

## ZUR REAKTIVITÄT KOMPLEXGEBUNDENER CARBOCYCLEN

### V \*. SYNTHESE UND THERMISCHES VERHALTEN NEUARTIGER CYCLOOCTATRIEN- UND CYCLONONATRIEN-EISENCARBONYL-KOMPLEXE

A. SALZER \*

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich (Schweiz)*

und W. VON PHILIPSBORN

*Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich (Schweiz)*

(Eingegangen den 24. Mai 1978)

#### Summary

The reaction of cycloocta-1,3,5-triene and cycloocta-1,3,6-triene with  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  has been reinvestigated under mild conditions. Two stable complexes of cycloocta-1,3,6-triene have been obtained as well as the previously unknown  $1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ . All three complexes rearrange at  $65^\circ\text{C}$  to the known  $1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ . Cyclonona-1,3,6-triene reacts at room temperature with  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  to form an unstable tetracarbonyl complex, whereas reaction at  $70^\circ\text{C}$  leads to the formation of  $1,3,5\text{-C}_9\text{H}_{12}\text{Fe}(\text{CO})_3$ , which itself can be converted at  $100^\circ\text{C}$  to (bicyclo[4.3.0]nona-2,4-diene) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ . Treatment of bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene with  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  gives (bicyclononatriene) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ , (bicyclononatriene) $\text{Fe}(\text{CO})_3$  and the symmetrical (cyclononatetraene) $\text{Fe}(\text{CO})_3$  exclusively. All compounds were characterised by  $^{13}\text{C}$ -NMR.

#### Zusammenfassung

Die Reaktion von Cycloocta-1,3,5-trien und Cycloocta-1,3,6-trien mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  wurde unter milden Bedingungen neu untersucht. Es wurden zwei stabile Komplexe des Cycloocta-1,3,6-triens erhalten sowie das bisher unbekannte  $1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ . Alle lagern bei  $65^\circ\text{C}$  zum bekannten  $1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  um. Reaktion von Cyclonona-1,3,6-trien mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  bei Raumtemperatur führt zu einem wenig stabilen Tetracarbonylkomplex, wäh-

\* Für IV. Mitteilung siehe [1]; zugleich  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie. XXI. Teil. XX. Mitteilung s. [20].

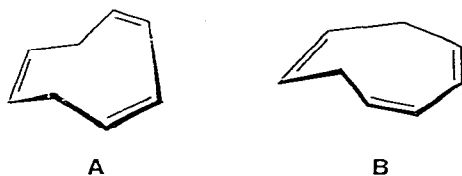
rend Umsetzung bei 70°C zur Bildung von 1,3,5-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> führt, das seinerseits bei 100°C zu (Bicyclo [4.3.0]nona-2,4-dien)Fe(CO)<sub>3</sub> umlagert. Reaktion von Bicyclo [6.1.0]nona-2,4,6-trien mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in CH<sub>3</sub>OH führt ausschliesslich zur Bildung von (Bicyclononatrien)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>, (Bicyclononatrien)Fe(CO)<sub>3</sub> und dem symmetrischen (Cyclononatetraen)-Fe(CO)<sub>3</sub>. Alle Verbindungen wurden durch <sup>13</sup>C-NMR charakterisiert.

## 1. Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktivität komplexgebundener Olefine hatten wir kürzlich über die Darstellung der ersten Metallcarbonylkomplexe des Cycloocta-1,3,6-triens berichtet [1]. 1,3,6-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> lagert bereits bei 50°C in Lösung in einer offenbar metallkatalysierten Wasserstoffverschiebung zu 1,3,5-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> um. Die gleiche Umlagerung wird auch im Festkörper nach Monaten an bei -15°C gelagerten Kristallen beobachtet. Ähnliche Wasserstoffverschiebungen waren bereits früher für (Cycloheptatrien)Cr(CO)<sub>3</sub> [2] und (Cycloheptatrien)Mo(CO)<sub>3</sub> [3] beschrieben worden. Dabei liess sich zeigen, dass nur das zum Metall endo stehende Wasserstoffatom der Methylengruppe eine Folge von 1,5-Wanderungen durchläuft.

