

## Reaktive $\pi$ -Komplexe der elektronenreichen Übergangsmetalle

### VI \*. Katalytische und stöchiometrische Reaktionen von $\pi$ -Aren-Eisenkomplexen mit Alkinen

A. Funhoff, H. Schäufele und U. Zenneck\*

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,  
 D-6900 Heidelberg (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 3. November 1987)

#### Abstract

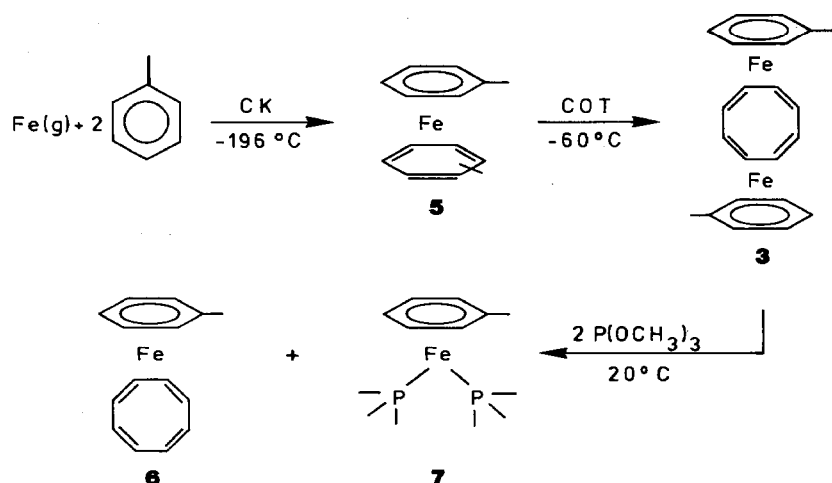
The reactive  $\pi$ -arene complexes bis(ethene)(toluene)iron, (toluene)(1-methylnaphthalene)iron, and bis(toluene)iron)cyclooctatetraene are catalysts for the cyclotrimerization of alkynes  $RCCR'$  ( $R, R' = H, CH_3, C_2H_5, t-C_4H_9, C_6H_5, COOCH_3$ ) to benzene derivatives. When  $R = R' = Si(CH_3)_3, CH_2OH$  or  $COOH$  the reaction fails. In the case of bis(ethene)(toluene)iron and acetylenedicarboxylic acid dimethylester a [2 + 2 + 2]cycloaddition of two alkynes and one ethene takes place. When the primary products of the catalytic reaction were trapped with trialkylphosphite, complexes of the type tris(trialkylphosphite)(alkynene)iron and tris[bis(trimethylsilyl)acetylene]bis(trimethylphosphite)diiron, become readily accessible.

#### Zusammenfassung

Die reaktiven  $\pi$ -Aren-Eisenkomplexe Bis(ethen)(toluol)eisen, (Toluol)(1-methylnaphthalin)eisen und Bis(toluoleisen)cyclooctatetraen katalysieren die Cyclotrimerisierung von Alkinen  $RCCR'$  ( $R, R' = H, CH_3, C_2H_5, t-C_4H_9, C_6H_5, COOCH_3$ ) zu Benzolderivaten. In den Fällen  $R = R' = Si(CH_3)_3, CH_2OH$  und  $COOH$  bleibt die Reaktion aus. Im System Bis(ethen)(toluol)eisen/Acetylendicarbonsäuredimethylester findet eine [2 + 2 + 2]-Cycloaddition zweier Alkine und eines Ethens statt. Abfangexperimente an den Primärprodukten der Katalyse mit Trialkylphosphit eröffnen einen guten Zugang zu Komplexen des Typs Tris(trialkylphosphit)(alkin)eisen und Tris[bis(trimethylsilyl)acetylen]bis(trimethylphosphit)dieisen.

---

\* V. Mitteilung siehe Ref. 1.



