT

Um Einblick in den Reaktionsablauf zu gewinnen, haben wir die Protolyse der Titelverbindung unter schonenden Bedingungen durchgeführt. Etherische Tetrafluoroborsäure reagiert mit **1** in CH_2Cl_2 bei $-50^\circ C$ quantitativ und selektiv zum 1,3-Cyclohexadien-Komplex **2**, der unter diesen Bedingungen in Lösung mehrere Stunden haltbar ist und durch

Ausfällen mit Ether bei -50°C als Dichlormethan-Addukt mit ca. 90% Ausbeute isoliert werden kann. Die hellrote Verbindung läßt sich unter Schutzgas bei Raumtemperatur mehrere Tage unzersetzt aufbewahren, zersetzt sich jedoch in Lösung ab ca. -20°C zu den zuvor erwähnten Produkten. Im Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_8)]^+$ weist das Koordinationszentrum formal 16 Valenzelektronen auf und ist somit unterkoordiniert. Trotz intensiver Bemühungen ist nach unserer Kenntnis die Stabilisierung koordinativ ungesättigter (Cyclopentadienyl)eisen-Komplexe bislang nicht gesichert¹⁴; die Koordinationslücke wird in Lösung durch das Gegenion oder durch Solvensmoleküle abgesättigt. Die Koordination von BF_4^- -Ionen ist vor allem in (Cyclopentadienyl)molybdän-Komplexen nachgewiesen worden¹⁵. Tatsächlich zeigt das ^{19}F -NMR-Spektrum von **2** in CD_2Cl_2 bei -100°C neben geringen Mengen des nicht koordinierten Anions das Signalmuster des Tetrafluoroborato-Liganden (Abb. 2). Für den bei Erhöhung der Temperatur eintretenden Austauschprozeß zwischen koordinierten und nicht-koordinierten Fluorsubstituenten errechnen sich die in Abb. 2 angegebenen Werte¹⁶. Wie Vergleichsmessungen zwischen der Lösung des zuvor isolierten Komplexes **2** und der durch Protonierung von **1** erhaltenen Lösung belegen, beteiligt sich der im letzteren Fall anwesende Diethylether nicht an diesem Vorgang. Die Verdrängung des BF_4^- -Liganden aus der Koordinationssphäre des Eisens durch ein Solvensmolekül beim Übergang aus der Lösung in den festen Zustand ließe sich mit der gegenüber dem Neutralkomplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_8)\text{FBF}_3$ erhöhten Gitterenergie des Ionenpaares begründen; jedoch ist auch eine Gitterstabilisierung durch nicht koordiniertes Solvens denkbar.

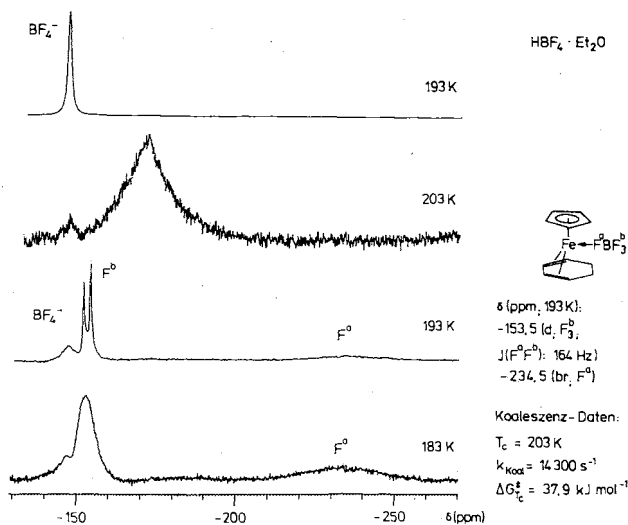


Abb. 2. ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_8)\text{FBF}_3$ (**2**) in CD_2Cl_2

Die chemische Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum der an das Metall koordinierten Kohlenstoffatome von 1,3-Cyclohexadien-Liganden ist in hohem Maße von der Beschaffenheit des metallischen Zentrums abhängig¹⁷⁻²⁰. Die in **2** gegenüber $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ ¹⁹ [^{13}C -NMR in CDCl_3 ; $\delta = 62.5$ (C-1), 85.4 (C-2), 23.9 (C-5)] beobachtete Tieffeldverschie-