Modellbetrachtungen an Cycloocta-1,3,6-trien legen nahe, dass dieses Olefin in freier Form in einer zur Komplexbildung ungünstigen Konformation A vorliegt (Schema 1). Das <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektrum bei 360 MHz bestätigt diesen Befund, denn es wird keine <sup>3</sup>J-Kopplung zwischen den vicinalen Protonen des 1,3-Diensystems beobachtet, was für eine Verdrehung der zwei Doppelbindungen um ca. 90° zueinander spricht. Die Abwesenheit einer Absorptionsbande im UV im für konjugierte Doppelbindungen typischen Bereich kann ebenfalls als Beleg für die Verdrehung der Dien-Einheit herangezogen werden [4]. Im Chrom- bzw. Molybdänkomplex liegt Cycloocta-1,3,6-trien jedoch in einer zur Komplexbildung günstigeren Konformation B vor (Schema 1), wobei die Energieunterschiede zwischen beiden Konformeren offenbar relativ gering sind.

SCHEMA 1



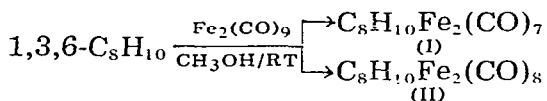
Interessant war die Frage, ob auch Eisencarbonylkomplexe des Cycloocta-1,3,6-triens darstellbar waren, in welcher Konformation der Ligand hier vorlag und ob ebenfalls metallkatalysierte Wasserstoffverschiebungen beobachtet werden konnten.

Bisherige Untersuchungen [5] hatten zu keinem eindeutigen Ergebnis geführt. Die durch Umsetzung mit einem Isomerengemisch von 1,3,5- und 1,3,6-

$C_8H_{10}$  erhaltenen Komplexe leiteten sich entweder vom 1,3,5- $C_8H_{10}$  oder seinem Valenzisomeren Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien ab. Möglich war jedoch, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen bereits eine Umlagerung des primär gebildeten 1,3,6- $C_8H_{10}Fe(CO)_3$  stattgefunden hatte.

## 2. Resultate und Diskussion

Wegen der vermuteten geringen thermischen Stabilität der gebildeten Komplexe wurden für die Reaktion von Cycloocta-1,3,6-trien mit Eisencarbonylen besonders milde Bedingungen gewählt. Umsetzung mit  $Fe_2(CO)_9$  in Methanol bei Raumtemperatur führte zu zwei gelben kristallinen Verbindungen I und II, die sich durch fraktionierte Kristallisation leicht trennen liessen. Keine der beiden Verbindungen hatte jedoch die erwartete Zusammensetzung  $C_8H_{10}Fe(CO)_3$ .



Die Lage der IR-Banden deutete darauf hin, dass es sich bei I um eine Verbindung mit  $Fe(CO)_3$ - und  $Fe(CO)_4$ -Gruppierungen, bei II dagegen um einen bis- $Fe(CO)_4$ -Komplex handeln müsste (vergl. Tab. 1). Dies war aufgrund der allgemein geringen Stabilität bisher bekannter Tetracarbonylkomplexe nicht substituerter Olefine verwunderlich. Andererseits hatten Hansen und von Büren kürzlich gezeigt [6], dass Eisentetracarbonylkomplexe von *trans*-verknüpften Cycloalkenen überraschende thermische Stabilität aufweisen, ebenso waren stabile  $Fe(CO)_4$ -Komplexe von Cyclobutenderivaten bekannt [7,8].

Die Struktur der zwei neuen Verbindungen konnte mit Hilfe der  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie eindeutig geklärt werden. In Verbindung I liegt Cycloocta-1,3,6-trien in der symmetrischen Konformation B vor, wie sie auch im Chrom- und Molybdänkomplex beobachtet wurde. Für II dagegen zeigt das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum 8 Signale für die acht verschiedenen Kohlenstoffatome des Rings, wobei zwei Signale im Bereich nicht komplexierter Doppelbindungen liegen. Dies deutet darauf hin, dass der Ligand hier die unsymmetrische Konformation A einnimmt, und die zwei  $Fe(CO)_4$ -Gruppen in nicht äquivalenter Weise an zwei

TABELLE 1

$\nu_{CO}$ -DATEN [ $cm^{-1}$ ] DER KOMPLEXE I, II, IV–XI IN n-HEXAN

Komplex						
I	1986	2004	2010	2050	2083	
II	1987	2000	2009	2076	2087	
IV	1984	1996	2052			
V	1979	1988	2001	2006	2048	2078
VI	1979	2000	2080			
VII	1976	1986	2048			
VIII	1781	1949	1994			
IX	1978	1983	2040			
X	1965	1985	2040			
XI	1977	1992	2050			