Schema 1

## Einleitung

Die katalytische Cyclootrimerisierung von Alkinen an  $\pi$ -Aren-Eisenkomplexen wurde erstmals von Weber und Brintzinger beobachtet, die Bis(hexamethylbenzol)eisen verwendeten [2]. Mit der Synthese neuer reaktiver  $\pi$ -Arenkomplexe des Eisens wie Bis(ethen)(toluol)eisen (1) [3], (Toluol)(1-methylnaphthalin)eisen (2) [4] und Bis(toluoleisen)cyclooctatetraen (3) (diese Arbeit) stellt sich die Frage nach den katalytischen Eigenschaften dieser Substanzgruppe neu, zumal die isoelektronischen Cyclopentadienylcobaltkomplexe mittlerweile breite Anwendung als Katalysatoren für Cycloadditionen gefunden haben [5,6]. Die Komplexe 1, 2 und 3 sind gut zugänglich und sie reagieren mit Liganden zwischen  $-20$  und  $+20^\circ\text{C}$ . Damit sind die Reaktionsbedingungen ausgesprochen schonend.

## Ergebnisse

### Darstellung der Katalysatoren

Die Synthesen von 1 und 2 wurden bereits beschrieben. Sie erfolgen durch Reaktion von Ethen [3] bzw. 1-Methylnaphthalin [4] mit dem Produkt der Cokondensation von Eisenatomen und Toluol, Bis(toluol)eisen (5) [7] bei tiefen Temperaturen. In analoger Weise reagiert 5 mit 1,3,5,7-Cyclooctatetraen (COT) im Unterschuss zu dem Zweikernkomplex Bis(toluoleisen)- $\mu$ -COT (3). Setzt man einen Überschuss von COT ein, so fällt überwiegend der Einkernkomplex (Toluol)(COT)eisen (6) an [8].

Aus der grossen Linienzahl des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von 3 ergibt sich die Schlussfolgerung, dass wir es mit einem Isomerengemisch zu tun haben, wobei die bekannten Strukturen entsprechender zweikerniger Eisentricarbonyl- und Cyclopentadienylcobaltkomplexe in Frage kommen [9] (Metalle *syn*- und *anti*-facial gebunden, 1,3- und 1,5- dienartige Bindung des COT). Im Gegensatz zu diesen Verbindungen ist 3 bei Raumtemperatur sehr reaktiv. Bei Umsetzung mit Trimethylphosphit wird in einer quantitativ verlaufender Reaktion ein Toluoleisen-Frag-

ment abgespalten und es entstehen die beiden Einkernkomplexe **6** und **7** im Verhältnis 1/1. Beides sind bekannte Verbindungen [8].

In Alkanen als Lösungsmittel zerfällt **3** schon bei  $-78^{\circ}\text{C}$  über Nacht zu metallischem Eisen und **6**, während aromatische Lösungsmittel wie Benzol und Toluol die Handhabung der Lösungen von **3** für kurze Zeit bei Raumtemperatur erlauben, bis auch hierbei ein Eisenspiegel gebildet wird. An der Luft ist **3** pyrophor, der Feststoff kann jedoch unter Inertgas gut gehandhabt und bei  $-20^{\circ}\text{C}$  unbegrenzt gelagert werden.

### Die Reaktion mit Alkinen

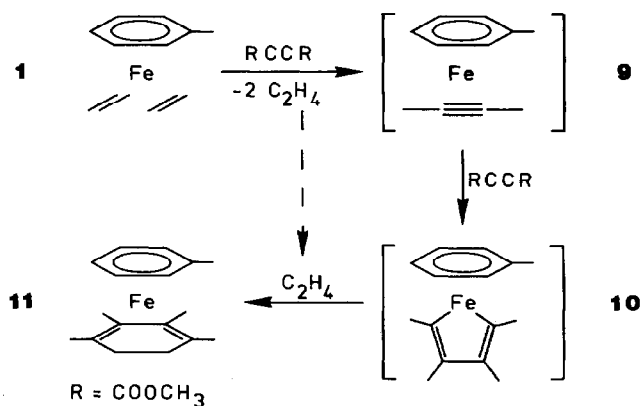
Die katalytischen Reaktionen von **1**, **2** und **3** mit Alkinen in Toluol laufen im wesentlichen gleich ab. Der Initialschritt der Katalyse findet bei unterschiedlichen Temperaturen statt. Diese Temperaturen decken sich mit anderen Substitutionsreaktionen, d.h. rasche Reaktionen mit Alkinen finden bei **1** ab  $-20^{\circ}\text{C}$ , bei **2** ab  $0^{\circ}\text{C}$  und bei **3** ab  $20^{\circ}\text{C}$  statt. Im Falle des reaktivsten Teilchens **1** zeigt sich die Katalyse ab  $-4^{\circ}\text{C}$  durch deutliche Wärmeentwicklung (Butin-2, Hexin-3) und unterhalb dieser Temperatur wird kaum Hexaalkylbenzol gebildet. Bei den beiden anderen Katalysatoren setzt die Cyclotrimerisierung unmittelbar mit der Substitutionsreaktion ein. Das Temperaturoptimum der katalytischen Reaktionen liegt zwischen  $10$  und  $20^{\circ}\text{C}$ . Ab  $60^{\circ}\text{C}$  wird die katalytisch aktive Spezies zerstört. Die wichtigsten Resultate sind in Tab. 1 zusammengefasst. Die unsymmetrischen Alkine **4f**–**4h** liefern überwiegend 1,2,4-Trialkylbenzole **8**. Das 1,2,4-Tritertiärbutylbenzol **8f** ist unseres Wissens noch nicht beschrieben worden. In Acetonitril als Lösungsmittel laufen die Reaktionen mit etwa den gleichen Ergebnissen ab. Pyridinderivate treten nur in kleinen Mengen auf.