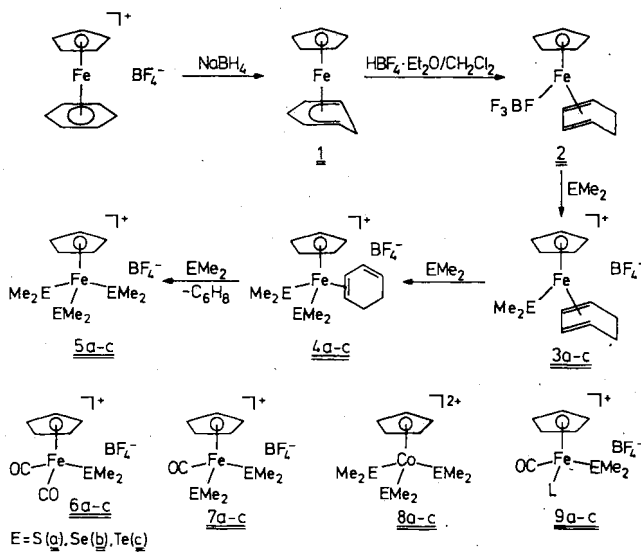
bung der Signale für C-1 und C-2 (Tab. 1) werten wir als Folge des Wechsels der Oxidationsstufe am Koordinationszentrum.

Die vorstehend besprochenen Ergebnisse zeigen, daß sich die zur Synthese von 1,3-Cyclohexadienen verwendete Protonierung von (Cyclohexadienyl)chromtricarbyl-Anionen¹⁰ tatsächlich auf die eisenorganische Chemie übertragen läßt. Über Versuche, die durch den Einsatz entsprechend modifizierter (Cyclopentadienyl)eisenaren-Kationen sowie von organischen Nucleophilen und Elektrophilen die Synthese substituierter 1,3-Cyclohexadiene zum Ziel haben, wollen wir an anderer Stelle berichten.

Ablösung des 1,3-Cyclohexadien-Liganden vom Koordinationszentrum

Die in der Einleitung aufgezeigte Zielsetzung erfordert die Spaltung der Dien-Eisen-Bindung in **2** unter Erhaltung sowohl der Dien- als auch der Cyclopentadienylmetall-Struktur. Hierzu werden zur Unterdrückung der Deprotonierung des koordinierten Dien-Liganden Neutralliganden geringer Brønstedt-Basizität benötigt, die sich zudem gegenüber dem freigesetzten Dien neutral verhalten müssen. Darüber hinaus sind zur Erhaltung eines brauchbaren Synthesepotentials der resultierenden Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeL}_3]^+$ in der komplexchemischen Synthese schwache Koordinationseigenschaften von L gegenüber dem Fragment $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$ erforderlich. Diese Anforderungen werden von Thioethern und den analogen Verbindungen des Selen und Tellurs erfüllt. Durch Zugabe von stöchiometrischen Mengen EMe_2 ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{Me} = \text{CH}_3$) zu einer Lösung von **2** in CH_2Cl_2 bei -50°C läßt sich zunächst die BF_4^- -Gruppe aus der Koordinationssphäre des Eisens verdrängen. Die hierbei gebildeten Komplexkationen **3**, Vertreter des vergleichsweise seltenen Typs $[(\text{dienyl})\text{Fe}(\text{dien})\text{L}]^+$ ^{20,21}, zersetzen sich in Lösung ab ca. -20°C und können nicht analysenrein isoliert werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 1) sind die Signale der Cyclopentadienyl-Gruppe wie die der Cyclohe-

Schema 1



xadien-Liganden gegenüber denen von **2** deutlich zu tiefem Feld verschoben entsprechend dem Übergang vom Neutralkomplex $C_5H_5Fe(C_6H_8)BF_3$ zur kationischen Spezies $[C_5H_5Fe(C_6H_8)EMe_2]^+$.

Bei weiterer Zugabe von EMe_2 zu Lösungen von **3** in CH_2Cl_2 bei $-50^\circ C$ erfolgt die Ablösung des 1,3-Cyclohexadien-Liganden vom Koordinationszentrum. Die zunächst erwartete Zwischenstufe **4** mit monofunktionaler Dien-Koordination konnten wir nicht beobachten. Vielmehr fanden wir in der nach Zugabe von einem Äquivalent EMe_2 zu **3** erhaltenen Lösung ca. 1:1-Gemische von **3** und den dienfreien Kationen **5**. Die kinetische Labilität von **4** überrascht angesichts der Stabilität des Kations $[C_5H_5Fe(C_6H_8)(CO)_2]^+$ ²¹⁾; die ausgeprägte Tendenz zur Symmetrisierung zu **3** und **5** ist möglicherweise eine Folge der sehr unterschiedlichen Ligand-Eigenschaften von C_6H_8 und EMe_2 .