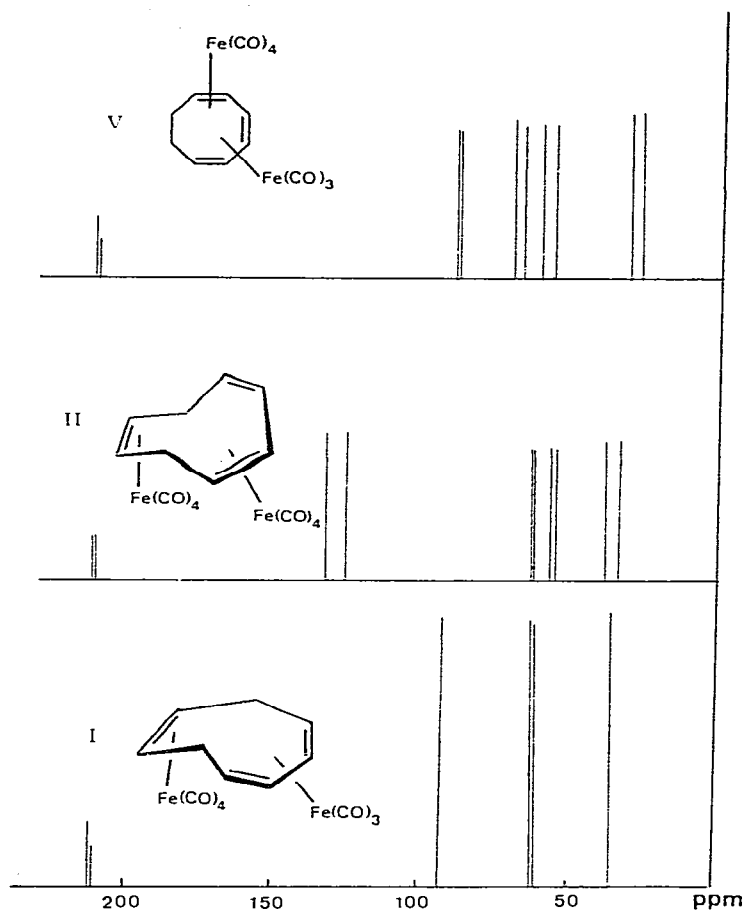


Fig. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (schematisch) von I, II und V ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , rauschentkoppelt, chemische Verschiebung siehe Tab. 2).

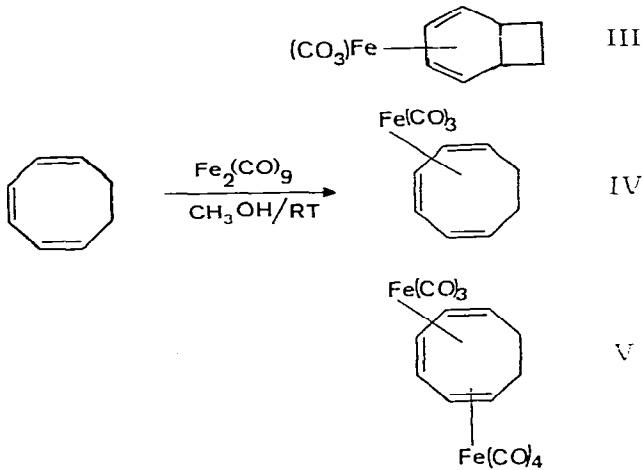
Doppelbindungen koordiniert sind. Wir erklären dies durch Komplexierung der  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheiten an zwei nicht benachbarte Doppelbindungen. Eine weitere Komplexierungsart, die ebenfalls zu einer unsymmetrischen Struktur führen würde, nämlich *cis*-Anordnung der  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen am 1,3-Diensystem, kann anhand von Modellen aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden.

Beide Verbindungen erweisen sich bei Raumtemperatur in Lösung auch über längere Zeit stabil. Vermutlich führt die starke Verdrehung der Doppelbindungen und die damit einhergehende sterische Spannung in diesem Olefin zu einer ähnlichen Stabilisierung der Tetracarbonylkomplexe wie bei den von Hansen synthetisierten *trans*-Cycloalkenkomplexen [6].

