

Einige Reaktionen an der Eisen–Eisen-Bindung im Tetracarbonyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dieisen

Peter Jutzi *, Jörg Schnittger, Jürgen Dahlhaus, Detlef Gestmann
 und Hans-Christian Leue

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße, W-4800 Bielefeld 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 21. März 1991)

Abstract

Reactions of tetracarbonyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalene)diiron (**1**) with the halides bromine and iodine, and with the reagent HCl/O₂, respectively, lead under cleavage of the iron–iron bond to the fulvalene-bridged dinuclear dicarbonyl-halide complexes ($\eta^5: \eta^5\text{-}^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4$)(CO)₄Fe₂X₂, with X = Br (**2**), I (**3**), and Cl (**4**). By reaction of **3** with the nucleophiles CH₃MgI, C₆H₅CH₂MgBr and C₅H₅Na, compounds of the type ($\eta^5: \eta^5\text{-}^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4$)(CO)₄Fe₂R₂ with R = CH₃ (**5**), CH₂C₆H₅ (**6**), and C₅H₅ (**7**) are formed. Treatment of **1** with potassium graphite, C₈K, yields the dipotassium diferrate **8**. Reactions of **8** with AsBr₃ and SbBr₃, respectively, lead to the metal complexes ($\eta^5: \eta^5\text{-}^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4$)(CO)₄Fe₂(ElBr₂)₂, with El = As (**9**), and Sb (**10**). It can be assumed that in all derivatives of **1** a *cisoid* orientation of the iron centers is maintained.

Zusammenfassung

Reaktionen von Tetracarbonyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dieisen (**1**) mit den Halogenen Brom und Iod bzw. mit dem Reagenz HCl/O₂ führen unter Spaltung der Eisen–Eisen-Bindung zu den Fulvalen-überbrückten zweikernigen Dicarbonyl-Halogen-Komplexen ($\eta^5: \eta^5\text{-}^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4$)(CO)₄Fe₂X₂ mit X = Br (**2**), I (**3**) und Cl (**4**). Durch Umsetzung von **3** mit den Nucleophilen CH₃MgI, C₆H₅CH₂MgBr und C₅H₅Na werden Produkte vom Typ ($\eta^5: \eta^5\text{-}^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4$)(CO)₄Fe₂R₂ mit R = CH₃ (**5**), CH₂C₆H₅ (**6**) und C₅H₅ (**7**) dargestellt. Durch Reaktion von **1** mit Kaliumgraphit, C₈K, ist das Dikalium-Diferrat **8** zugänglich. Umsetzungen von **8** mit AsBr₃ und SbBr₃ führen zu den Metallkomplexen ($\eta^5: \eta^5\text{-}^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4$)(CO)₄Fe₂(ElBr₂)₂ mit El = As (**9**) und Sb (**10**). Es kann angenommen werden, daß in allen Derivaten von **1** eine *cisoid*e Orientierung der Eisen-Zentren erhalten bleibt.

Einleitung

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese von 1,1',3,3'-Tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen-substituierten Carbonyl-Komplexen von Übergangsmetallen [1]. Besondere Aufmerksamkeit verdient Tetracarbonyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dieisen, ($\eta^5: \eta^5\text{-}^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4$)(CO)₄Fe₂ (**1**), der erste Fulvalen-überbrückte Carbonyl-Komplex mit einer Eisen–Eisen-Bindung. Ein unsubstituiertes Analogon

konnte bisher nicht erhalten werden, weswegen die Existenzfähigkeit eines derartigen Systems auch angezweifelt wurde [2].

Modellbetrachtungen an **1** lassen vermuten, daß die Eisen-Eisen-Bindung länger ist als in vergleichbaren Dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen-Dimeren [3]. Dies legt zwangsläufig eine gesteigerte Reaktivität von Verbindung **1** nahe.

Ein zusätzliches Interesse erfährt **1** durch den Umstand, daß eine Spaltung der Metall-Metall-Bindung immer zu *cisoiden* Eisen-Zweikernkomplexen führen sollte. Eine Konfiguration, in welcher die Metallfragmente *trans*-ständig zueinander angeordnet sind, sollte aufgrund der durch die raumerfüllenden tert-Butylgruppen in 1- und 1'-Stellung gehinderten Rotation der Cyclopentadienyl-Ringe um die exocyclische C-C-Achse ausgeschlossen werden können.