Die dien-freien Kationen **5** sind durch Umsetzung von **2** in CH_2Cl_2 mit jeweils 3 Äquivalenten EMe_2 bei $-50^\circ C$ zugänglich und gegenüber den Kationen **3** von deutlich erhöhter Stabilität. Jedoch konnten wir nur **5a**, das sich im festen Zustand unter Argon bei Raumtemperatur monatelang unzersetzt aufbewahren läßt, analysenrein als violetten Feststoff erhalten. Die Synthese der Kationen **5** schließt die Lücke in der Reihe der von uns zuvor beschriebenen Kationen $[C_5H_5Fe(CO)_2EMe_2]^+$ (**6**) und $[C_5H_5Fe(CO)(EMe_2)_2]^+$ (**7**), die sich im Gegensatz zu den carbonylfreien Komplexen **5** durch schrittweise Substitution von CO im Kation $[C_5H_5Fe(CO)_3]^+$ unter photochemischen Bedingungen gewinnen lassen²²⁾. Die mit steigendem Grad der Substitution von CO gegen EMe_2 sowie in der Folge $S < Se < Te$ steigende Elektronendichte am Koordinationszentrum wird in den ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe sichtbar, bei denen die Signale der C_5H_5 - und CH_3 -Gruppen von **5** gegenüber den zugehörigen Carbonyl-Komplexen **6** und **7** wie auch gegenüber den dien-Komplexen **3** jeweils zu hohem Feld verschoben sind (Tab. 1). Eine Ausnahme bildet das mit -21.42 ppm relativ stark zu tiefem Feld verschobene Signal der Methylgruppe in **3c**.

Tab. 1. ^{13}C -, ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Daten der Komplexe **2**, **3**, **5** und **8**^{a)}

Verbindung	$\delta^{13}C$	$\delta^{77}Se$ ^{b)}	$\delta^{125}Te$ ^{c)}
2	13.44 C-5, 6; 67.88 Cp; 70.12 C-1,4; 78.54 C-2, 3	—	—
3a	19.00 C-5, 6; 28.74 Me; 77.00 Cp; 83.12 C-1, 4; 91.77 C-2, 3	—	—
3b	14.63 Me; 22.51 C-5, 6; 75.06 Cp; C-1, 2 nicht beobachtet	-9.9	—
3c	-21.42 Me; 21.18 C-5, 6; 76.38 Cp; 79.02 C-1, 4; 87.72 C-2, 3	—	-17.0
5a	25.67 Me; 74.15 Cp	—	—
5b	13.02 Me; 72.48 Cp	108.1	—
5c	-11.62 Me; 72.02 Cp	—	356.8
8a ^{d)}	11.99 Me; 80.46 Cp ^{e)}	—	—
8b ^{d)}	3.88 Me; 78.75 Cp ^{e)}	62.76	—
8c ^{d)}	-17.99 Me; 75.85 Cp ^{e)}	—	255.0

^{a)} Bei $-60^\circ C$ in CD_2Cl_2 [ppm]. — ^{b)} Bezogen auf $SeMe_2$. — ^{c)} Bezogen auf $TeMe_2$. — ^{d)} In CD_3NO_2 bei $25^\circ C$. — ^{e)} Aus Lit.²⁴⁾

In der Reihe der Kationen **6** und **7** bilden die Thioether-Komplexe jeweils die bezüglich der EMe_2 -Substitution labilsten Verbindungen²²⁾ analog zum üblichen Verhalten der Mehrzahl von ER_2 -Komplexen weicher und mittelharter Zentren²³⁾. Die Umkehrung dieser Stabilitätsfolge für die Kationen **5** führen wir auf die durch Platzbedarf der freien Elektronenpaare verursachte Schwächung der Eisen-Chalkogen-Bindung zurück. Die zu **5** isoelektronischen Dikationen $[C_5H_5Co(EMe_2)_3]^{2+}$ (**8**) zeigen infolge der durch die höhere Lewis-Acidität des Komplexzentrums insgesamt stabileren Metall-Chalkogen-Bindungen diese Anomalie nicht²⁴⁾.