Um ganz sicherzustellen, dass es sich bei den isolierten Verbindungen um Komplexe des Cycloocta-1,3,6-triens handelte, wurde unter identischen Bedingungen auch Cycloocta-1,3,5-trien mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in Methanol umgesetzt. Obwohl diese Reaktion bereits von mehreren Arbeitsgruppen, allerdings unter anderen Bedingungen, durchgeführt wurde [9], stellten wir zu unserer Überras-

schung fest, dass als ein Hauptprodukt eine bisher nicht beschriebene Verbindung  $C_8H_{10}Fe_2(CO)_7$  (V) neben den schon länger bekannten Isomeren III und IV als stabile, orange-farbige und kristalline Substanz entstanden war (Schema 2).

SCHEMA 2



Anhand des IR- und des  $^{13}C$ -NMR-Spektrums (Fig. 1) erwies sich die Verbindung als nicht identisch mit seinem Strukturisomeren I (vergl. Tab. 1 und 2). Die Bildung von Verbindungen des Strukturtyps I, II und V kann als ungewöhnlich bezeichnet werden. Umsetzung anderer cyclischer Triolefine, wie etwa Cycloheptatrien, unter gleichen Bedingungen führte nicht zur Bildung von

TABELLE 2

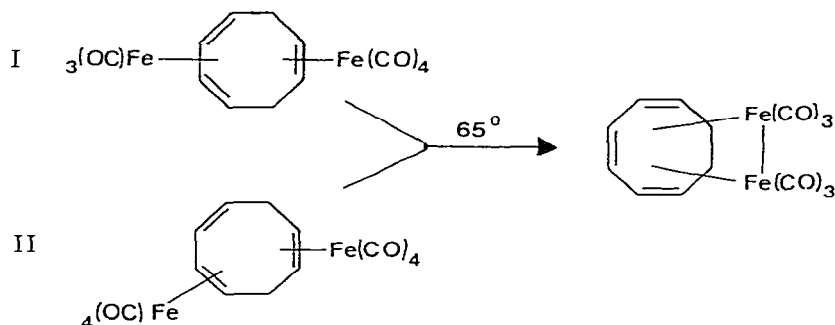
$^{13}C$ -NMR-DATEN DER KOMPLEXE I, II, IV—VII, IX—XI IN  $C_6D_6$ , RAUSCHENTKOPPELT, CHEMISCHE VERSCHIEBUNG IN ppm RELATIV ZU TMS

Komplex	Zuordnung					
	CO	C olefinisch unkoord.		C olefinisch koord.		C aliph.
I	212.0			91.9	61.5	34.6
	211.2			60.8		
II	212.2	132.6		62.7	61.2	38.4
	211.2	126.0		57.0	54.7	33.2
IV	211.5	131.9		88.9	88.5	24.9
		122.1		60.3	59.4	22.3
V	212.6			89.8	88.7	31.2
	210.8			70.4	66.9	27.4
VI	212.8	132.4	130.7	61.1	56.6	
		126.0	125.3	63.9	57.6	33.2
						31.7
VII	211.7	130.5		92.8	88.2	32.2
		126.4		62.1	60.2	24.9
IX	212.8			85.0	67.2	43.8
						26.3
X	215.8	131.8		89.3	77.5	21.2
XI	211.1	122.2	121.3	89.2	60.6	27.4
						12.3

Tetracarbonylkomplexen, sondern nur zum bekannten  $C_7H_8Fe_2(CO)_6$  und  $C_7H_8Fe(CO)_3$ . Offenbar beeinflussen die speziellen sterischen Eigenheiten der Cyclooctatriene stark die Art der Komplexbildung.

Die Verbindungen I und V reagieren nicht mit  $[CPh_3]BF_4$  unter Hydridabspaltung. Beim Erwärmen in Hexan auf  $65^\circ C$  gehen sowohl I als auch II in guten Ausbeuten in das bekannte  $1,3,5-C_8H_{10}Fe_2(CO)_6$  über. Auch hier wird also eine offenbar metallkatalysierte Wasserstoffverschiebung analog der Reaktion des Molybdänkomplexes beobachtet.

SCHEMA 3



Aufgrund der guten Ausbeuten bei der Umwandlung muss vermutet werden, dass sich die Metallcarbonylgruppen in I und II auf der gleichen Seite des Olefins befinden und die Wasserstoffverschiebung unter Umständen synchron mit dem Verlust einer bzw. zweier Carbonylgruppen und der Ausbildung der Metall—Metall-Bindung einhergeht.

