

## Short Communications

### Cycloheptatrien-(1.3.5)-eisen(0)-cycloheptadien-(1.3)

In Weiterverfolgung unserer Arbeiten zur Darstellung von Olefinkomplexen mit Hilfe einer speziellen Grignardmethode<sup>1-4</sup> gelang uns die Synthese eines reinen Eisen(0)- $\pi$ -komplexes mit siebengliedrigen cyclischen Olefinen.

Man lässt auf eine gekühlte ätherische Lösung von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid, die gleiche Mengen von Cycloheptatrien-(1.3.5) und Cycloheptadien-(1.3) enthält, Isopropylgrignardreagens einwirken. Nach Aufwärmen und bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zerfällt die primär gebildete Eisenalkylverbindung unter Freisetzung äquimolekularer Mengen an Propan und Propen, wobei die freigewordenen Koordinationsstellen des Metallatoms durch Olefinmoleküle besetzt werden können. Nach Methanolyse der rotbraunen Reaktionslösung lässt sich in vergleichsweise guter Ausbeute eine rotbraune, in feinverteilter Form gelborange gefärbte, kristalline Verbindung der Summenformel  $\text{FeC}_{14}\text{H}_{18}$  isolieren.

Zersetzt man den Komplex unter Stickstoff mit  $\text{FeCl}_3$  als Oxydationsmittel bei 80 bis 100° C, so lassen sich im abdestillierten Öl mit Hilfe des Gaschromatographen Cycloheptatrien-(1.3.5) und Cycloheptadien-(1.3) in annähernd gleichen Mengen nachweisen. In Verbindung mit dem bei der <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchung ermittelten Diamagnetismus und der Summenformel kommt dem Komplex somit die Struktur eines Cycloheptatrien-(1.3.5)-eisen(0)-cycloheptadien-(1.3) zu.

In ihren Eigenschaften fügt sich die Verbindung gut zwischen das Benzol-eisen-cyclohexadien-(1.3)<sup>1</sup> und das Cyclooctatrien-(1.3.5)-eisen-cyclooctadien-(1.5)<sup>2</sup> ein. Sie ist luftempfindlich und thermisch nicht sonderlich stabil. Die Löslichkeit in organischen Solvenzien ist erwartungsgemäss sehr gut; beim Stehen der Lösungen an der Luft tritt Abscheidung von Eisenoxyd und Geruch nach Benzaldehyd auf. Der Schmelzpunkt im geschlossenen,  $\text{N}_2$ -gefüllten Röhrchen beträgt 90-92° C, die Sublimationstemperatur im Hochvakuum 55-60° C.

Das PMR-Spektrum (gemessen in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) zeigt 5 breite Signalgruppen mit den relativen Intensitäten 2:1:4:4:4. Die Signalbandenmitten bei den  $\tau$ -Werten 5.18, 5.98 und 6.29 gehören den Protonen am  $\pi$ -gebundenen Teil der Liganden, die Signale bei 7.71 und 8.80 den Methylenprotonen an. Eine genauere Zuordnung lässt sich noch nicht treffen. Die wichtigsten Absorptionen im bandenreichen IR-Spektrum liegen bei 3003, 2981, 2920, 2865, 2817, 1439, 1421, 1344, 1325, 1296, 1163, 1101, 1028, 965, 860, 836, 827, 807, 512, 463, 449, 432, 417 und 399  $\text{cm}^{-1}$ .

Die vorliegende Verbindung stellt einen weiteren Beweis dafür dar, dass reine Olefinkomplexe von Übergangsmetallen auch ohne die stabilisierende Wirkung von Liganden wie CO existenzfähig sein können. Dem Rückbindungsvermögen von cyclischen Olefinen, d.h. deren Fähigkeit zur Aufnahme von nicht direkt an der Komplexbindung beteiligten *d*-Elektronen des Zentralatoms in unbesetzte Orbitale muss demgemäss entscheidende Bedeutung zukommen.

Weitere Untersuchungen deuten auch bereits auf die Existenz eines analogen gelben Rutheniumkomplexes hin.