Die ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Spektroskopie hat in den letzten Jahren steigende Bedeutung erlangt²⁵⁾. Die chemische Verschiebung beider auf Änderung von Strukturen und Bindungsverhältnissen analog reagierender Kerne²⁶⁾ scheint im wesentlichen von der Elektronendichte am beobachteten Kern gesteuert zu werden. Wir konnten kürzlich zeigen, daß in einer Serie von Kationen des Typs $[C_5H_5Fe(CO)L(EMe_2)]^+$ ($E = Se, Te$) (**9**)¹⁾ entgegen der Erwartung Liganden L mit starken Donoreigenschaften eine vergleichsweise starke Abschirmung der Chalkogen-Atome bewirken. Dieses Bild bestätigt sich beim Betrachten der für die Kationen **3** und **5** erhaltenen Werte (Tab. 1): Während in den ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Spektren die Signale der Kationen **5b** und **c** gegenüber denen der Kationen **9** deutlich zu tiefem Feld verschoben sind (vgl. Lit.¹⁾), bewirkt in **3b** und **c** die Nachbarschaft des π -Akzeptorliganden 1,3-Cyclohexadien eine starke Hochfeldverschiebung über die Signallage des als Standard dienenden unkoordinierten Liganden hinaus. Dieser einer Interpretation auf induktiver Basis entgegengerichtete Trend findet eine Parallele in der gegenüber den Monokationen **5b** und **c** deutlich zu höherem Feld verschobenen Signallage der Dikationen **8b** und **c** (Tab. 1) und scheint somit einer generellen Gesetzmäßigkeit in der Heterokernresonanz der Seleno- und Telluroether-Komplexe zuzugehören. Zur Klärung der Ursache dieses im Rahmen bisheriger Kenntnisse der ^{77}Se - und ^{125}Te -Spektroskopie ungewöhnlichen Befundes sind Untersuchungen an weiteren EMe_2 -Komplexen auch anderer Koordinationszentren in Arbeit.

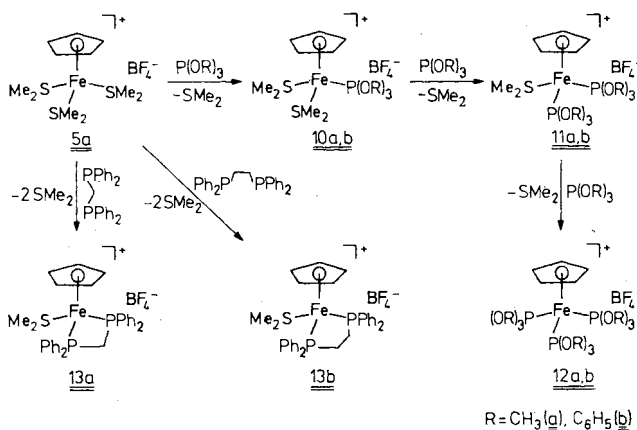
Substitution von SMe_2 -Liganden in $[C_5H_5Fe(SMe_2)_3]BF_4$ (**5a**)

Die Substitution von koordiniertem Dimethylsulfid hat sich als brauchbare Methode in der koordinationschemischen Synthese bewährt^{1,22,24,27)}. Anders als beim versuchten Austausch koordinierter dien-Liganden²⁸⁾ sind Nebenreaktionen durch nucleophilen Angriff auf den Liganden hier nicht zu erwarten. Wir haben deshalb die Eignung des stabilen Kations **5a** als Ausgangsprodukt zur Darstellung carbonylfreier (Cyclopentadienyl)eisen-Komplexe untersucht (Schema 2).

Bei der Umsetzung mit einzähnigen P-Donorliganden zeigt sich, daß analog zu den Kationen **4** die Monophosphit-Kationen **10** zur Isolierung nicht hinreichend stabil sind und zu den stabilen Kationen **11** weiterreagieren. Tatsächlich erfordert die Stabilisierung von Komplexen des Typs $[C_5H_5Fe(SMe_2)_2L]^+$ offenbar die Koordinierung stark elektronenziehender Liganden, wie die Stabilität des Kations $[C_5H_5Fe(CO)(SMe_2)_2]^+$ (**7a**) zeigt²²⁾. Die vollständige Verdrängung der SMe_2 -Liganden in **5a** gelingt durch Einsatz von überschüssigem Phosphit; jedoch wird die Bildung der