Die relativ geringe Zahl von Katalysezyklen muss ihre Ursache in Konkurrenzreaktionen haben. Massenspektrometrisch können aus den Reaktionsrückständen sowohl Oligomere und Polymere der Alkine nachgewiesen werden, als auch Komplexe dieser Oligomere mit einem oder mehreren Areneisen-Fragmenten. Dabei wird überwiegend Toluol als Arenligand vorgefunden. Hexaalkylbenzole spielen

Tabelle 1

Katalytische Cyclotrimerisierung von Alkinen

Alkin	RCCR'		Katalysator	Temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	Cyclotrimer/Fe		Weitere nachgewiesene Produkte, Bemerkungen
	R	R'			1,2,4-	1,3,5-	
<b>4a</b>	H	H	<b>1 2</b>	0–20	5–6		Polyacetylen, 10 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Fe}$
<b>4b</b>	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	<b>1 2 3</b>	0–60	3–10		
<b>4c</b>	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	<b>1 2 3</b>	0–20	6–8		Pentamer
<b>4d</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	<b>1 2 3</b>	0–20	1		
<b>4e</b>	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	<b>1 2</b>	0–20	–		Dunkelbraune Lösung
<b>4f</b>	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	<b>2</b>	0–20	1–2	0.3–0.6	
<b>4g</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	<b>2</b>	0–20	4–6	2–3	
<b>4h</b>	$\text{COOCH}_3$	H	<b>1 2</b>	0–20	1–3	0.5–1.5	
<b>4i</b>	$\text{COOCH}_3$	$\text{COOCH}_3$	<b>2</b>	0–20	1		
<b>4i</b>	$\text{COOCH}_3$	$\text{COOCH}_3$	<b>1</b>	0–20	0.2		29% <b>11</b>
<b>4k</b>	$\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{OH}$	<b>1</b>	–20	–		Zersetzung von <b>1</b> bei $-20^{\circ}\text{C}$
<b>4l</b>	$\text{COOH}$	$\text{COOH}$	<b>1</b>	–20	–		Zersetzung von <b>1</b> bei $-20^{\circ}\text{C}$



Schema 2

eine untergeordnete Rolle. Bei **1** treten zusätzlich die Massen eines [2 + 2 + 2]-Cycloadditionsproduktes aus zwei Alkinen und einem Ethen als Komplex mit einem Toluoleisen-Fragment in kleinen Mengen auf. Bei dem Diester **4i** wird diese Verbindung zum Hauptprodukt (siehe unten).

