

# Die Reaktion der (Benzol)(cyclopentadienyl)eisen-Komplexe mit organischen Halogeniden und die Ringerweiterung der Chlormethyl-Derivate von (Benzol)(cyclopentadienyl)eisen- und (Cyclohexadienyl)(cyclopentadienyl)eisen-Komplexen

Gerhard E. Herberich\* und Wolfram Klein

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,  
Professor-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 12. Mai 1989

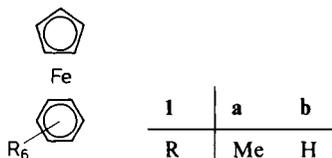
**Key Words:** Iron complexes / Radicals, organometallic / Ring expansion / Sandwich complexes / Solvolysis

Die 19-e-Komplexe  $\text{CpFe}(\text{C}_6\text{R}_6)$ , **1** (a: R = Me, b: R = H), reagieren mit organischen Halogeniden  $\text{R}'\text{X}$  unter Bildung von Salzen  $1 \cdot \text{X}$ , (Benzol)(cyclopentadienyl)eisen-Komplexen  $(\text{C}_6\text{R}_6)\text{Fe}(\text{exo-5-R}'\text{C}_5\text{H}_5)$ , **2**, und (Cyclohexadienyl)(cyclopentadienyl)eisen-Derivaten  $\text{CpFe}(\text{exo-6-R}'\text{C}_6\text{R}_6)$ , **3**. Die Chlormethyl-Derivate  $(\text{C}_6\text{R}_6)\text{Fe}[\text{exo-5-(ClCH}_2\text{)C}_5\text{H}_5]$ , **5a, b**, gehen als Feststoffe bei Raumtemperatur oder in methanolischer Lösung leicht eine Ringerweiterungsreaktion ein und ergeben dabei ionische (Benzol)(cyclohexadienyl)eisen-chloride **7a, b** · Cl. Die isomeren Verbindungen  $\text{CpFe}[\text{exo-6-(ClCH}_2\text{)C}_6\text{R}_6]$ , **6a, b**, solvolysieren in Methanol bei 40°C zu (Cyclopentadienyl)(cycloheptatrien)eisen-chloriden, **8a, b** · Cl.

Metallorganische 19-e-Komplexe sind metallzentrierte Radikale mit einer sehr charakteristischen Chemie, die jüngst von Astruc in helles Licht gerückt worden ist<sup>1)</sup>. Das älteste Beispiel eines solchen 19-e-Komplexes ist das zuerst von Fischer und Jira dargestellte Cobaltocen,  $\text{CoCp}_2$ <sup>2)</sup>. Zur typischen Reaktivität<sup>3,4)</sup> von  $\text{CoCp}_2$  gehören seine Oxidation und Reduktion, seine Radikal-Addition<sup>5)</sup> und seine Reaktion mit organischen Halogeniden<sup>6,7)</sup> (Gl. 1). Wenn das organische Halogenid in Gl. 1 ein Dihalogenid wie Diiodmethan ist, kann sich eine solvolytische Ringerweiterung anschließen, die zu (Cyclohexadienyl)(cyclopentadienyl)cobalt-Salzen führt (Gl. 2)<sup>8,9)</sup>.



(Benzol)(cyclopentadienyl)eisen-Derivate **1** sind ebenfalls 19-e-Komplexe. Wir zeigen hier, daß mit den gut bekannten Komplexen **1a, b** eine den Reaktionen 1 und 2 analoge Chemie entwickelt werden kann<sup>10)</sup>.

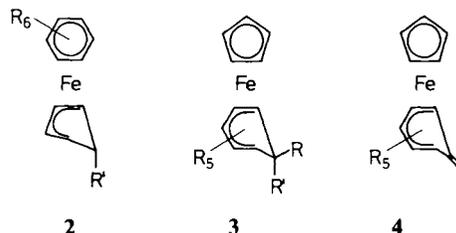


## The Reaction of (Benzene)(cyclopentadienyl)iron Complexes with Organic Halides and the Ring Expansion of the Chloromethyl Derivatives of (Benzene)(cyclopentadiene)iron and (Cyclohexadienyl)(cyclopentadienyl)iron Complexes