auch auf anderem Wege zugänglichen Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{PR}_3)_3]^+$ (**12**)²⁹ von Nebenreaktionen begleitet, die zur Spaltung der $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$ -Bindung führen. In diesem Falle eröffnet die hier nicht näher beschriebene Überführung der Kationen **11** in die Neutralkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}$ und deren Umsetzung mit $\text{PR}_3/\text{AgBF}_4$ einen besseren Weg. Analog zu den Kationen **11** wurden die Chelatkomplexe **13** erhalten. Die Komplexe **11** und **13** sind durch Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{SMe}_2)_2]^+$ (**9a**) mit Phosphanen nicht erhältlich, da hier primär ein Austausch der SMe_2 -Liganden erfolgt¹. **5a** verhält sich folglich in bezug auf die Substitution der Neutroliganden weitgehend analog zum Dikation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{SMe}_2)_3]^{2+}$ ²⁴ und ergänzt in seinem Synthesepotential die nur unter photochemischer Anregung zur Substitution befähigten (Cyclopentadienyl)eisenaren-Kationen⁹. Es kann in seiner Bedeutung für die koordinationschemische Synthese seinem Verwandten $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{MeCN})_3]^+$ ³ an die Seite gestellt werden.

Schema 2



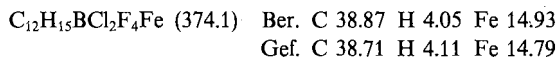
Die vorstehend beschriebenen Arbeiten wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken der Fa. *Hoechst AG, Werk Knapsack* (Dr. W. Klose) für eine Chemikalienspende sowie Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_7$ (**1**)¹², SeMe_2 ³⁰ und TeMe_2 ³⁰ wurden nach Literaturvorschriften erhalten. — NMR-Spektren: Bruker WM 300 (Heterokern-NMR) und Bruker WP 80 (¹H-NMR). Das in Abb. 1 wiedergegebene ¹H-NMR-Spektrum von **1** wurde dankenswerterweise von Herrn Dipl.-Ing. W. Riemer (Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim a. d. R.) unter Verwendung des Programms DEPT³¹ aufgenommen. Auf die Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **2**, **3** und **5** wurde wegen der großen Zersetzlichkeit in Lösung verzichtet.

(1,3-Cyclohexadien) (cyclopentadienyl) (tetrafluoroborato) eisen(II) (Dichlormethan-Addukt) (**2**): Eine Lösung von 4.00 g (1.99 mmol) **1** in 20 ml Dichlormethan wird bei -50°C mit 3.23 g (1.96 mmol) $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt. Nach 5 min Rühren werden 30 ml Diethylether zugesetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird nach Abfiltrieren bei 0°C im Hochvak. getrocknet; Ausb. 6.73 g (92%).

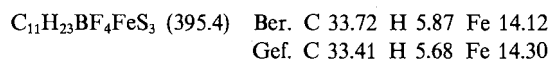
Hellroter Feststoff. — ¹³C-NMR-Daten vgl. Tab. 1, ¹⁹F-NMR-Spektren vgl. Abb. 2.



(1,3-Cyclohexadien) (cyclopentadienyl) (dimethylsulfid) eisen(II)-tetrafluoroborat (**3a**): Eine frisch hergestellte Lösung von 2.00 g (1.00 mmol) **2** in Dichlormethan wird bei -50°C mit 0.62 g (1.0 mmol) SMe_2 versetzt. Hierbei schlägt die Farbe der Lösung von rot nach violett um. Das ¹³C-NMR-Spektrum (Tab. 1) zeigt neben den Signalen von **3a** die Gegenwart von **2** und **5a** (zusammen ca. 10%). **3a** zersetzt sich in Lösung ab ca. -20°C . Versuche zur Isolierung liefern auch bei -70°C nur Zersetzungsprodukte.

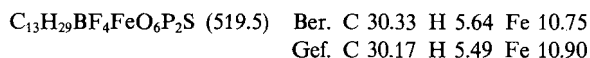
(1,3-Cyclohexadien) (cyclopentadienyl) (dimethylselenid) eisen(II)-tetrafluoroborat (**3b**) und (1,3-Cyclohexadien) (cyclopentadienyl) (dimethyltellurid) eisen(II)-tetrafluoroborat (**3c**) werden analog zu **3a** erhalten und weisen gleiche Stabilitätsmerkmale auf. — NMR-Daten siehe Tab. 1.