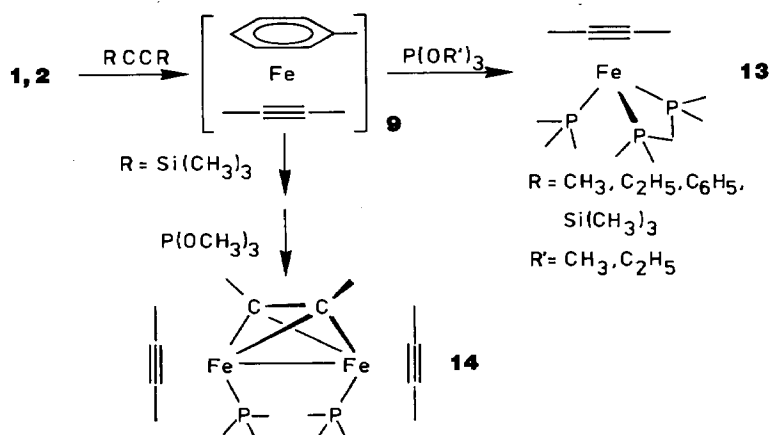
Die Ausbeuten an Benzolderivaten sind nicht vom Katalysator aber von den Substituenten des Alkins abhängig. Eine Ausnahme macht der Acetylendicarbonsäuredimethylester **4i**. Im Falle des Ethenkomplexes **1** wird einer der beiden Ethenliganden in das Reaktionsgeschehen mit einbezogen und es findet eine [2 + 2 + 2]-Cycloaddition zweier Alkine mit Ethen zum 1,2,3,4-Tetrakis(carbonsäuremethylester)-1,3-cyclohexadien statt, an das das Toluoleisenfragment komplex gebunden ist. Dieser Komplex **11** ist luftstabil und das Cyclohexadien kann mittels Fe<sup>3+</sup> freigesetzt werden. Als Folge dieser Reaktion sinkt die Ausbeute an dem Cyclotrimer stark ab.

Aus Umsetzungen von **1** und **2** mit cyclischen Olefinen und **4i**, die analoge [2 + 2 + 2]-Cycloadditionsprodukte liefern [10], kann abgeleitet werden, dass die Ethenliganden von **1** zunächst beide abgespalten werden und einer später wieder zum Aufbau von **11** angelagert wird. Auf diese Art und Weise lässt sich eine grössere Zahl von 1,3-Cyclohexadienen am Eisen aufbauen.

#### Folgereaktionen mit Trialkylphosphit

Das Primärteilchen **9** der Katalyse lässt sich durch Zugabe von geeigneten Liganden wie Trimethylphosphit oder Triethylphosphit im Temperaturintervall zwischen Initialschritt und Beginn der eigentlichen Katalyse abfangen. Es werden Tris(trialkylphosphit)alkineisen-Komplexe (**13**) erhalten, eine Substanzgruppe die in geringen Ausbeuten auch auf einem anderen Wege zugänglich ist [11]. Bei der Reaktion von **1** oder **2** mit Tolan kann nach längerer Reaktionszeit bei Raumtemperatur auch ein Zwischenprodukt **12** isoliert aber noch nicht charakterisiert und mit Trialkylphosphit umgesetzt werden, wobei **13d** in guter Ausbeute entsteht.

Im Falle des Bis(trimethylsilyl)acetylen tritt eine zusätzliche Reaktion auf, die das Primärprodukt **9e** wieder verbraucht. Neben dem Abfangprodukt **13e** wird der paramagnetische Zweikernkomplex Tris[bis(trimethylsilyl)acetylen]bis(trimethylphosphit)dieisen (**14**) Hauptprodukt der Folgereaktion mit Trimethylphosphit.



Schema 3

Die NMR-Signale von **14** zeigen die für paramagnetische Substanzen typische Verbreiterung, doch sind sie im Falle von  $^1\text{H}$  nur wenig verschoben. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR folgt die Verschiebung dem Curie-Weißschen Gesetz ( $\delta$  proportional zu  $1/T$  für  $T$  von 210 bis 350 K). Die Zahl und die relativen Intensitäten der NMR-Signale legen die dargestellte Struktur nahe. Alternative Strukturmodelle, in denen beispielsweise die beiden Phosphitliganden an einem Metall gebunden sind, können zur Zeit noch nicht ausgeschlossen werden.