V lässt sich ebenfalls beim Erwärmen auf  $65^\circ C$  unter CO-Verlust in  $C_8H_{10}Fe_2(CO)_6$  überführen.

In Erweiterung unserer Versuche setzten wir nun auch Cyclonona-1,3,6-trien für unsere Umsetzungen ein, um abzuklären, inwieweit das beim Cycloocta-1,3,6-trien beobachtete Koordinationsverhalten typisch für cyclische 1,3,6-Triolefine war.

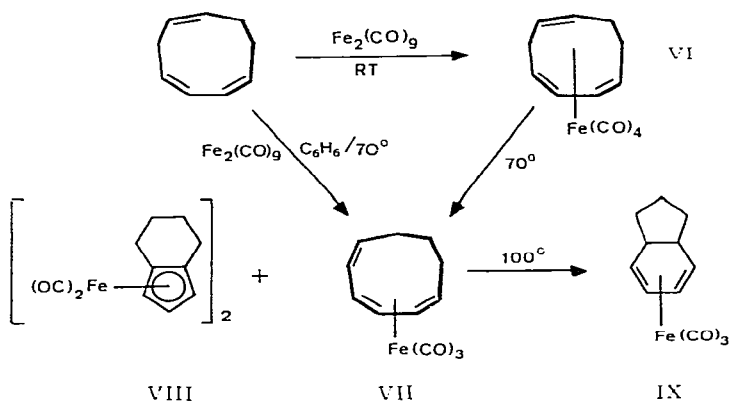
Modellbetrachtungen legten nahe, dass auch dieses Olefin in einer stark verdrehten Konformation vorliegt, wobei keine Struktur erreichbar schien, in der die Dien-Einheit auch nur annähernd planar war, ohne dass starke transannulare Wechselwirkungen der Methylenwasserstoffe auftraten. So zeigte sich auch, dass bei Umsetzung mit (Diglyme)Mo(CO)<sub>3</sub> oder (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> keine Metallkomplexe erhalten wurden. Die Bildung von Eisentricarbonylkomplexen erschien deshalb ebenfalls wenig wahrscheinlich.

Lässt man Cyclonona-1,3,6-trien bei Raumtemperatur mehrere Tage mit  $Fe_2(CO)_9$  in Methanol oder Pentan reagieren, so kann man ein wenig stabiles, gelbes Öl isolieren, dem aufgrund des IR- und des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums die Struktur eines  $1,3,6-C_9H_{12}Fe(CO)_4$  (VI) zugeordnet wurde. Es lässt sich nicht ohne weiteres entscheiden, welche der drei Doppelbindungen an die  $Fe(CO)_4$ -Gruppe koordiniert ist. Beim Erwärmen dieser Verbindung auf  $70^\circ C$  oder bei direkter Umsetzung von Cyclonona-1,3,6-trien mit  $Fe_2(CO)_9$  in Benzol bei  $70^\circ C$  bildet sich in guten Ausbeuten eine Verbindung  $C_9H_{12}Fe(CO)_3$  (VII) in Form

oranger Kristalle (Schema 4). Ausserdem entsteht in geringer Ausbeute eine braunrote Verbindung  $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  VIII), die aufgrund ihres IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums mit  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  "strukturanalog" ist.

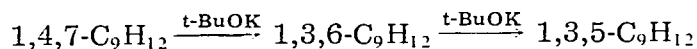
Die Verbindung VII enthält noch geringe Mengen eines weiteren Isomeren IX, wird jedoch durch mehrmalige Umkristallisation aus Hexan rein gewonnen. Aufgrund ihrer spektroskopischen und chemischen Eigenschaften ordnen wir ihr die Struktur des (Cyclonona-1,3,5-trien)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$  zu (vergl. Tab. 1 und 2).

SCHEMA 4



Auch hier kommt es also zunächst zur Bildung eines Tetracarbonylkomplexes VI, der dann unter Wasserstoffverschiebung und CO-Verlust in den stabileren Cyclonona-1,3,5-trienkomplex übergeht, dessen Ligand offenbar wesentlich besser zur Komplexbildung geeignet ist. Als zusätzlicher Beweis für diese Struktur mag gelten, dass VII beim Erwärmen auf  $100^\circ\text{C}$  vollständig in IX übergeht, dessen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit der Struktur von (Bicyclo[4.3.0]nona-2,4-dien) $\text{Fe}(\text{CO})_3$  im Einklang ist.

