

JOM 23863

Reaktive π -Komplexe der elektronenreichen Übergangsmetalle

XIII *. (η^6 -Hexalkylbenzol)(η^4 -naphthalin)eisen-Komplexe: Synthese, Eigenschaften, Struktur und Reaktivität **

Catherine Brodt ^a, Shuqiang Niu ^b, Hans Pritzkow ^a, Martin Stephan ^a und Ulrich Zenneck ^{a,1}^a Anorganisch-Chemisches Institut und ^b Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 24. Mai 1993)

Abstract

(η^6 -Hexaalkylbenzene)(η^4 -naphthalene)iron- and (η^6 -hexaalkylbenzene)($\eta^{4-1,4}$ -dimethylnaphthalene)iron-complexes (alkyl = methyl and ethyl) can be prepared from bis(ethylene)(toluene)iron, the desired naphthalene derivative and three molecules of butyne or hexyne respectively. The products are formed by stoichiometric [2 + 2 + 2]-cyclic additions of the alkynes and a complete exchange of the coordination sphere of the metal below room temperature. The naphthalene ligands are bonded by four carbon atoms only, which causes an electronic separation inside the bicyclus. One can characterize the coordinated π^4 -moiety, which behaves like an 1,3-cyclohexadiene ligand, whereas the free π^6 -moiety acts like an annelated benzo ring. This causes a folding of the naphthalene along the line C1–C4 by 34°, away from the iron atom, and significant changes in the NMR spectra. In contrast to other (arene)(alkylnaphthalene)iron-complexes, with toluene or *p*-xylene as arene ligands, which decompose around 0°C, the hexaalkylarenes stabilize this type of compound significantly [$T_{dec.}$ for (hexamethylbenzene)(naphthalene)iron *ca.* 140°C]. Electrochemical investigations indicate a reversible redox equilibrium of the neutral complexes with the mono- and dications. However, the oxidized species are only stable at low temperatures. Extended Hückel MO-theoretical calculations indicate a structural change for the second oxidation product, since the energy of the π^6 : π^6 -dictation is lower than that of the η^6 : η^4 -dictation. Reactivity studies qualify (hexamethylbenzene)(naphthalene)iron as a selective catalyst for the cyclic trimerization of ester-substituted alkynes at temperatures as low as –30°C, but not for butyne or hexyne, not even at elevated temperatures.

Zusammenfassung

(η^6 -Hexaalkylbenzol)(η^4 -naphthalin)eisen- und (η^6 -Hexaalkylbenzol)($\eta^{4-1,4}$ -dimethylnaphthalin)eisen-Komplexe (Alkyl = Methyl und Ethyl) lassen sich aus Bis(ethen)(toluol)eisen, dem entsprechenden Naphthalinderivat und drei Molekülen 2-Butin bzw. 3-Hexin darstellen. Die Produkte bilden sich über stöchiometrische [2 + 2 + 2]-Cycloadditionsreaktionen der Alkine und einem kompletten Austausch der Koordinationssphäre des Metalls unterhalb Raumtemperatur. Die Naphthalinliganden sind nur mit vier Kohlenstoffkernen am Metall gebunden, was eine elektronische Auftrennung des Bicyclus zur Folge hat. Man kann den koordinierten π^4 -Teil charakterisieren, der sich wie ein 1,3-Cyclohexadien-Ligand verhält, während sich der freie π^6 -Teil als annellierter Benzoring beschreiben läßt. Das verursacht eine Faltung des Naphthalins entlang der Verbindungslinie C1–C4 um 34° weg vom Eisenatom und signifikante Änderungen in den NMR-Spektren. Im Gegensatz zu anderen (Aren)(alkylnaphthalin)eisen-Komplexen mit Toluol oder *p*-Xylol als Arenliganden, die sich ab etwa 0°C thermisch zersetzen, verursachen die Hexaalkylbenzole eine deutliche Stabilisierung dieser Substanzklasse [$T_{zets.}$ für (Hexamethylbenzol)(naphthalin)eisen *ca.* 140°C]. Elektrochemische Untersuchungen geben Hinweis auf reversible Redoxgleichgewichte zwischen den Neutralkomplexen und den Mono und Dikationen. Die oxidierten Spezies sind jedoch nur bei tiefer Temperatur stabil. Extended Hückel MO-theoretische Rechnungen deuten auf die Möglichkeit einer Strukturänderung für das zweite Oxidationsprodukt, denn das η^6 : η^6 -Dikation ist energetisch günstiger als das η^6 : η^4 -Dikation. Reaktivitätsstudien weisen (Hexamethylbenzol)(naphthalin)eisen als selektiven Katalysator für die Cyclootrimerisierung von estersubstituierten Alkinen ab –30°C aus, wohingegen Butin oder Hexin auch bei erhöhten Temperaturen nicht mit dem Komplex reagieren.