(Cyclopentadienyl) tris(dimethylsulfid) eisen(II)-tetrafluoroborat (**5a**): Eine frisch hergestellte Lösung von 4.00 g (1.99 mmol) **2** in 20 ml Dichlormethan wird bei -50°C mit 4.32 g (6.97 mmol) SMe_2 versetzt. Nach 5 min Rühren bei -50°C wird die Lösung mit 50 ml auf -50°C gekühltem Diethylether versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird bei 0°C abfiltriert und im Hochvak. getrocknet; Ausb. 7.16 g (91%). Violetter Feststoff. — ¹³C-NMR-Daten vgl. Tab. 1.



(Cyclopentadienyl) tris(dimethylselenid) eisen(II)-tetrafluoroborat (**5b**) und (Cyclopentadienyl) tris(dimethyltellurid) eisen(II)-tetrafluoroborat (**5c**) werden analog zu **5a** aus **2** und SeMe_2 bzw. TeMe_2 erhalten. Die Verbindungen sind bei -50°C in Lösung unzersetzt haltbar, konnten jedoch nicht analysenrein erhalten werden. — NMR-Daten siehe Tab. 1.

(Cyclopentadienyl) (dimethylsulfid) bis(trimethylphosphit) eisen(II)-tetrafluoroborat (**11a**): 4.00 g (1.01 mmol) **5a** werden bei Raumtemp. mit einer Lösung von 2.50 g (2.02 mmol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ in 20 ml Dichlormethan versetzt. Nach 5 min Rühren wird die Lösung in 30 ml Diethylether filtriert. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und im Hochvak. getrocknet; Ausb. 4.51 g (86%). Gelber Feststoff. — NMR-Daten siehe Tab. 2.

Tab. 2. ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe **11**–**13**^{a)}

Verbindung	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{31}\text{P}$
11a	2.30 SMe (s); 3.82 OMe (virt. t, Linienabstand 48 Hz); 4.72 Cp (s)	163.9
11b	2.47 SMe (s); 4.83 Cp (t, $J = 1.2$ Hz); 7.18 Ph (m)	181.4
12a	3.78 Me (m); 4.83 Cp (q, $J = 1.2$ Hz)	176.6
12b	5.06 Cp (q, $J = 1.6$ Hz); 7.05–7.20 Ph (m)	177.0
13a	1.88 Me (s); 4.75 Cp (s); 5.13 CH ₂ (br); 7.42–7.93 Ph (m)	36.4
13b	2.10 Me (s); 2.50 CH ₂ (br); 4.70 Cp (s); 7.27–7.48 Ph (m)	93.4

^{a)} In CD_3NO_2 bei 25°C .

(Cyclopentadienyl)(dimethylsulfid)bis(triphenylphosphit)eisen(II)-tetrafluoroborat (**11b**): 4.00 g (1.01 mmol) **5a** und 6.26 g (2.02 mmol) P(OPh)₃ werden, wie für **11a** beschrieben, zur Reaktion gebracht. Nach entsprechender Aufarbeitung: Ausb. 7.32 g (81%), braungelber Feststoff. – NMR-Daten siehe Tab. 2.

C₄₃H₄₁BF₄FeO₆P₂S (895.2) Ber. C 58.22 H 4.63 Fe 6.24
Gef. C 57.97 H 4.60 Fe 6.55

(Cyclopentadienyl)tris(trimethylphosphit)eisen(II)-tetrafluoroborat (**12a**): 4.00 g (1.01 mmol) **5a** werden bei Raumtemp. mit einer Lösung von 4.01 g (3.3 mmol) P(OMe)₃ in 20 ml Dichlormethan versetzt und 10 min auf 70°C erhitzt. Anschließend wird die Lösung in 30 ml Diethylether filtriert. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und im Hochvak. getrocknet; Ausb. 1.29 g (22%). Hellgelber Feststoff. – NMR-Daten siehe Tab. 2.