Wir haben aus diesen Gründen einige Reaktionen an der Eisen-Eisen-Bindung in **1** durchgeführt und berichten im Folgenden über die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Präparative Ergebnisse

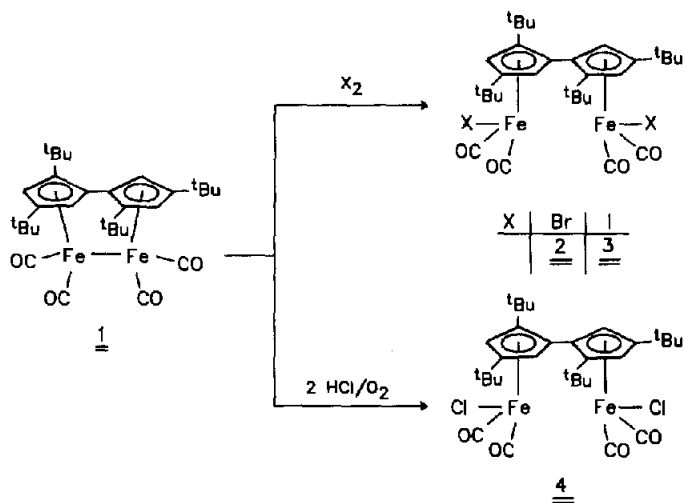
Die Synthese des Eisenkomplexes (η^5 : η^5 - t -Bu₄C₁₀H₄)(CO)₄Fe₂ ist in einer früheren Publikation durch Umsetzung von 1,1',3,3'-Tetra-tert-butyl-5,5'-dihydropentafulvalen [4] mit Pentacarbonyl-eisen in siedendem Methylcyclohexan beschrieben worden [1]. Bei diesem Verfahren wird eine Ausbeute von 21 Prozent erzielt. Verwendet man jedoch *n*-Decan als Lösungsmittel, so läßt sich die Ausbeute auf 52 Prozent erhöhen und die Reaktionszeit von 48 h auf 5 h verkürzen. **1** fällt bei dieser Synthese als rot-violettes Pulver an und kann nach entsprechender Reinigung für weitere Reaktionen genutzt werden.

Setzt man in Anlehnung an literaturbekannte Verfahren [5–7] eine Lösung von **1** in Chloroform bei -40°C direkt mit elementarem Brom um, so erhält man nach üblicher Aufarbeitung Dibrom-tetracarbonyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)diseisen (**2**). Verbindung **2** wird durch vorsichtiges Übersichten einer konzentrierten Chloroform-Lösung mit Petrolether und anschließende Kühlung auf -60°C analysenrein in Form rot-brauner Kristalle isoliert.

Die zu **2** analoge Diiod-Verbindung **3** wird auf ähnliche Weise dargestellt. Man erhitzt eine Lösung von **1** in Chloroform zusammen mit Iod unter Rückfluß. Die anschließende Aufarbeitung der braun-schwarzen Reaktionsmischung verläuft in Anlehnung zu der von **2**. Nach Kühlung auf -60°C fällt Diiod-tetracarbonyl-(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)diseisen (**3**) in tiefschwarzen, glänzenden Rhomben an.

Die Präparation von Dichlor-tetracarbonyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)diseisen (**4**) gelingt zwar analog durch Umsetzung einer Chloroform-Lösung von **1** mit flüssigem Chlor, bessere Ausbeuten aber erzielt man durch Reaktion von **1** mit Salzsäure unter Sauerstoff-Zutritt. Die erst schwarz-violette-Lösung färbt sich dabei orangerot. Man erhält **4** in Form eines leuchtend orange-roten Pulvers.

Die Ausbeuten an **2**, **3** und **4** liegen zwischen 60 und 75 Prozent, sind aber nicht optimiert worden. Alle drei Komplexe sind luft- und lichtstabil. Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man jeweils zwei Signale für die in bezug auf die 5,5'-Brücke unterschiedlichen tert-Butylgruppen. Des weiteren treten je zwei Resonanzen für die nicht äquivalenten Ringprotonen im Bereich von 4.80–6.72 ppm auf; diese Signale



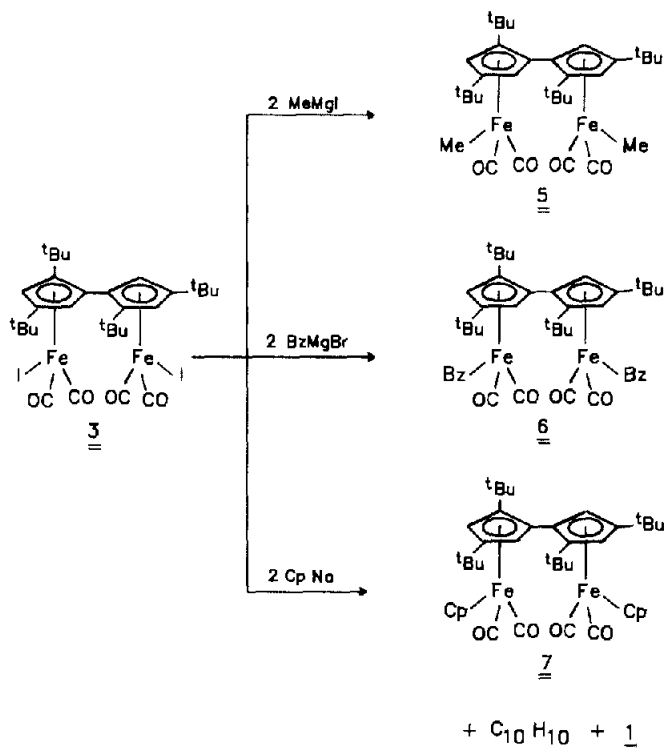
sind verbreitert. Die im Infrarot-Spektrum erkennbaren Banden zwischen 1981 und 2045 cm^{-1} weisen auf endständige Carbonyl-Einheiten hin. In den von **2**, **3** und **4** aufgenommen Massenspektren beobachtet man keine Molekülionen. Fragment-Ionen, welche den Massen $M - 4\text{ CO}$ und $M - 2\text{ CO} - 2\text{ Hal}$ zugeordnet werden können, haben offenbar eine erhöhte Bildungstendenz. Bei **3** und **4** liefert das Fragment mit der Masse $m/z = 57$ (CMe_3^+) den Basispeak, bei **2** ist es das Fragment mit $m/z = 28$ (CO^+).