*cis,cis,cis*-Cyclonona-1,3,5-trien ist unseres Wissens in der organischen Literatur nur einmal erwähnt [10]. Es entsteht durch basenkatalysierte Umlagerung aus Cyclonona-1,4,7-trien.



Ueber thermische Wasserstoffverschiebungen in diesem System war bisher nichts bekannt. Dagegen lagert Cyclonona-1,3,5-trien unter recht milden Bedingungen ( $\tau_{1/2}$  1.15 h bei  $50^\circ\text{C}$ ) unter Ringschluss in Bicyclo[4.3.0]nona-2,4-dien um.

Im Fall des metallkoordinierten Olefins ist offensichtlich der erste Schritt der Umlagerung, also die Wasserstoffverschiebung, metallkatalysiert und verläuft wesentlich leichter als im freien Olefin, während der elektrocyclische Ringschluss im Komplex als zweite Umlagerung mit einer höheren Aktivierungsenergie als im freien Liganden verbunden ist, da synchron mit dem Ringschluss auch eine 1,2-Verschiebung der  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit einhergehen muss. Eine analoge Beobachtung wurde auch von Brookhart [11] bei der kinetischen Studie

der Umlagerung IV  $\rightarrow$  III gemacht, die eine höhere Aktivierungsenergie benötigt als der Ringschluss des nicht koordinierten Olefins.

Als weiterer Beweis für die Struktur von VII muss auch der Befund gewertet werden, dass sich die nicht koordinierte Doppelbindung leicht mit starken Säuren protonieren lässt.

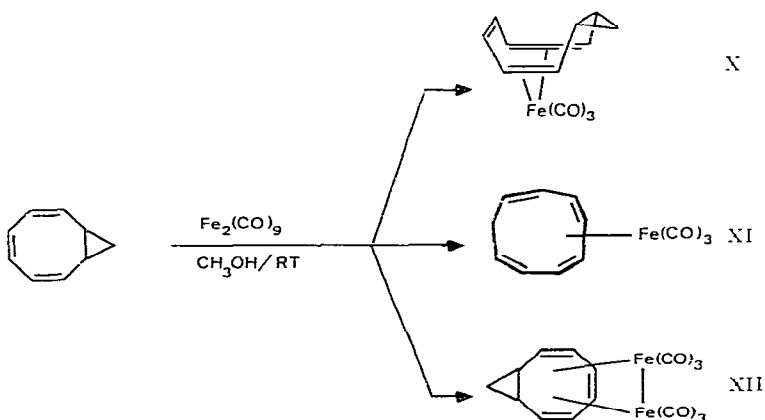


Eine Reduktion dieser Verbindung mit  $\text{NaBH}_4$  gelingt nur unter grossen Verlusten, wobei das entstehende instabile hellgelbe Produkt sich beim Versuch der chromatographischen Reinigung vollends zersetzt.

Aufgrund der an dem Reaktionssystem  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9/\text{CH}_3\text{OH}/\text{RT}$  gewonnenen Erfahrung erschien es uns sinnvoll, auch noch das mit Cycloocta-1,3,5-trien strukturverwandte Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien auf seine Reaktivität unter gleichen Bedingungen neu zu untersuchen. Bisherige Arbeiten hatten gezeigt [9], dass die Produktverteilung stark von der Wahl des Lösungsmittels und den Reaktionsbedingungen abhängig war.

Dieser Befund wird auch durch unsere Untersuchungen erhärtet. Bei Umsetzung in Methanol bei Raumtemperatur werden ausschliesslich drei Produkte gebildet, die chromatographisch vollständig getrennt werden können.