The 19-e complexes  $\text{CpFe}(\text{C}_6\text{R}_6)$ , **1** (a: R = Me, b: R = H), react with organic halides  $\text{R}'\text{X}$  to form salts  $1 \cdot \text{X}$ , (benzene)(cyclopentadiene)iron complexes  $(\text{C}_6\text{R}_6)\text{Fe}(\text{exo-5-R}'\text{C}_5\text{H}_5)$ , **2**, and (cyclohexadienyl)(cyclopentadienyl)iron derivatives  $\text{CpFe}(\text{exo-6-R}'\text{C}_6\text{R}_6)$ , **3**. The chloromethyl derivatives  $(\text{C}_6\text{R}_6)\text{Fe}[\text{exo-5-(ClCH}_2\text{)C}_5\text{H}_5]$ , **5a, b** readily undergo a ring expansion reaction, either as solids at ambient temperature or in methanol solution, to give ionic (benzene)(cyclohexadienyl)iron chlorides, **7a, b** · Cl. The isomeric compounds  $\text{CpFe}[\text{exo-6-(ClCH}_2\text{)C}_6\text{R}_6]$ , **6a, b**, solvolyze in methanol at 40°C to produce (cyclopentadienyl)(cycloheptatriene)iron chlorides, **8a, b** · Cl.

## Präparative Ergebnisse

Die (Benzol)(cyclopentadienyl)eisen-Derivate **1a**<sup>11)</sup> und **1b**<sup>12)</sup> reagieren mit organischen Halogeniden  $\text{R}'\text{X}$  wie MeI, PhI,  $\text{MeOCH}_2\text{Cl}$  (für **1a**) und  $\text{CH}_2\text{ClI}$  gemäß Gl. 3 zu Salzen der Kationen  $1^+$  und Neutralkörpern der (Benzol)(cyclopentadienyl)eisen-Reihe **2** und der (Cyclohexadienyl)(cyclopentadienyl)eisen-Reihe **3**<sup>10)</sup>. Im Falle der Reaktion von **1a**/PhI wird noch als weiteres Produkt **4**<sup>13)</sup> gefunden<sup>10)</sup>.



Frühere Bearbeiter haben im Fall des Grundkörpers **1b** nur die Neutralprodukte des beständigeren Typs **3** beschrieben<sup>12)</sup>, während im Fall des Hexamethylbenzol-Derivats **1a** stattdessen nur die Neutralprodukte des alternativen Typs **2** entstehen sollen<sup>14)</sup>. Wir haben dagegen in allen Fällen die Bildung beider Neutralprodukte **2** und **3** nebeneinander beobachtet. NMR-spektroskopisch bestimmte Isomerenver-

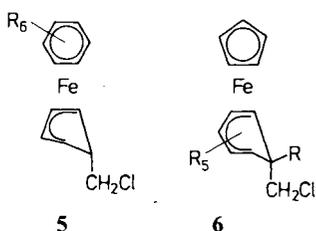
hältnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt<sup>15)</sup>. Man erkennt: Die weniger beständigen Produkte **2** der Addition am Cyclopentadienyl-Ring sind in der Regel bevorzugt; die Selektivität ihrer Bildung ist bei tieferen Reaktionstemperaturen größer. Die Trennung der Isomeren **2** und **3** ist schwierig und wurde von uns im allgemeinen nicht versucht.

Tab. 1. Reaktionen von **1** mit organischen Halogeniden

Komplex	R'X	Bedingungen	Produktverhältnis <b>2</b> : <b>3</b>
<b>1a</b>	MeI	-20°C, 5 h, Pentan	3.5 : 1.0
	PhI	-15°C, 5 h, Pentan	2.7 : 1.0
	CH <sub>2</sub> ClI	-60°C, 2 h, THF	3.7 : 1.0
	MeOCH <sub>2</sub> Cl	20°C, 50 h, Pentan	2.0 : 1.0
<b>1b</b>	MeI	-5°C, 2 h, Pentan	1.6 : 1.0
	PhI	5°C, 8 h, Pentan	0.6 : 1.0
	CH <sub>2</sub> ClI	-50°C, 1 h, DME	2.5 : 1.0

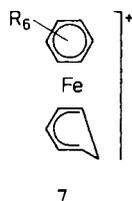
**Die Chlormethyl-Derivate**

Bei der Reaktion von **1a** mit Chloriodmethan werden die isomeren Chlormethyl-Derivate **5a** und **6a** erhalten. Das Hauptprodukt **5a** kann aus Lösungen des Gemischs **5a/6a** in Hexan durch Kristallisation gewonnen werden. **5a** lagert sich im festen Zustand bei Raumtemperatur innerhalb von drei Tagen quantitativ in ein isomeres Salz (siehe unten) um, während **6a** unter den gleichen Bedingungen beständig ist. Aufgrund dieses Umstands kann auch **6a** isoliert werden. Völlig analog können in der **b**-Reihe **5b** und **6b** in Substanz dargestellt werden. Die Konstitution der neuen Verbindungen und die *exo*-Stellung der ClCH<sub>2</sub>-Gruppe in **5a, b** und **6a, b** folgen aus ihren NMR-Daten.