Bekanntens Reaktionsprinzipien folgend, haben wir die Halogenide in Substitutions-Reaktionen zum Aufbau von Eisen-Kohlenstoff-Bindungen genutzt [5,6,8]. Die besten Ergebnisse konnten wir mit Diiod-tetracarboxyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dieisen (**3**) erzielen.

Versetzt man eine Lösung von Methylmagnesiumiodid in Diethylether bei -40°C mit einer Lösung von **3** in THF/Diethylether, so hellt sich die schwarz-violette Farbe der Lösung augenblicklich auf. Nach Filtration wird die blaßgelbe Lösung eingeeengt; der Rückstand wird in Dichlormethan/Petrolether bei -60°C zur Kristallisation gebracht. Man isoliert Dimethyl-tetracarboxyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dieisen (**5**) in ca. 50%. Ausbeute in Form caramelfarbiger Rhomben.

Dibenzyl-tetracarboxyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dieisen (**6**) läßt sich auf analoge Weise durch Umsetzung einer Lösung von **3** in THF mit Benzylmagnesiumbromid in Diethylether synthetisieren. Im Gegensatz zu **5** beobachtet man hier die Entfärbung von **3** erst beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur. Die Isolierung von **6** gestaltet sich schwieriger als bei der entsprechenden Dimethyl-Verbindung, da das bei der Darstellung von Benzylmagnesiumbromid mitentstandene Dibenzyl durch Chromatographie an Al_2O_3 /Petrolether abgetrennt werden muß. Der Komplex **6** kristallisiert aus Hexan bei -60°C in gelben Nadeln. Die Ausbeute ist mit etwa 20 Prozent eher gering.

Verwendet man in einer Reaktion mit **3** Natriumcyclopentadienid als Nucleophil, isoliert man Di(cyclopentadienyl)tetracarboxyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-penta-



fulvalen)dieisen (7) nach chromatographischer Aufarbeitung in 24% Ausbeute als orange-gelbe Kristalle. Hauptprodukt dieser Umsetzung ist der Zweikernkomplex 1, dessen Entstehung über eine Ummetallierungsreaktion oder über einen SET-Prozess erklärt werden kann. Zu erwartendes 1,1'-Dihydropentafulvalen kann aufgrund seiner hohen Polymerisationstendenz nicht nachgewiesen werden. Eine ähnliche Beobachtung ist bei der Reaktion von Cyclopentadienyl-Natrium mit Brom-dicarbonylcyclopentadienyl-eisen beschrieben. Auch hier wird neben dem gewünschten Produkt, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2$, der Zweikernkomplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ erhalten [5]. In der hier beschriebenen Reaktionssequenz kann die Entstehung von 1 zudem nur durch eine *cisoid*e Konfiguration von 3 erklärt werden.

Die Komplexe 5, 6, und 7 sind verhältnismäßig luft- und lichtstabil. Wie auch bei den Verbindungen 2, 3 und 4 beobachtet man bei 5, 6 und 7 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jeweils zwei Signale für die tert-Butylsubstituenten am Fünfring und zwei Resonanzen für die Ringprotonen. Diese haben jedoch im Gegensatz zu 2-4 Dublettstruktur; die Kopplungskonstanten liegen zwischen 1.8 und 2.1 Hz. Für die Protonen des σ -gebundenen Cyclopentadienyl-Systems in 7 beobachtet man aufgrund schneller metallotroper Umlagerungen bei Raumtemperatur nur ein Signal. Ein analoges Verhalten wird auch bei der Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ gefunden [9].