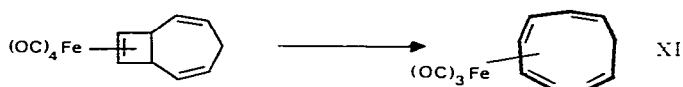
SCHEMA 5



Alle Produkte waren bereits früher beschrieben worden, fielen jedoch im allgemeinen nur als Nebenprodukte in z.T. sehr geringer Ausbeute an. Die sonst als Hauptprodukte gebildeten (Dihydroinden) $\text{Fe}(\text{CO})_3$  und (1-4 $\eta$ -Cyclononatraen) $\text{Fe}(\text{CO})_3$  [12] werden nicht gefunden. Die Bildung des erstmals von Deganello [13] kürzlich beschriebenen XI kann möglicherweise durch Ringöffnung eines zunächst gebildeten (8,9 $\eta$ -Bicyclo[5.2.0]nona-2,4,8-trien) $\text{Fe}(\text{CO})_4$  erklärt werden. Das freie Olefin ist in geringer Konzentration im dynamischen Gleichgewicht mit Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien vorhanden [14]. Die Ringöffnung im Komplex könnte dann analog zu den von Pettit [7] und Grimme [8] beschriebenen Ringöffnungen von Cyclobutenderivaten unter synchroner Abspaltung einer CO-Gruppe erfolgen.



SCHEMA 6



Überraschend ist auch die Struktur von X, die aufgrund des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von Brookhart [12] richtig gedeutet wurde. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum belegt die symmetrische Struktur, die die Tendenz dieses Ringsystems zur 1,5-Koordination, die wir bereits früher bemerkt hatten [15], deutlich macht. Die Bildung eines  $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{—Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexes, analog zu I und V, wird nicht beobachtet, wobei allerdings nicht auszuschliessen ist, dass dieser, falls er gebildet wird, sofort zu XII weiterreagiert.

Weitere Untersuchungen zur Komplexchemie der hier behandelten Liganden und zum thermischen Verhalten übergangsmetallkoordinierter Olefine sind zur Zeit im Gange.

### 3. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der organischen Liganden erfolgte nach Literaturangaben: 1,3,5- $\text{C}_8\text{H}_{10}$  [16], 1,3,6- $\text{C}_8\text{H}_{10}$  [16], 1,3,6- $\text{C}_9\text{H}_{12}$  [17], Bicyclo-[6.1.0]nona-2,4,6-trien [18]. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR-12, zur Aufnahme der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ein JEOL-C-60-HL bzw. ein Varian XL-100-12 Gerät.

#### (a) Darstellung von I und II

$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  wird mit einem Ueberschuss des Liganden zwei Tage bei Raumtemperatur in Methanol gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des gebildeten  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  wird der Rückstand in Hexan aufgenommen und filtriert. Nach Chromatographie an Aluminiumoxid (Woelm neutral, Aktivitätsstufe III) mit Hexan verbleibt eine orange Lösung, aus der bei  $-5^\circ\text{C}$  I in orangen Kristallen auskristallisiert. Weiteres Abkühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  liefert gelbes II. Beide Verbindungen werden noch einmal aus Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Ausbeute an I: 30%, an II: 10% bezogen auf  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . I: Gef.: C, 43.62; H, 2.55; Fe, 27.20.  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_7$  ber.: C, 43.52; H, 2.43; Fe, 26.98%. II: Gef.: C, 43.63; H, 2.27.  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_8$  ber.: C, 43.48; H, 2.28%.

#### (b) IV und V

Umsetzung von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und 1,3,5- $\text{C}_8\text{H}_{10}$  und Trennmethode wie oben. Bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisieren aus der Lösung orangefarbene Nadeln (V), die nochmals umkristallisiert werden. Smp.:  $72^\circ\text{C}$  (Zers.). Nach Abkühlen auf  $-80^\circ\text{C}$  kristallisiert IV, verunreinigt mit III. Nach mehrmaligem Umkristallisieren bei  $-80^\circ\text{C}$  ist IV rein. Smp.:  $20^\circ\text{C}$ . V: Gef.: C, 43.37; H, 2.21.  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_7$  ber.: C, 43.52; H, 2.43%.

#### (c) VI, VII, VIII und IX

Nach Umsetzung von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und 1,3,5- $\text{C}_9\text{H}_{12}$  wie zuvor resultiert ein

gelbes Öl (VI). Nach Kristallisation aus Pentan ( $-110^{\circ}\text{C}$ ) und Methanol ( $-80^{\circ}\text{C}$ ) ist die Verbindung spektroskopisch rein. Wegen der geringen Stabilität wurde keine befriedigende Elementaranalyse erhalten. Durch Reaktion von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und 1,3,6- $\text{C}_9\text{H}_{12}$  in Benzol und  $1\frac{1}{2}$  stündiges Rühren bei  $70^{\circ}\text{C}$  resultiert nach Abtrennung wie unter *a* eine gelbe Lösung, aus der bei  $-80^{\circ}\text{C}$  VII als oranger Festkörper gewonnen wird. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Hexan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  ist VII rein, Smp.:  $45^{\circ}\text{C}$ , Ausbeute bezogen auf  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ : 25%. Durch Elution der Säule mit Benzol kann ein weiteres dunkelbraunes Produkt VIII isoliert werden, das aus Toluol/Hexan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert wird, Ausbeute 5%.