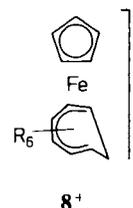
**Ringerweiterungsreaktionen**

Die (Benzol)(cyclopentadien)isen-Komplexe **5** lagern bei Raumtemperatur analog zu der in Gl. 2 beschriebenen Ringerweiterung durch Stehen im festen Zustand oder in methanolischer Lösung zu (Benzol)(cyclohexadienyl)isen-chloriden **7**·Cl um. Kationen des Typs 7<sup>+</sup> sind bekannt und durch Addition von Hydrid an Bis(aren)isen-Dikationen darstellbar<sup>16)</sup>.



**5** → 7<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup> (4)

Völlig neu ist dagegen die Ringerweiterung der sechsgliedrigen Ringe in den (Cyclohexadienyl)(cyclopentadienyl)isen-Komplexen **6**. Erwärmen in Methanol (5 h bei 40°C) bewirkt Solvolyse und Umlagerung zu (Cyclopentadienyl)(cycloheptatrien)isen-Salzen **8**·Cl. Über Salze dieses Typs ist wenig bekannt; **8b**<sup>+</sup> ist jedoch bereits aus dem Kation [CpFe(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> durch photochemische Substitution mit Cycloheptatrien erhalten worden<sup>17)</sup>.



**6** → **8**<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup> (5)

**Diskussion**

Unsere Arbeit zeigt, daß die für die Chemie des Cobaltocens so charakteristischen Reaktionen der Gl. 1 und 2 auf (Aren)(cyclopentadienyl)isen-Komplexe **1** voll übertragbar sind. Es ist dabei anzunehmen, daß Cobaltocen und die Komplexe **1** nach dem gleichen radikalischen Mehrstufenmechanismus mit organischen Halogeniden R'X reagieren<sup>1,18)</sup>. Wegen des negativeren Redoxpotentials der Eisen-Komplexe **1** können hier auch weniger reaktive organische Halogenide wie z.B. PhI die Reaktion nach Gl. 1 eingehen.

Die von uns beobachteten Regioselektivitäten spiegeln in etwa die Spindichteverteilung im Grundzustand [für Cp-Fe(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) (**1b**): 70% am Metall, 20% auf dem Cp- und 10% auf dem C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Liganden<sup>11)</sup>] wider. Die Addition des intermediären, organischen Radikals R' erfolgt bevorzugt am Cyclopentadienyl-Ring; die Regioselektivität ist bei tiefen Reaktionstemperaturen deutlich größer.

Solvolytische Ringerweiterungen, wie erstmals an Cobaltocen-Folgeprodukten (Gl. 2) beobachtet<sup>8,9)</sup>, sind selten geblieben<sup>19)</sup>. Die glatten solvolytischen Umlagerungen der Chlormethyl-Komplexe **5a, b** und **6a, b** zeigen, daß dieser Reaktionstyp von allgemeinerer Bedeutung sein dürfte und neue synthetische Möglichkeiten eröffnet.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

**Experimenteller Teil**

Alle Versuche wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit absolutierten, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. — NMR-Spektren: WP-80 PFT (<sup>1</sup>H, 80 MHz), Bruker; WH-270 PFT (<sup>13</sup>C, 67.88 MHz), Bruker. — Massenspektren: Varian MAT CH-5-DF.

[*exo*-5-(Chlormethyl)cyclopentadien](hexamethylbenzol)isen (**5a**) und [*exo*-6-(Chlormethyl)-1,2,3,4,5,6-hexamethylcyclohexadienyl](cyclopentadienyl)isen (**6a**): 1.02 g (3.60 mmol) CpFe(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>) (**1a**) in 30 ml THF werden bei -60°C unter Rühren mit 0.26 ml (3.60 mmol) Chloriodmethan versetzt. Es bildet sich sofort ein hellgelber Niederschlag. Man rührt das Reaktionsgemisch 2 h bei -60°C, läßt auf Raumtemp. erwärmen und entfernt dann i. Vak.