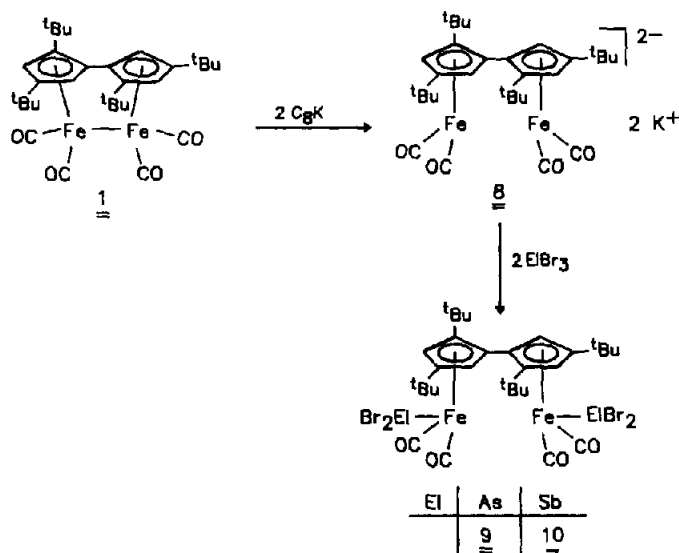
Infrarotspektren der Verbindungen 5-7 weisen auf endständige Carbonyl-Einheiten hin; die CO-Banden liegen zwischen 1933 und 1998 cm^{-1} .

Unser weiteres Interesse an der Verbindung **1** galt der Beantwortung der Frage, ob neben der oxidativen Spaltung der Fe–Fe-Bindung auch eine reduktive Spaltung möglich ist. Vergleichbare Reaktionen an Cp–Fe–Fe–Cp-Systemen sind seit längerem bekannt [6–8,10–16]. Im Folgenden beschreiben wir die Darstellung von Dikalium-tetracarbonyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)diferrat (**8**) und die Synthese von Mehrkernkomplexen des Typs (η^5 : η^5 - t Bu₄C₁₀H₄)(CO)₄Fe₂(ElBr₂)₂ [El = As (**9**), Sb (**10**)].

Tropft man eine Lösung von **1** in THF bei Raumtemperatur zu einer Suspension von frisch dargestelltem Kaliumgraphit in THF, beobachtet man augenblicklich eine Aufhellung der Reaktionsmischung von tiefrot nach hellrot. Nach Filtration erhält man eine tiefgelbe Lösung von Dikalium-tetracarbonyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)diferrat (**8**). Die Lösung ist extrem luftempfindlich, kann jedoch unter Inertgas längere Zeit gelagert werden. Auf die Isolierung und Charakterisierung von **8** wurde verzichtet. Ohne weitere Aufarbeitung kann die THF-Lösung direkt für weitere Reaktionen mit elektrophilen Agenzien verwendet werden.

Setzt man **8** mit stöchiometrischen Mengen Arsentribromid um, färbt sich die gelbbraune Lösung nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur rot, und es entsteht ein farbloser Niederschlag. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung isoliert man Bis(dibromarsenido)tetracarbonyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dieisen (**9**) als rotes Pulver. Mehrmaliges Umkristallisieren aus THF/Petrolether liefert **9** in Form leuchtend roter Stäbchen.

Die zu **9** analoge Antimon-Verbindung **10** kann auf ähnliche Weise dargestellt werden. Im Gegensatz zur Arsen-Verbindung ist hier jedoch eine Reaktionszeit von fünf Tagen erforderlich, bevor eine Farbvertiefung beobachtet wird und ein Niederschlag entsteht. Bis(dibromstibido)tetracarbonyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dieisen (**10**) ist nach Überschichten einer THF-Lösung mit Petrolether in Form orange-gelber Kristalle isolierbar.



Die Ausbeuten der Verbindungen **9** und **10** sind eher gering; die Synthesen sind jedoch nicht optimiert worden.

In den $^1\text{H-NMR}$ Spektren von **9** und **10** treten neben zwei Singulets für die tert-Butylgruppen je zwei Resonanzen für die ringgebundenen Protonen auf. Diese zeigen wie diejenigen der Dihalogen-Spezies **2–4** keinen Dublett-Charakter. Die Schwingungen der Carbonylgruppen werden im Infrarotspektrum zwischen 1979 und 2049 cm^{-1} beobachtet und weisen wiederum auf endständige CO-Einheiten hin.

In den Massenspektren von **9** und **10** wird das jeweilige Molekülion nicht beobachtet; der Basispeak ist jeweils auf das Fragmentation $m/z = 57$ (CMe_3^+) zurückzuführen.