## Diskussion

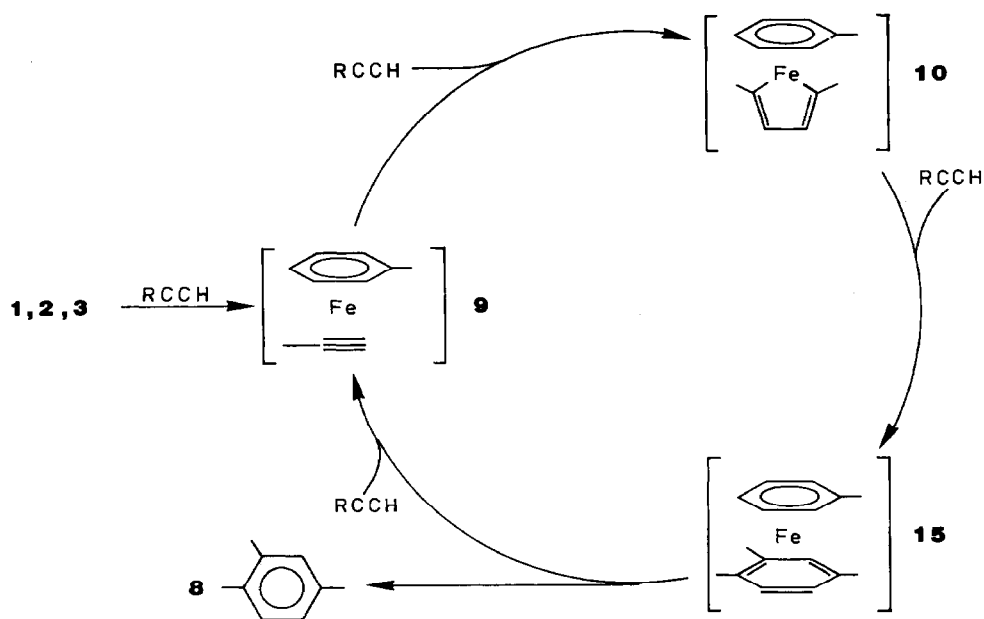
Wie die Schemata 2, 3 und 4 andeuten, nehmen wir an, dass die katalytische Cyclotrimerisierung durch eine Substitutionsreaktion eingeleitet wird. Diese Stufe **9** ist für **1** bis **3** identisch [12\*]. Damit steht in Übereinstimmung, dass keine Unterschiede zwischen den drei Katalysatoren gefunden wurden, es sei denn, dass die primär abgelösten Liganden später wieder in das Reaktionsgeschehen einbezogen werden, wie dies beim Aufbau von **11** geschieht. Auch die Bildung der Komplexe **13** aus **9** mit  $\text{P}(\text{OR})_3$  kann in diesem Sinne interpretiert werden.

Die Ferrolstufe **10** leitet sich aus den Überwiegen der 1,2,4-Trialkylbenzole bei der Cyclotrimerisierung der monosubstituierten Alkine ab.

Nimmt man die Argumente bei der analogen Reaktion an Cyclopentadienylcobaltkomplexen auf [13,14], so benötigt die C-C-Verknüpfung selbst kaum Aktivierungsenergie. Die Hauptbarriere resultiert aus der Abstossung der Substituenten, die insbesondere im Falle sperriger Gruppen die Annäherung der C-Atome bei der C-C-Bindungsbildung stark behindern können. Im Vergleich dazu ist die Wechselwirkung zwischen den Substituenten der Alkine und dem  $\pi$ -gebundenen Toluol schwächer. Die Substituenten werden bei **10** also bevorzugt in die Positionen 2 und 5 gelenkt.

Die Formulierung von **15** als  $(\eta^6\text{-Toluol})(\eta^4\text{-aren})$ eisen stützt sich auf mehrere Überlegungen: Der Aufbau des Sechsrings aus der C(4)-Einheit des Ferrols **10** mit

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Schema 4

einem Alkin dürfte in einer modifizierten Diels–Alder-Reaktion erfolgen und somit direkt zu **15** führen. Dieses Ergebnis liefert auch die theoretische Analyse der analogen Reaktion mit Cyclopentadienylcobaltkatalysatoren [14]. Dieses kinetische Argument wird weiter untermauert, da beim homologen ( $\eta^6$ -Benzol)( $\eta^4$ -hexaalkylbenzol)ruthenium sich das Hexaalkylbenzol als der im Vergleich mit dem Benzol bessere  $\eta^4$ -Ligand erwiesen hat [15]. Da die  $\eta^4$ -Koordination ein Zwischenzustand bei der Abspaltung eines ursprünglich  $\eta^6$ -gebundenen Arenliganden ist, ist die Ablösung des neu gebildeten Arens bevorzugt gegenüber der Abspaltung des Toluolliganden. Das wird durch die massenspektrometrischen Untersuchungen an den Reaktionsrückständen bestätigt.