## (Benzol)- und (Cyclohexadienyl)(cyclopentadienyl)eisen-Komplexe

(10<sup>-6</sup> bar) alles Flüchtige. Extraktion des orangefarbenen Rückstands mit Hexan liefert 0.50 g (84%) von festem **5a/6a**-Gemisch.

**5a**: Einengen der Lösung von **5a/6a** in Hexan bis zur beginnenden Kristallisation und Kühlen auf -30°C ergibt 372 mg (62%) spektroskopisch reines, rotes, kristallines **5a**; Zers. ab 180°C (Braunfärbung), schuppige Plättchen, besonders in Lösung luft- und feuchtigkeitsempfindlich, löslich in Hexan, Benzol und THF, auch bei -78°C in festem Zustand nicht ganz beständig. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, int. TMS): δ = 3.95 („t“, 2-/3-H), 2.50 (tt, *endo*-5-H), 2.39 (d, CH<sub>2</sub>Cl), 1.89 (s, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 1.48 („q“, 1-/4-H); *N* = <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> + <sup>4</sup>J<sub>1,3</sub> ≈ 4.0, <sup>3</sup>J<sub>1,endo-5</sub> = 1.7, <sup>3</sup>J<sub>endo-5,CH<sub>2</sub>Cl</sub> = 6.2 Hz. - <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, int. TMS): δ = 91.8 [s, C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], 73.0 (d, *J* = 172 Hz, C-2/-3), 53.7 (d, *J* = 140 Hz, C-5), 48.6 (t, *J* = 150 Hz, CH<sub>2</sub>Cl), 40.6 (d, *J* = 167 Hz, C-1/-4), 16.9 [q, *J* = 127 Hz, C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>].

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>ClFe (332.7) Ber. C 64.98 H 7.57  
Gef. C 64.72 H 7.44  
Molmasse 332 (MS)

**6a**: Die Mutterlauge von **5a** wird i. Vak. (10<sup>-6</sup> bar) zur Trockne eingengt. Man lagert den Rückstand 3 d bei Raumtemp.; danach ist restliches **5a** vollständig in Salz **7a**·Cl umgelagert. Extraktion mit Pentan liefert eine orangefarbene Lösung von **6a**. Entfernen des Solvens i. Vak. Sublimation des Rückstands bei 50°C/10<sup>-6</sup> bar und Kristallisation aus wenig Hexan bei -78°C ergibt 58 mg (10%) rote Nadeln von **6a**; Schmp. 164°C (Zers.), luftempfindlich, löslich in Hexan und Benzol. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, int. TMS): δ = 3.63 (s, Cp), 2.23 (s, 3-Me), 2.01 (s, CH<sub>2</sub>Cl), 1.73 (s, 2-/4-Me), 1.45 (s, *endo*-6-Me), 1.41 (s, 1-/5-Me). - <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, int. TMS): δ = 89.8 (s, C-3), 87.7 (s, C-2/-4), 76.7 (dq, *J* = 174, 7 Hz, Cp), 53.5 (tq, *J* = 154, 4 Hz, CH<sub>2</sub>Cl), 43.2 (s, C-6), 38.5 (s, C-1/-5), 21.7 (qt, *J* = 119, 4 Hz, *endo*-6-Me), 18.1 (q, *J* = 121 Hz) und 16.9 (q, *J* = 124 Hz) für 2-/4-Me und 1-/5-Me, 16.5 (q, *J* = 124 Hz, C-3).

(Benzol)[*exo*-5-(chloromethyl)cyclopentadien]eisen (**5b**) und [*exo*-6-(Chlormethyl)cyclohexadienyl](cyclopentadienyl)eisen (**6b**): 2.865 g (14.39 mmol) CpFe(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) (**1b**) in 200 Dimethoxyethan werden bei -50°C unter Rühren mit 1.200 ml (16.00 mmol) Chloriodmethan versetzt. Die Farbe der Reaktionsmischung schlägt sofort von Tiefgrün nach Orangerot um, und ein blaßgelber Niederschlag fällt aus. Man rührt noch 60 min bei -40°C, läßt auf Raumtemp. erwärmen und entfernt dann i. Vak. (10<sup>-6</sup> bar) alles Flüchtige. Extraktion des orangefarbenen Rückstands mit Hexan liefert ein **5b/6b**-Gemisch.