C₁₄H₃₂BF₄FeO₉P₃ (581.5) Ber. C 29.18 H 5.56 Fe 9.60
Gef. C 29.03 H 5.51 Fe 9.77

(Cyclopentadienyl)tris(triphenylphosphit)eisen(II)-tetrafluoroborat (**12b**): 4.00 g (1.01 mmol) **5a** und 10.23 g (3.3 mmol) P(OPh)₃ werden, wie für **12a** beschrieben, zur Reaktion gebracht; Ausb. 1.46 g (14%). Gelber Feststoff. – NMR-Daten siehe Tab. 2.

C₅₉H₅₀BF₄FeO₉P₃ (1145.1) Ber. C 62.45 H 4.41 Fe 4.88
Gef. C 62.29 H 4.31 Fe 5.00

(Cyclopentadienyl)(dimethylsulfid)[methylenbis(diphenylphosphan)]eisen(II)-tetrafluoroborat (**13a**): 4.00 g (1.01 mmol) **5a** und 3.88 g (1.01 mmol) Ph₂PCH₂PPh₂ werden, wie für **11a** beschrieben, zur Reaktion gebracht; Ausb. 6.11 g (92%). Brauner Feststoff. – NMR-Daten siehe Tab. 2.

C₃₂H₃₃BF₄FeP₂S (657.8) Ber. C 58.96 H 5.07 Fe 8.49
Gef. C 58.87 H 4.98 Fe 8.60

(Cyclopentadienyl)(dimethylsulfid)[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)]eisen(II)-tetrafluoroborat (**13b**): 4.00 g (1.01 mmol) **5a** und 4.02 g (1.01 mmol) Ph₂PC₂H₄PPh₂ werden, wie für **11a** beschrieben, zur Reaktion gebracht; Ausb. 6.11 g (90%). Brauner Feststoff. – NMR-Daten siehe Tab. 2.

C₃₃H₃₅BF₄FeP₂S (672.0) Ber. C 59.52 H 5.26 Fe 8.31
Gef. C 59.49 H 5.19 Fe 8.50

CAS-Registry-Nummern

1: 39529-31-2 / **2**: 110096-11-2 / **3a**: 110096-13-4 / **3b**: 110096-15-6 / **3c**: 110096-17-8 / **5a**: 110096-19-0 / **5b**: 110096-21-4 / **5c**: 110096-23-6 / **11a**: 110096-25-8 / **11b**: 110096-27-0 / **12a**: 110096-28-1 / **12b**: 42161-90-0 / **13a**: 110096-30-5 / **13b**: 110096-32-7 / SeMe₂: 75-18-3 / SeMe₂: 593-79-3 / TeMe₂: 593-80-6 / P(OMe)₃: 121-45-9 / P(OPh)₃: 101-02-0 / Ph₂PCH₂PPh₂: 2071-20-7 / Ph₂PCH₂CH₂PPh₂: 1663-45-2

¹⁾ XXVIII. Mitteilung: N. Kuhn, H. Schumann, E. Zauder, *J. Organomet. Chem.* **327** (1987) 17.

²⁾ Übersicht: *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Fe Organoniron Compounds, Bd. B11, Springer Verlag, Berlin 1983.

³⁾ D. Catheline, D. Astruc, *Organometallics* **3** (1984) 4508.

⁴⁾ T. P. Gill, R. K. Mann, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 1986; D. Catheline, D. Astruc, *J. Organomet. Chem.* **272** (1984) 417.

⁵⁾ T. L. Court, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **65** (1974) 245; N. Kuhn, M. Winter, *Chemiker-Ztg.* **107** (1983) 14.

⁶⁾ N. Kuhn, M. Winter, *J. Organomet. Chem.* **234** (1982) C1; **239** (1982) C31; **243** (1983) C47; **246** (1983) C80; **249** (1983) C28; **256**

(1983) C5; N. Kuhn, M. Winter, *Chemiker-Ztg.* **107** (1983) 73; V. M. de Bellis, N. Kuhn, M. Winter, *Inorg. Chim. Acta* **104** (1985) L11.

⁷⁾ M. Rosenblum, J. O. Santer, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 5517; J. Kotz, D. Pedrotti, *Organomet. Chem. Rev. (A)* **4** (1969) 479.

⁸⁾ Vgl. hierzu z. B. D. A. Brown, J. P. Chester, N. J. Fitzpatrick, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 2723; D. A. Brown, N. J. Fitzpatrick, W. K. Glass, P. A. Sayal, *Organometallics* **3** (1984) 1137.