Schliesslich konnte auch im Eisensystem die  $\eta^6, \eta^4$ -Koordination für das Edukt Bis(toluol)eisen (**5**) [7b] und für Bis(benzol)eisen [16] spektroskopisch gesichert werden. Das Ausbleiben der katalytischen Cyclotrimerisierung beim sperrig substituierten Bis(trimethylsilyl)acetylen (**4e**) steht mit den Vorstellungen über den Reaktionsablauf in Übereinstimmung. Die Substituenten erlauben die C–C-Verknüpfung nicht mehr und **9e** kann nicht zu **10e** abreagieren. Ein anderer Reaktionsweg führt jedoch zum Verschwinden des zunächst gebildeten **9e** und der paramagnetische Zweikernkomplex **14** wird zum Hauptprodukt der Folgereaktion mit Trimethylphosphit.

Vergleicht man die Aktivität der hier beschriebenen Katalysatoren **1–3** mit dem von Weber und Brintzinger untersuchten System Bis(hexamethylbenzol)eisen/Butin-2, so ist festzustellen, dass die Zahl der pro Eisenatom gebildeten Moleküle Cyclotrimer in unserem Falle geringfügig grösser ist.

Die Regioselektivität bei der Cyclotrimerisierung monosubstituierter Alkine gestattet zwar die Synthese des bislang noch nicht beschriebenen 1,2,4-Tritertiärbutylbenzols, doch ist der Überschuss dieses Isomers gegenüber dem

symmetrischen 1,3,5-Tritertiärbutylbenzol mit 3/1 zu klein für eine technisch anwendbare Synthese. Untersuchungen dieser Art lagen für das Eisensystem bislang noch nicht vor, im Falle von CyclopentadienylcobaltL<sub>2</sub>/Propin überwiegt das 1,3,5-Trimethylbenzol um den Faktor von etwa 2.5/1 gegenüber dem 1,2,4-Isomeren [6].

Der grösste Wert in den aufgefundenen Reaktionen liegt eindeutig darin, dass über die bei der Katalyse intermediär gebildeten Teilchen bislang schlecht zugängliche Substanzen wie der Alkinkomplexe **13d** gut verfügbar wurden und auf diesem Wege auch die neue Substanzklasse **14** erhalten wurde. Mit der [2 + 2 + 2]-Cycloaddition beim Aufbau von **11** schliesslich wurde eine weitere allgemeine Reaktion für das  $\pi$ -Aren-Eisensystem gefunden [10].

## Experimenteller Teil

Metallatomsynthesen wurden mit selbst konstruierten Reaktoren durchgeführt. Es handelt sich um Weiterentwicklungen des bekannten Prinzips der widerstandsbeheizten Metallverdampfung [7a,17]. Für Folgereaktionen im Temperaturbereich von  $-100$  bis  $0^\circ\text{C}$  wurden sie mit einem Kryomaten gekoppelt und mit einem Magnetrührer versehen. Alle Arbeiten wurden unter Inertgas ausgeführt, Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. NMR-Messungen: Varian EM 360, Bruker AC 200 und Bruker WP 300,  $\delta$ -Werte sind bezogen auf TMS intern oder Lösungsmittelsignal ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) bzw. 85% Phosphorsäure extern bei  $^{31}\text{P}$ . Massenspektren: MAT-CH7. C, H, P und Fe-Analysen wurden im Hause durchgeführt. Toluol, 1-Methylnaphthalin, Trimethylphosphit, Triethylphosphit, die Alkine und das Cyclooctatetraen wurden in Synthesequalität gekauft und nach Entgasung eingesetzt.