**5b**: Einengen der Lösung von **5b/6b** in Hexan bis zur beginnenden Kristallisation und Kühlen auf -30°C ergibt 1.145 g (64%) spektroskopisch reines, rotes, kristallines **5b**; Schmp. 39–40°C; Zers. ab 80°C (unter Schwarzfärbung), sehr luftempfindlich, löslich in Hexan, Benzol und Dimethoxyethan, bei Raumtemp. nicht lagerbar. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, int. TMS): δ = 4.70 (s, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 4.46 („t“, 2-/3-H), 2.47 (m, *endo*-5-H), 2.32 (d, CH<sub>2</sub>Cl), 2.05 („q“, 1-/4-H); *N* = <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> + <sup>4</sup>J<sub>1,3</sub> ≈ 4.0, <sup>3</sup>J<sub>1,endo-5</sub> ≈ 2, <sup>3</sup>J<sub>endo-5,CH<sub>2</sub>Cl</sub> = 6.5 Hz. - <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, int. TMS): δ = 82.0 (d, *J* = 173 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 71.7 (d, *J* = 173 Hz, C-2/-3), 55.2 (d, *J* = 143 Hz, C-5), 48.6 (td, *J* = 150, 3 Hz, CH<sub>2</sub>Cl), 40.7 (d, *J* = 169 Hz, C-1/-4).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ClFe (248.5) Ber. C 57.99 H 5.27  
Gef. C 57.71 H 5.18  
Molmasse 248 (MS)

**6b**: Die Mutterlauge von **5b** wird i. Vak. (10<sup>-6</sup> bar) zur Trockne eingengt. Man lagert den Rückstand 3 d bei Raumtemp.; danach ist restliches **5b** vollständig in Salz **7b**·Cl umgelagert. Extraktion mit Hexan liefert eine rote Lösung von **6a**. Einengen der roten Lösung und langsames Kühlen auf -30°C ergibt 0.220 g (12%) rote Kristalle von **6b**. Schmp. 75°C; Zers. ab 140°C. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, int. TMS): δ = 5.49 (t, 3-H), 3.99 (s, Cp), 3.91 („t“, teilweise

überdeckt, 2-/4-H), 2.4–2.2 (m, 1-/5-*endo*-6-H), 2.01 (d, CH<sub>2</sub>Cl); <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> ≈ 6, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 5.1, <sup>3</sup>J<sub>endo-6,CH<sub>2</sub>Cl</sub> = 6.1 Hz. - <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, int. TMS): δ = 79.6 (d, *J* = 167 Hz, C-3), 77.7 (d, *J* = 163 Hz, C-2/-4), 72.9 (dq, *J* = 175, 7 Hz, Cp), 48.7 (td, *J* = 148, 4 Hz, CH<sub>2</sub>Cl), 37.9 (d, *J* = 137 Hz, C-6), 27.7 (d, *J* = 167 Hz, C-1/-5).

(Cyclohexadienyl)(hexamethylbenzol)eisen-hexafluorophosphat (**7a**·PF<sub>6</sub>): 440 mg (1.32 mmol) **5a** werden 2 d bei Raumtemp. gelagert. Man wäscht dann den Feststoff mehrmals mit Hexan, trocknet, löst den Rückstand in wenig Methanol und filtriert. Aus dem tiefroten Filtrat fällt man das Produkt unter Rühren mit 2.2 ml einer 10proz. NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>-Lösung in Methanol. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird 1 d bei -30°C aufbewahrt. Dann wird die Mutterlauge dekantiert und der Kristallbrei mehrmals mit Et<sub>2</sub>O gewaschen. Trocknen unter Lichtausschluß i. Vak. ergibt 478 mg (82%) feine, rote Nadeln von **7a**·PF<sub>6</sub>; Zers. ab 205°C (Schwarzfärbung, weißer Feststoff sublimiert), luftbeständig, lichtempfindlich, löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Aceton, wenig löslich in MeOH, unlöslich in H<sub>2</sub>O. - <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, int. TMS): δ = 6.57 (t, 3-H), 4.49 („t“, 2-/4-H), 2.8–2.2 (m, 1-/5-*endo*-6-H), 2.47 (s, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 0.99 (br. d, *exo*-6-H); <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 6.5, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 5.4, <sup>2</sup>J<sub>endo-6,exo-6</sub> = 13 Hz. - <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, int. TMS): δ = 101.4 [s, C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], 88.3 (d, *J* = 169 Hz, C-2/-4), 85.0 (d, *J* = 179 Hz, C-3), 40.5 (d, *J* = 165 Hz, C-1/-5), 23.5 (t, *J* = 137 Hz, C-6), 16.6 [q, *J* = 129 Hz, C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>].

(Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5,6-hexamethylcycloheptatrien)eisen-hexafluorophosphat (**8a**·PF<sub>6</sub>): 325 mg (0.98 mmol) **6a** in 5 ml Methanol werden 5 h bei 40°C gerührt. Danach filtriert man und fällt das Produkt unter Rühren mit 1.6 ml einer 10proz. NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>-Lösung in Methanol. Weitere Aufarbeitung wie oben bei **7a**·PF<sub>6</sub> ergibt 384 mg (89%) lange rote Nadeln von **8a**·PF<sub>6</sub>; Zers. ab 220°C, luftbeständig, lichtempfindlich, löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Aceton, wenig löslich in MeOH, unlöslich in H<sub>2</sub>O. - <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, int. TMS): δ = 4.44 (s, Cp), 2.67, 2.35 und 2.34 (s, 1-/6-, 3-/4- und 2-/5-Me), 1.80 (d, *endo*-7-H), -1.35 (d, *exo*-7-H); <sup>2</sup>J<sub>endo-7,exo-7</sub> = 10.9 Hz. - <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, int. TMS): δ = 104.6 und 96.2 (s, C-3/-4 und C-2/-5), 82.1 (dq, *J* = 187, 6 Hz, Cp), 45.2 (s, C-1/-6), 29.6 (t, *J* = 140 Hz, C-7), 25.7 (q, *J* = 130 Hz), 21.4 (q, *J* = 126 Hz) und 21.2 (q, *J* = 137 Hz) für 3-/4-Me, 2-/5-Me und 1-/6-Me.

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>F<sub>6</sub>FeP (442.2) Ber. C 48.89 H 5.69  
Gef. C 48.81 H 5.66

(Benzol)(cyclohexadienyl)eisen-hexafluorophosphat (**7b**·PF<sub>6</sub>): 1.205 g (4.85 mmol) **5b** werden 7 d bei Raumtemp. gelagert. Aufarbeitung wie oben bei **7a**·PF<sub>6</sub> ergibt 1.463 g (84%) rotgoldene Plättchen von **7b**·PF<sub>6</sub>; Zers. ab 220°C (Braunfärbung); luftbeständig, lichtempfindlich, löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Aceton, wenig löslich in MeOH, unlöslich in H<sub>2</sub>O. - <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, int. TMS): δ = 7.21 (t, 3-H), 6.45 (s, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 4.98 („t“, 2-/4-H), 3.59 („t“, 1-/5-H), 2.85 (dt, *endo*-6-H), 1.09 (d, *exo*-6-H); <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 6.1, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 5.4, <sup>4</sup>J<sub>1,3</sub> = 1.0, <sup>3</sup>J<sub>1,endo-6</sub> = 6.1, <sup>2</sup>J<sub>endo-6,exo-6</sub> = 15.8 Hz.

(Cycloheptatrien)(cyclopentadienyl)eisen-hexafluorophosphat (**8b**·PF<sub>6</sub>): 534 mg (2.15 mmol) **6b** in 10 ml Methanol werden 5 h bei 40°C gerührt. Aufarbeitung wie bei **8a**·PF<sub>6</sub> ergibt 628 mg (82%) goldgelbe Plättchen von **8b**·PF<sub>6</sub>; Zers. ab 220°C (Braunfärbung), luftbeständig, lichtempfindlich, löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Aceton, wenig löslich in MeOH, unlöslich in H<sub>2</sub>O. - <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, ext. TMS): δ = 6.83 (m, 3-/4-H), 6.11 (m, 2-/5-H), 5.24 (s, Cp), 4.32 (m, 1-/6-H), 2.91 (dt, *endo*-7-H), -0.20 (dt, *exo*-7-H); <sup>3</sup>J<sub>1,endo-7</sub> = 9.3, <sup>3</sup>J<sub>1,exo-7</sub> = 5.0, <sup>2</sup>J<sub>endo-7,exo-7</sub> = 12.6 Hz.