Fazit

Aus dem Fulvalen-Komplex **1** können durch Reaktion an der Fe–Fe-Bindung nur solche Zweikern-Komplexe entstehen, in welchen die Eisen-Zentren *cis*-ständig zueinander angeordnet sind. Diese konfigurative Fixierung wird durch die tert-Butyl-Liganden am Fulvalen-System und die daraus resultierende gehinderte Rotation um die zentrale C–C-Bindung verursacht. Im Rahmen der hier beschriebenen Reaktion von **3** mit CpNa setzt die Entstehung von **1** eine *cis*oide Anordnung der Metallzentren in **3** voraus. Durch Kristallstrukturanalyse der mit **5** vergleichbaren Molybdän-Verbindung ($\eta^5: \eta^5\text{-}^i\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4$)(CO) $_6$ Mo $_2$ (CH $_3$) $_2$ konnte eine derartige Konfiguration bewiesen werden [17]. Es sei darauf hingewiesen, daß in zweikernigen Fulvalen-Systemen ohne Metall–Metall-Bindung eine *trans*-Anordnung den Regelfall darstellt [18–20]. Die in Systemen mit dem tetra-tert-butyl-Fulvalen-Liganden erstmals gefundene *cis*-Anordnung sollte im Rahmen des Studiums von kooperativen Effekten von Interesse sein.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. Schmelzpunkte (n. korr.): Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparatur, Probenröhrchen abgeschmolzen. NMR (Bruker AM 300): $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz) ext. TMS. IR-Spektren: Mattson Polaris FTIR/Atari 1040 ST. Massenspektren: Finnigan MAT 311 A (70 eV, 300 μA Emission); es sind nur charakteristische Fragment-Ionen angegeben. CH-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen; analytisches Labor der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

Tetracarbonyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dieisen (I)

Eine Lösung von 5.00 g (14.1 mmol) **1** und 12.0 g (61.0 mmol) Pentacarbonyleisen in 100 ml n-Decan wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbt sich tiefrot. Man filtriert vom Unlöslichen ab, wäscht mehrmals mit Dichlormethan und zentrifugiert die vereinigten Solventien. Die überstehende Lösung wird dekantiert und bei ca. 60°C i. Vak. eingeengt. Kühlung auf -20°C liefert **1** in Form eines amorphen, rot-violetten Pulvers. Ausbeute: 4.19 g (52%).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein [1].

Dibromtetracarboxyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dieisen (2)

Man löst 0.48 g (0.83 mmol) **1** in 15 ml Chloroform und versetzt bei -40°C mit einer Lösung von 0.31 g (1.94 mmol) Brom in 5 ml Chloroform. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung 12 h gerührt. Man wäscht anschließend mit wäßriger Natriumthiosulfat-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 , entfernt das Solvens i. Vak. und nimmt den Rückstand in 3 ml Chloroform auf. Man überschichtet mit 8 ml Petrolether und kühlt auf -60°C . **2** wird in Form rot-brauner Kristalle erhalten. Ausbeute: 0.42 g (69%), Schmp.: $218\text{--}223^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.85, 1.22$ (2s, $2 \times 18\text{H}$, $2 \times 2^t\text{Bu}$), 4.80, 6.72 (2s, $2 \times 2\text{Cp-H}$). IR (CsI-Preßling): $\nu = 2040, 1991\text{ cm}^{-1}$ (CO). MS [m/z (rel. Int. %)]: $M^+ - 4\text{CO}$ 622 (7.0), $M^+ - 4\text{CO} - \text{Br}$ 543 (3.6), $M^+ - 2\text{CO} - 2\text{Br}$ 520 (6.0), $^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Fe}^+$ 408 (3.5), $^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4^+$ 352 (4.8), $^1\text{Bu}_3\text{C}_{10}\text{H}_4^+$ 295 (5.9), $^1\text{Bu}_2\text{C}_{10}\text{H}_5^+$ 239 (7.3), CMe_3^+ 57 (78.8), CO 28 (100.0). Gef. C, 48.81; H, 5.46. $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ (736.16): Ber. C, 48.95; H, 5.48%.

Diiodtetracarboxyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dieisen (3)

Eine Lösung von 0.50 g (0.87 mmol) **1** und 0.48 g (1.89 mmol) Iod in 10 ml Chloroform wird 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Man kühlt auf Raumtemperatur ab und rührt weitere 12 h. Anschließend zersetzt man nicht umgesetztes Iod mit wäßriger Natriumthiosulfat-Lösung, trennt die organische Phase ab und trocknet über Na_2SO_4 . Nach Entfernen des Solvens i. Vak. nimmt man in 3 ml Dichlormethan auf, überschichtet mit 5 ml Petrolether und kühlt auf -60°C . **3** wird in Form schwarz-glänzender Rhomben erhalten. Ausbeute: 0.43 g (60%), Schmp.: $205\text{--}210^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.06, 1.14$ (2s, $2 \times 18\text{H}$, $2 \times 2^t\text{Bu}$), 4.84, 5.86 (2s, $2 \times 2\text{Cp-H}$). IR (CsI-Preßling): $\nu = 2029, 2022, 1988, 1981\text{ cm}^{-1}$ (CO). MS [m/z (rel. Int. %)]: $M^+ - 2\text{CO}$ 774 (3.0), $M^+ - 4\text{CO}$ 718 (26.4), $M^+ - 4\text{CO} - \text{I}$ 591 (5.8), $M^+ - 2\text{CO} - 2\text{I}$ 520 (1.3), $M^+ - 4\text{CO} - 2\text{I}$ 464 (1.1), $^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_6^+$ 183 (5.7), CMe_3^+ 57 (100.0). Gef. C, 43.51; H, 4.92. $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{I}_2\text{O}_4$ (830.14): Ber. C, 43.41; H, 4.86%.

Dichlortetracarboxyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dieisen (4)

Man löst 0.46 g (0.80 mmol) **1** in einer Mischung von 30 ml Ethanol, 30 ml Chloroform und 0.75 ml konz. Salzsäure. Anschließend leitet man 3 h Luft ein, wobei sich die zunächst tiefrote Lösung orange färbt. Nach Entfernen der Solventien i. Vak. nimmt man den Rückstand in 50 ml Chloroform auf und wäscht mit Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und bis auf 5 ml eingengt. Man überschichtet mit 10 ml Petrolether, kühlt auf -60°C und isoliert **4** als orange-rotes Pulver. Ausbeute: 0.39 g (75%), Schmp.: 150°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.72, 1.27$ (2s, $2 \times 18\text{H}$, $2 \times 2^t\text{Bu}$), 4.87, 6.12 (2s, $2 \times 2\text{Cp-H}$). IR (CsI-Preßling): $\nu = 2045, 1997\text{ cm}^{-1}$ (CO). MS [m/z (rel. Int. %)]: $M^+ - 2\text{Cl}$ 576 (3.0), $M^+ - 4\text{CO}$ 534 (1.0), $M^+ - 2\text{CO} - 2\text{Cl}$ 520 (12.6), $M^+ - 3\text{CO} - 2\text{Cl}$ 492 (4.7), $^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Fe}^+$ 408 (13.5), $^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4^+$ 352 (6.9), $^1\text{Bu}_3\text{C}_{10}\text{H}_4^+$ 295 (7.3), $^1\text{Bu}_2\text{C}_{10}\text{H}_5^+$ 239 (11.3), $^1\text{BuC}_{10}\text{H}_6^+$ 183 (6.3), CMe_3^+ 57 (100.0), CO 28 (62.5). Gef. C, 53.55; H, 5.89. $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ (647.25): Ber. C, 55.67; H, 6.23%.

Dimethyltetracarbonyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dieisen (5)

Zu 1.20 mmol CH_3MgI in 10 ml Diethylether tropft man bei -40°C eine Lösung von 0.39 g (0.46 mmol) **3** in THF/Diethylether 2:1. Die schwarzviolette Lösung wird sofort entfärbt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Man rührt 3 h und erwärmt dabei langsam auf Raumtemperatur. Anschließend wird filtriert und das Solvens i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 2 ml Dichlormethan gelöst, mit 4 ml Petrolether überschieftet und auf -60°C gekühlt. **5** wird in Form caramelfarbener Rhomben erhalten. Ausbeute: 0.14 g (50%), Schmp.: $207\text{--}212^\circ\text{C}$ (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.68$ (s, 6 H, $2 \times \text{Me}$), 1.12 (s, 36 H, $4 \times ^1\text{Bu}$), 4.45, 5.21 (2s, $2 \times 2 \text{ Cp-H}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.29$ (s, 6H, $2 \times \text{Me}$), 1.20, 1.21 (2s, $2 \times 18\text{H}$, $2 \times 2^1\text{Bu}$), 4.59, 4.93 (2 d, $^4J(\text{HH}) = 1.8 \text{ Hz}$, $2 \times 2\text{Cp-H}$). IR (CsI-Preßling): $\nu = 1996, 1934 \text{ cm}^{-1}$ (CO). MS [m/z (rel. Int. %)]: M^+ 606 (7.5), $M^+ - \text{CO}$ 578 (43.3), $M^+ - 2\text{CO} - 2\text{Me}$ 520 (98.4), $M^+ - 3 \text{ CO} - 2\text{Me}$ 492 (46.3), $M^+ - 4\text{CO} - \text{Me}$ 479 (100.0), $^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Fe}^+$ 465 (48.6), $^1\text{Bu}_2\text{C}_{10}\text{H}_5^+$ 239 (19.8), $^1\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{Fe}^+$ 232 (20.0), CMe_3^+ 57 (60.8). Gef. C, 63.05; H, 7.41. $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (606.41): Ber. C, 63.38; H, 7.65%.

Dibenzyltetracarbonyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dieisen (6)

Zu einer Lösung von 1.40 g (1.69 mmol) **3** in 20 ml THF tropft man bei -40°C unter Rühren 6.00 mmol Benzylmagnesiumbromid in 25 ml Diethylether. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur verfärbt sich die schwarz-violette Lösung nach tiefrot und ein hellbrauner Niederschlag fällt aus. Man rührt noch 2 h, entfernt die Solventien i. Vak. und nimmt den Rückstand in 50 ml Diethylether auf. Man filtriert vom Unlöslichen ab und chromatographiert an Al_2O_3 (Akt. III)/Petrolether, wobei die tiefgelbe Fraktion aufgefangen wird. Man entfernt das Solvens i. Vak., löst in 10 ml Hexan und kristallisiert bei -60°C . **6** wird in Form gelber Kristallnadeln erhalten. Ausbeute: 0.26 g (20%), Schmp.: 202°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.26, 1.36$ (2s, $2 \times 18\text{H}$, $2 \times 2^1\text{Bu}$), 2.98 (s, 4H, $2 \times -\text{CH}_2-$), 4.65, 5.04 (2d, $^4J(\text{HH}) = 2.1 \text{ Hz}$, $2 \times 2\text{Cp-H}$), 7.06–7.16 (m, 10Ph-H). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.10, 1.20$ (2s, $2 \times 18\text{H}$, $2 \times 2^1\text{Bu}$), 3.21 (s, 4H, $2 \times -\text{CH}_2-$), 4.46, 5.22 (2d, $^4J(\text{HH}) = 2.5 \text{ Hz}$, $2 \times 2\text{Cp-H}$), 7.20–7.50 (m, 10Ph-H). IR (CsI-Preßling): $\nu = 1998, 1987, 1941, 1935 \text{ cm}^{-1}$ (CO). MS [m/z (rel. Int. %)]: $M^+ - 2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ 576 (16.4), $M^+ - 2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5) - 2\text{CO}$ 520 (58.5), $M^+ - 2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5) - 3\text{CO}$ 492 (13.1), $^1\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{Fe}^+$ 232 (11.1), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$ 91 (100.0), CMe_3^+ 57 (18.1). Gef. C, 68.25; H, 7.58. $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (758.61): Ber. C, 69.67; H, 7.18%.

Di(cyclopentadienyl)tetracarbonyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dieisen (7)

Eine Lösung von 0.53 g (0.72 mmol) **3** in 10 ml THF wird mit 1.46 mmol Cyclopentadienylnatrium, gelöst in 13 ml THF, versetzt. Die Mischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abdestillieren des Solvens i. Vak. wird der verbleibende Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen und zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird eingeeengt und an Al_2O_3 (Akt. III)/Toluol chromatographiert, wobei man die violette bis gelbe Fraktion auffängt. Diese wird nochmals an Al_2O_3 (Akt. III)/Petrolether/Toluol chromatographiert. Die violette Fraktion enthält 0.22 g (53%) **1**. Die gelbe Fraktion wird aufgefangen, i. Vak. eingeeengt und auf -60°C abgekühlt. **7** fällt unter Toluol-Einschluß in Form orange-gelber Kristalle an. Ausbeute: 0.12 g (24%), Schmp.: 217°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.20, 1.26$ (2s, $2 \times 18\text{H}$, $2 \times 2^t\text{Bu}$), 3.95, 4.41 (2d, $^4J(\text{HH}) = 1.85$ Hz, $2 \times 2\text{Cp-H}$), 4.32 (s, 10H, $2 \times \text{C}_5\text{H}_5$), Signale für Toluol. IR (CsI-Preßling): $\nu = 1988, 1933$ cm^{-1} (CO). MS [m/z (rel. Int. %)]: $M^+ - 4\text{CO}$ 594 (100.0), $M^+ - 4\text{CO} - \text{C}_5\text{H}_5$ 529 (41.4), $^1\text{Bu}_3\text{C}_{10}\text{H}_4^+$ 295 (1.8), CMe_3^+ 57 (46.4). Gef. C, 71.82; H, 8.60. $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ (890.75); Ber. C, 72.81; H, 8.47%.

Dikalium-tetracarbonyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)diferrat (8)

Zu einer frisch hergestellten Suspension von 0.94 g (6.96 mmol) C_3K in 40 ml THF tropft man bei 0°C 1.00 g (1.74 mmol) **1** in 30 ml THF. Man erwärmt auf Raumtemperatur und rührt noch 1 h. Anschließend filtriert man über Florisil[®] und wäscht den Rückstand mehrmals mit THF. Die so erhaltene gelb-braune Lösung von **8** in THF wird direkt für weitere Reaktionen eingesetzt.