### *Synthese von Bis[( $\eta^6$ -toluol)eisen]- $\mu$ -cyclooctatetraen (3)*

5.0 g (89.5 mmol) Eisen und 260 g (2.8 mol) Toluol werden bei  $2 \times 10^{-2}$  Pa und einer Verdampferleistung von 78 A/12 V innerhalb von 2.5 h auf einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Oberfläche cokondensiert. 4.6 g (42.6 mmol) COT in 30 ml Petrolether (Siedebereich  $40$ – $60^\circ\text{C}$ ) werden anschliessend einkondensiert. Die Temperatur wird auf  $-70^\circ\text{C}$  angehoben und das Gemisch 4 h gerührt. Zum Schluss lässt man die Temperatur auf  $-30^\circ\text{C}$  ansteigen. Die Lösung wird aus dem Reaktor abgesaugt, dieser wird mit 300 ml Petrolether nachgespült und alles über Aluminiumoxid/5% Wasser filtriert. Das Produkt **3** kristallisiert über Nacht bei  $-78^\circ\text{C}$  in kupferfarbenen Blättchen aus: Ausbeute: 5.57 g (13.9 mmol, 32.6% bez. COT). Ab  $70^\circ\text{C}$  findet rasche Zersetzung, überwiegend zu **6**, Toluol und metallischem Eisen statt, ohne dass **3** zuvor schmilzt.  $^1\text{H-NMR}$ : 32 Signale im Bereich  $\delta = 1.8$ – $6.05$ . Analyse gef. (ber.) (%) Fe, 27.8 (27.9).

### *Katalytische Synthese von 1,2,4-Tritertiärbutylbenzol (8f) (Exemplarisch für die katalytischen Reaktionen)*

1 mmol **2** in 10 ml Toluol werden mit 0.82 g **4f** (10 mmol) bei  $-40^\circ\text{C}$  zusammengegeben und unter Rühren 4 h im Luftbad auf Raumtemperatur angewärmt. Das Lösungsmittel wird i.Vac. abgezogen und der Rückstand destillativ aufgearbeitet. Die beiden isomeren Tritertiärbutylbenzole wurden nicht getrennt. Durch Integration der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde das Verhältnis des 1,2,4-

Tritertiärbutylbenzols **8f** zu seinem symmetrischen 1,3,5-Isomeren zu 3/1 bestimmt. Ausbeute: 0.38 g (1.54 mmol, 46% bez. **4f**).

Daten von **8f**:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  1.33 (s, 9H), 1.50 (s, 9H), 1.53 (s, 9H), 7.13 (m, 1H), 7.51 (m, 1H), 7.69 (m, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  31.6 (q), 31.9 (q), 34.5 (s), 35.1 (q), 37.4 (s), 38.1 (s), 122.7 (d), 126.8 (d), 129.7 (d), 145.6 (s), 147.4 (s), 148.2 (s). Analyse gef. (ber.) (%) C, 87.93 (87.80); H, 12.36 (12.20).

*Synthese von [1,2,3,4-Tetrakis(carbonsäuremethylester)-1,3-cyclohexadien](toluol)eisen (**11**)*

1.2 mmol **1** in Toluol werden mit 0.51 g (3.6 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**4i**) bei  $-50^\circ\text{C}$  zusammengegeben und unter 4-stündigem Rühren im Luftbad auf Raumtemperatur angewärmt. Die flüchtigen Komponenten werden im Vacuum entfernt und der Rückstand mit Toluol/THF aufgenommen. Die Chromatographie über Aluminiumoxid/5% Wasser liefert mit THF als Laufmittel **11** als rote, gut begrenzte Zone. Der Mellitsäuremethylester **8i** verteilt sich über ein grösseres Elutionsmittelvolumen.

Umkristallisation aus Toluol/Petrolether liefert 0.16 g (0.35 mmol, 29%) rotes **11** und 0.105 g (0.25 mmol, 20.5%) **8i**.

Daten von **11**: Fp.  $151^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  1.08 (d, 2H), 2.05 (d, 2H), 2.12 (s, 3H), 3.39 (s, 6H), 3.62 (s, 6H), 4.3 (m, 5H) FD-MS  $m/e = 460$  ( $M^+$ , 100%). Analyse gef. (ber.) (%) C, 54.90 (54.78); H, 5.15 (5.22).

*Synthese von Tris(triethylphosphit)(tolan)eisen (**13d**)*

1.2 mmol **2** in 10 ml Toluol werden mit 0.423 g (2.4 mmol) Tolan bei  $-40^\circ\text{C}$  zusammengegeben und kurz gerührt bis das Tolan gelöst ist. Danach lagert man den Kolben 2 d ruhig bei Raumtemperatur. Ein dunkler Feststoff kristallisiert aus, die flüssige Phase wird abgehebert und die Kristalle mit Petrolether (40/60) gewaschen. Dieses noch nicht charakterisierte Material **12** enthält 6.3% Fe. Ausbeute 0.340 g (0.38 mmol Fe, 32%).