CAS-Registry-Nummern

**1a**: 54688-69-6 / **1b**: 51812-05-6 / **2a** (R' = Me): 121525-54-0 / **2a** (R' = Ph): 121525-56-2 / **2a** (R' = CH<sub>2</sub>OMe): 121525-59-5 / **2b** (R' = Me): 121525-60-8 / **2b** (R' = Ph): 121525-61-9 / **3a** (R' =

Me): 121525-55-1 / **3a** (R' = Ph): 121541-54-6 / **3a** (R' = CH<sub>2</sub>OMe): 121541-55-7 / **3b** (R' = Me): 32879-24-6 / **3b** (R' = Ph): 57412-84-7 / **5a**: 121525-57-3 / **5b**: 121525-62-0 / **6a**: 121525-58-4 / **6b**: 121525-63-1 / **7a** · PF<sub>6</sub>: 121541-57-9 / **7b** · PF<sub>6</sub>: 65296-91-5 / **8a** · PF<sub>6</sub>: 121525-65-3 / **8b** · PF<sub>6</sub>: 97960-08-2 / MeI: 74-88-4 / PhI: 591-50-4 / CH<sub>2</sub>ClI: 593-71-5 / MeOCH<sub>2</sub>Cl: 107-30-2

- <sup>1)</sup> D. Astruc, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1189.
- <sup>2)</sup> E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch., Teil B*, **8** (1953) 327.
- <sup>3)</sup> R. D. W. Kemmitt, D. R. Russell in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 5, S. 1 und 245, Pergamon Press, Oxford 1982.
- <sup>4)</sup> J. E. Sheats, *J. Organomet. Chem. Libr.* **7** (1979) 461.
- <sup>5)</sup> G. E. Herberich, J. Schwarzer, *Angew. Chem.* **82** (1970) 883; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 897.
- <sup>6)</sup> M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3753.
- <sup>7)</sup> G. E. Herberich, E. Bauer, J. Schwarzer, *J. Organomet. Chem.* **17** (1969) 445.
- <sup>8)</sup> G. E. Herberich, J. Schwarzer, *Chem. Ber.* **103** (1970) 2016.
- <sup>9)</sup> G. E. Herberich, G. Greiß, H. F. Heil, *J. Organomet. Chem.* **22** (1970) 723.
- <sup>10)</sup> W. Klein, *Diplomarbeit*, RWTH Aachen, 1989.
- <sup>11a)</sup> J.-R. Hamon, D. Astruc, P. Michaud, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 758. — <sup>11b)</sup> D. Astruc, J.-R. Hamon, M. Lacoste, M.-H. Desbois, A. Madonik, E. Román, in *Organometallic Synthesis* (R. B. King und J. J. Eisch, Hrsg.), Band IV, S. 172, Elsevier, Amsterdam 1988.
- <sup>12)</sup> A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, V. A. Petrakova, *J. Organomet. Chem.* **136** (1977) 363.
- <sup>13)</sup> D. Astruc, J.-R. Hamon, E. Román, P. Michaud, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7502; J.-R. Hamon, D. Astruc, E. Román, P. Batail, J. J. Mayerle, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2431.
- <sup>14)</sup> P. Michaud, unveröffentlichte Versuche, erwähnt in D. Astruc, *Tetrahedron* **39** (1983) 4027.
- <sup>15)</sup> Bei längerem präparativen Manipulieren der Gemische werden die Mengenverhältnisse wegen der verschiedenen Beständigkeiten der Isomeren verfälscht.
- <sup>16)</sup> A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, I. N. Bolesova, L. S. Polkovnikova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **236** (1977) 1130; A. M. Madonik, D. Mandon, P. Michaud, C. Lapinte, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3381.
- <sup>17)</sup> T. P. Gill, K. R. Mann, *J. Organomet. Chem.* **216** (1981) 65.
- <sup>18)</sup> G. E. Herberich, E. Bauer, *J. Organomet. Chem.* **16** (1969) 301; G. E. Herberich, J. Schwarzer, *J. Organomet. Chem.* **34** (1972) C43.
- <sup>19)</sup> Aus der Tricarbonyl(cyclopentadien)eisen-Reihe ist ein weiteres Beispiel bekannt: G. E. Herberich, H. Müller, *Chem. Ber.* **104** (1971) 2781.

[149/89]