Bis-(dibromarsenido)tetracarbonyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dieisen (9)

Zu einer frisch hergestellten Lösung von 1.74 mmol **8** in 100 ml THF tropft man bei -40°C eine Lösung von 1.10 g (3.50 mmol) Arsentribromid in 40 ml THF und rührt 3 d bei Raumtemperatur. Das Solvens wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Man engt ein, überschichtet mit 10 ml Petrolether und kühlt auf -30°C . Nach Umkristallisation aus THF/Petrolether fällt **9** unter THF-Einschluß in roten Stäbchen an. Ausbeute: 0.35 g (19%), Schmp.: 150°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.84, 1.21$ (2s, $2 \times 18\text{H}$, $2 \times 2^t\text{Bu}$), 4.80 6.73 (2s, $2 \times 2\text{Cp-H}$), Signale für THF. IR (Nujol-Verreibung): $\nu = 2039, 2027, 1990, 1979$ cm^{-1} (CO). MS [m/z (rel. Int. %)]: $M^+ - 2\text{CO}$ 990 (0.8), $M^+ - 4\text{CO}$ 934 (0.4), $M^+ - \text{AsBr}_2$ 813 (22.4), $M^+ - 4\text{CO} - 2\text{Br}$ 776 (4.2), $M^+ - 2\text{CO} - 2\text{As} - \text{Br}$ 761 (7.1), $M^+ - \text{CO} - \text{AsBr}_2 - \text{Br}$ 706 (4.5), $^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4^+$ 352 (2.2), $^1\text{Bu}_3\text{C}_{10}\text{H}_4^+$ 295 (4.7), $^1\text{Bu}_2\text{C}_{10}\text{H}_5^+$ 239 (4.8), $^1\text{BuC}_{10}\text{H}_6^+$ 183 (4.2), CMe_3^+ 57 (100.0), CO 28 (15.8). Gef. C, 36.67; H, 4.57. $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{As}_2\text{Br}_4\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (1117.91); Ber. C, 36.53; H, 5.04%.

Bis-(dibromstibido)tetracarbonyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dieisen (10)

Zu einer frisch hergestellten Lösung von 1.74 mmol **1** in 100 ml THF tropft man bei -40°C eine Lösung aus 1.27 g (3.50 mmol) Antimontribromid in 40 ml THF, erwärmt auf Raumtemperatur und rührt noch 5 d. Das Solvens wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Man engt die Lösung ein, überschichtet mit 10 ml Petrolether und kühlt auf -60°C . Nach Umkristallisation aus THF/Petrolether fällt **10** unter THF-Einschluß in Form orange-gelber Kristalle an. Ausbeute: 0.20 g (10%), Schmp.: 138°C .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.85, 1.20$ (2s, $2 \times 18\text{H}$, $2 \times 2^t\text{Bu}$), 4.78, 6.75 (2s, $2 \times 2\text{Cp-H}$), Signale für THF. IR (Nujol-Verreibung): $\nu = 2049, 2038, 2012, 2004$ cm^{-1} (CO). MS [m/z (rel. Int. %)]: $^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Fe}_2\text{SbBr}^+$ 666 (2.8), $^1\text{Bu}_3\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Fe}_2\text{SbBr}^+$ 610 (40.7), $^1\text{Bu}_2\text{C}_{10}\text{H}_4^+$ 295 (4.0), $^1\text{Bu}_2\text{C}_{10}\text{H}_5^+$ 239 (4.4), $^1\text{BuC}_{10}\text{H}_6^+$ 183 (4.0) CMe_3^+ 57 (100.0), CO 28 (46.5). Gef. C, 36.70; H, 3.53. $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{Br}_4\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Sb}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (1283.68); Ber. C, 35.56; H, 4.39%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 P. Jutzi und J. Schnittger, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 629.
- 2 K.P.C. Vollhardt und T.W. Weidman, *Organometallics*, 3 (1984) 82.
- 3 B.F. Hallam, O.S. Mills und P.L. Pauson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 313.
- 4 R. Brand, H.-P. Krintmer, H.-J. Lindner, V. Sturm und K. Hafner, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 5131.
- 5 B.E. Hallam und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3030.
- 6 R.B. King, W.M. Douglas und A. Efraty, *J. Organomet. Chem.*, 69 (1974) 131.
- 7 T.F. Bitterwolf, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 197.
- 8 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 9 M.J. Bennett Jr., F.A. Cotton, A. Davison, J.W. Faller, S.J. Lippard und S.M. Morehouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4371.
- 10 K.D. Janda, W.W. McConnell, G.O. Nelson und M.E. Wright, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 139.
- 11 P. Pauster und W. Malisch, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 692.
- 12 M.L.H. Green und M.J. Smith, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 3220.
- 13 R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 475.
- 14 J.E. Ellis, R.W. Fennell und E.A. Flom, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2031.
- 15 M.E. Wright und G.O. Nelson, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 371.
- 16 D. Catheline und D. Astruc, *J. Organomet. Chem.*, 226 (1982) C 52.
- 17 P. Jutzi, J. Schnittger, B. Neumann und H.-G. Stammer, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) C13.
- 18 M.J. Freeman, A.G. Orpen, N.G. Connelly, I. Manners und S.J. Raven, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 2283.
- 19 M. Tilset und K.P.C. Vollhardt, *Organometallics*, 4 (1985) 2230.
- 20 M.D. Rausch, W.C. Spink, B.G. Conway, R.D. Rogers und J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 383 (1990) 227.