⁹⁾ H. Schumann, *Chemiker-Ztg.* **108** (1984) 239, 345; R. G. Sutherland, M. Iqbal, A. Piorco, *J. Organomet. Chem.* **302** (1986) 307.

¹⁰⁾ Übersicht: P. L. Pauson in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Falbe, Ed.), Bd. E18/1, Thieme, Stuttgart 1986; M. F. Semmelhack, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **295** (1977) 36; F. Semmelhack, G. R. Clark, J. L. Garcia, J. J. Harrison, Y. Thebtaranonth, W. Wulf, A. Yamashita, *Tetrahedron* **37** (1981) 3957; M. F. Semmelhack, *Pure Appl. Chem.* **53** (1981) 2379; E. P. Kündig, *ibid.* **57** (1985) 1855.

¹¹⁾ Zu Untersuchungen an Bis(aren)eisen(II)-Dikationen vgl. D. Mandon, L. Toupet, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1320; A. M. Madonik, D. Mandon, P. Michaud, C. Papinte, D. Astruc, *ibid.* **108** (1986) 3381.

¹²⁾ L. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. (C)* **1968** 2257; L. K. Beard, M. P. Silvon, P. S. Skell, *J. Organomet. Chem.* **209** (1981) 245.

¹³⁾ A. A. Koridze, P. V. Petrovskii, N. M. Astakhova, N. A. Volkenau, V. A. Petrakova, A. N. Nesmeyanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **255** (1980) 255.

¹⁴⁾ D. L. Reger, C. J. Coleman, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3155; D. L. Reger, C. J. Coleman, P. J. McElligott, *J. Organomet. Chem.* **171** (1979) 73.

¹⁵⁾ W. Beck, K. Schloter, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 1214; K. Sünkel, W. Ernst, W. Beck, *ibid.* **36** (1981) 474; K. Sünkel, G. Urban, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **252** (1983) 187; M. Appel, W. Beck, *ibid.* **319** (1987) C1.

¹⁶⁾ Berechnet nach der Näherungsformel: $\Delta G^* = T \cdot 1.914 \cdot 10^{-2} (9.972 + 1g T/\Delta\nu)$, T = absol. Temp. in K, $\Delta\nu$ = Signaltrennung in Hz aus J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London 1982.

¹⁷⁾ B. E. Mann, B. F. Taylor, *¹³C-NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1981.

¹⁸⁾ M. Moll, H. Behrens, W. Popp, *Z. Anorg. Chem.* **458** (1979) 202; S. D. Ittel, C. A. Tolman, *Organometallics* **1** (1982) 1432.

¹⁹⁾ A. J. Pearson, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 884.

²⁰⁾ B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. W. Matheson, I. E. Ryder, M. V. Twigg, *J. Chem. Soc. D* **1974** 269; J. Ashley, Smith, D. V. Howe, B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. E. Ryder, *J. Organomet. Chem.* **82** (1974) 257; B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. E. Ryder, M. V. Twigg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976** 421.

²¹⁾ W. P. Giering, M. Rosenblum, *J. Chem. Soc. D* **1971** 441; E. K. G. Schmidt, C. H. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **220** (1981) 87.

²²⁾ N. Kuhn, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **276** (1984) 55.

²³⁾ S. G. Murray, F. R. Hartley, *Chem. Rev.* **81** (1981) 365.

²⁴⁾ N. Kuhn, H. Brüggemann, M. Winter, V. M. de Bellis, *J. Organomet. Chem.* **320** (1987) 391.

²⁵⁾ R. K. Harris, B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London 1978; S. Patai, Z. Rappoport (Ed.), *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, vol. 1, J. Wiley & Sons, New York 1986.

²⁶⁾ H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973** 2416.

²⁷⁾ N. Kuhn, N. Heuser, M. Winter, *J. Organomet. Chem.* **267** (1984) 221; N. Kuhn, M. Winter, *ibid.* **276** (1984) C16.

²⁸⁾ Vgl. z. B. N. Kuhn, U. Schwenk, M. Winter, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **260** (1984) C43.

²⁹⁾ M. L. H. Green, R. N. Whiteley, *J. Chem. Soc. A* **1971** 1346; W. Kläui, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **54** (1973) 331; H. Schumann, *ibid.* **293** (1985) 75.

³⁰⁾ N. Kuhn, P. Faupel, E. Zauder, *J. Organomet. Chem.* **302** (1986) C4.

³¹⁾ D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **48** (1982) 323.