1.0 g VII wird in 30 ml Heptan gelöst und 1 Stunde unter leichtem Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umfällen des Rückstands aus Hexan resultiert bei  $-80^{\circ}\text{C}$  ein hellgelber Festkörper IX, der bei ca.  $10^{\circ}\text{C}$  schmilzt. Ausbeute 700 mg, 70%. VII: Gef.: C, 55.29; H, 4.70.  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{FeO}_3$  ber.: C, 55.41; H, 4.65%. VIII: Gef.: C, 56.86; H, 4.89.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ber.: C, 57.17; H, 4.80%. IX: Gef.: C, 55.25; H, 4.85.  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{FeO}_3$  ber.: C, 55.41; H, 4.65%.

#### (d) X, XI und XII

Umsetzung wie unter *a*. Nach Chromatographie über Alox kann eine erste Zone bestehend aus XI und X abgetrennt werden. Die zweite Zone enthält reines XII, spektroskopisch identisch mit dem von Deganello beschriebenen Produkt [19]. Durch erneute Chromatographie der ersten Zone an einer 50 cm langen Kieselgelsäule (Aktivitätsstufe III) mit Hexan kann zunächst X als erste Zone und dann XII als zweite Zone vollständig separiert werden. Sie sind identisch mit den von Brookhart [12] und Deganello [13] beschriebenen Produkten.

#### Dank

Mikroanalysen wurden von A. Bernhardt, Mikroanal. Lab. und Herrn H. Frohofer, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich durchgeführt. Herrn R. Bischof danken wir für geschickte experimentelle Mitarbeit. A.S. dankt der Kommission zur Förderung des akademischen Nachwuchses für ein Stipendium. Die BASF Ludwigshafen unterstützte diese Arbeit durch ein grosszügiges Geschenk von Cyclooctatetraen.

#### Literatur

- 1 A. Salzer, *J. Organometal. Chem.*, **117** (1975) 245.
- 2 M.I. Foreman, G.R. Knox, P.L. Pauson, K.H. Todd und W.E. Watts, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1972) 1141.
- 3 W.R. Roth und W. Grimme, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 2347.
- 4 G. Schröder, *Cyclooctatetraen*, Verlag Chemie, 1965.
- 5 E.O. Fischer und H. Werner, *Metal  $\pi$ -Komplexes*, Elsevier, Amsterdam, 1966.
- 6 M. von Büren und H.J. Hansen, *Helv. Chim. Acta*, **60** (1977) 2717.
- 7 W. Sleight, R. Case, J.S. McKennis und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 287.
- 8 W. Grimme und E. Schneider, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 754.
- 9 G. Deganello, P. Uguagliati, L. Calligaro, P.L. Sandrini und F. Zingales, *Inorg. Chim. Acta*, **13** (1975) 247.

- 10 D.S. Glass, J.W.H. Watthey und S. Winstein, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 377.
- 11 M. Brookhart, N.M. Lippman und E.J. Reardon, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 247.
- 12 E.J. Reardon und M. Brookhart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4311.
- 13 M. Airoidi, G. Deganello und J. Kozarich, *Inorg. Chim. Acta*, 20 (1976) L5.
- 14 C.P. Lewis und M. Brookhart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 651.
- 15 A. Salzer, *J. Organometal. Chem.*, 107 (1975) 79.
- 16 W.O. Jones, *J. Chem. Soc.*, (1954) 1808.
- 17 W.H. Okamura, T.I. Ito und P.M. Kellett, *Chem. Commun.*, (1971) 1317.
- 18 S.W. Staley und T.J. Henry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1239.
- 19 G. Deganello, H. Maltz und J. Kozarich, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 323.
- 20 H. Egli, U. Vögeli und W. von Philipsborn, *Proceed. 11th Jerusalem Symposium, NMR Spectroscopy in Molecular Biology*, Reidel, Dordrecht, 1978, im Druck.