Zu diesem Ansatz wird bei Raumtemperatur 1 g (6 mmol) Triethylphosphit in 20 ml Toluol gegeben und 2 d gerührt. Die Farbe ändert sich dabei langsam von grün zu blauviolett. Die flüchtigen Komponenten werden im Vacuum entfernt, der Rückstand mit Petrolether (40/60) aufgenommen und über Aluminiumoxid/5% Wasser chromatographiert. **13d** läuft als intensiv blau gefärbte Bande, weitere schwächer gefärbte Banden blieben noch unaufgeklärt. Ausbeute an **13d** 0.145 g (0.198 mmol, 52% bez. Fe in **12**), die analytischen und spektroskopischen Daten stimmen mit Literaturangaben überein [11].

*Synthesen von Tris(trimethylphosphit)[bis(trimethylsilyl)acetylen]eisen (**13e**) und Tris[bis(trimethylsilyl)acetylen]bis(trimethylphosphit)dieisen (**14**)*

1.9 mmol **1** in 20 ml Toluol werden mit 0.65 g (3.8 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen bei  $-40^\circ\text{C}$  zusammengegeben und unter Rühren im Luftbad auf  $-10^\circ\text{C}$  angewärmt. 1.4 g (11.4 mmol) Trimethylphosphit werden hinzugefügt und das Gemisch weitere 2 h gerührt. Dieses wird direkt auf eine Säule aufgetragen und mit Toluol als Laufmittel über Aluminiumoxid/5% Wasser chromatographiert. **14** läuft als intensiv blauviolette Zone vor dem blauen **13e**.

Ausbeute **13e**: 0.06 g (0.1 mmol, 5.3%), Fp.  $178^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$



0.62 (s, 18H), 3.35 ("t", 27H).  $^{31}\text{P}$ -NMR (36.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  198.8. Analyse gef. (ber.) (%) C, 34.47 (34.12); H, 7.51 (7.58); P, 15.21 (15.51).

Ausbeute 14: 0.48 g (0.55 mmol, 58%), Fp. 148°C (Zers.).  $^1\text{H}$ -NMR (20°C, 300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -1.2 (36H), -0.8 (18H), 4.5 (18H). Alle Signale sind paramagnetisch verbreitert ( $b_{1/2} = 10\text{--}30$  Hz), die Verschiebungen sind stark temperaturabhängig.  $^{31}\text{P}$ -NMR (20°C, 36.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $b_{1/2}$  600 Hz,  $\delta$  2.6. Analyse gef. (ber.) (%) C, 41.47 (41.36); H, 8.17 (8.33); P, 7.25 (7.11).

## Dank

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk für die grosszügige Förderung des Projektes.

## Literatur

- 1 Teil V: L. Vasquez, H. Pritzkow und U. Zenneck, *Angew. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 2 S.R. Weber und H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 127 (1977) 45.
- 3 U. Zenneck und W. Frank, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 831.
- 4 U. Zenneck, *Organometallics*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 5 K.P.C. Vollhardt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 539.
- 6 H. Bönnemann, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 248.
- 7 (a) P.L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1969) 1033; (b) P.D. Morand und C.G. Francis, *Organometallics*, 4 (1985) 1653.
- 8 S.D. Ittel und C.A. Tolman, *Organometallics*, 1 (1982) 1432.
- 9 C.E. Keller, G.F. Emerson und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1388; H.P. Fritz und H.J. Keller, *Z. Naturforsch. B*, 16 (1961) 348.
- 10 U. Zenneck, H. Schäufele und H. Pritzkow, in Vorbereitung.
- 11 T.V. Harris, J.W. Rathke und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6966.
- 12 Das isostrukturelle ( $\eta^6\text{-Benzol}$ )( $\eta^2\text{-2-butin}$ )cobalt konnte dargestellt und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden, siehe Ref. 1.
- 13 Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Marokuma und H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1907.
- 14 P. Hofmann, München, pers. Mitteilung.
- 15 G. Huttner und S. Lange, *Acta Cryst.*, B28 (1972) 2049. A. Lucherini und L. Porri, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) C45.
- 16 S.F. Parker und C.H.F. Peden, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 411.
- 17 U. Zenneck, L. Suber, H. Pritzkow und W. Siebert, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 971.