Correspondence to: Prof. Dr. U. Zenneck.

* XII. Mitteilung, s. Lit. [1].

** Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

¹ Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen, Deutschland.

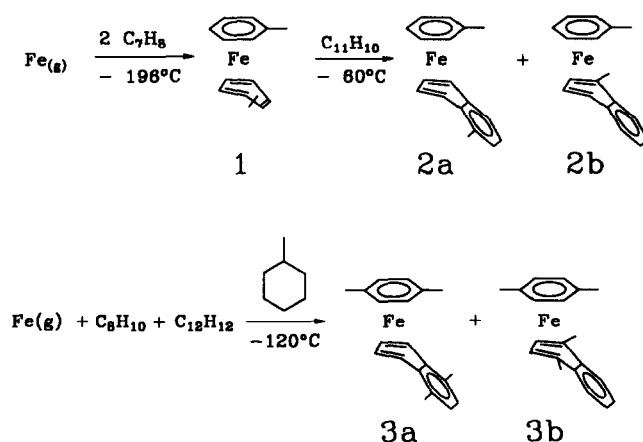
1. Einleitung

Seit der Entdeckung von Bis(benzol)chrom als dem zweiten Prototypen von Sandwichkomplexen durch Fischer und Hafner im Jahre 1955 [2] hat es nicht an Versuchen gefehlt, Bis(aren)metall-Komplexe darzustellen, die die 18-Valenzelektronen-(VE)-Regel verletzen, und die ersten erfolgreichen Untersuchungen dieser Art wurden in der gleichen Gruppe durchgeführt. Für die Eisentriade beispielsweise ergeben sich 20 VE, so daß sich die Frage stellt, ob und mit welchen Strukturen stabile Komplexe mit zwei Arenliganden gebildet werden. Bis(hexamethylbenzol)eisen (HMB)₂ Fe ist bei Raumtemperatur stabil, paramagnetisch mit zwei ungepaarten Elektronen und weist eine symmetrische $\eta^6:\eta^6$ -Struktur auf [3]. Es handelt sich also tatsächlich um eine 20 VE-Verbindung. Das stabilere (HMB)₂Ru hingegen ist diamagnetisch [4] und einer der beiden Liganden ist η^4 -gebunden [5]. Damit ist es eine 18 VE-Verbindung.

Geht man zu weniger alkylierten Arenen als Liganden des Eisens über, so sinkt die Stabilität ab und für Bis(benzol)eisen beobachtete Timms einen unter Umständen explosiven Zerfall bei etwa -50°C [6]. Die Strukturen von Bis(benzol)eisen [7] und Bis(toluol)eisen **1** [8] konnten matrixspektroskopisch aus Metall-Ligand-Cokondensationsprodukten abgeleitet werden, es handelt sich um $\eta^6:\eta^4$ -Komplexe. Damit muß es einen Spin-Crossoverpunkt mit einem Strukturwechsel für die Bis(aren)eisen-Komplexe in Abhängigkeit vom Methylierungsgrad des Arens geben. Aus präparativen Resultaten kann abgeleitet werden, daß bis zu zwei Methylgruppen pro Ring mit der diamagnetischen $\eta^6:\eta^4$ -Struktur verträglich sind, während sich Bis(mesitylen)eisen ähnlich wie der HMB-Komplex verhält [9].

Setzt man Naphthalinderivate als Liganden des Eisens ein, erhält man wieder nur bei tiefen Temperaturen handhabbare Produkte, denen $\eta^4:\eta^4$ - bzw. $\eta^6:\eta^6$ -Strukturen zugeschrieben wurden [8]. Die Synthese von unsymmetrischen (Aren)(aren')Fe-Komplexen mit einem monocyclischen Aren und einem Naphthalinderivat als Liganden, also (Aren)(alkylnaphthalin)eisen (**2**: Toluol/1-Methylnaphthalin; **3**: *p*-Xylol/1,4-Dimethylnaphthalin) gelang auf zwei Wegen über Metall-Ligand-Cokondensationssynthesen [10] (Schema 1).

Die Komplexe **2** und **3** konnten eindeutig als (η^6 -Aren)(η^4 -alkylnaphthalin)eisen-Derivate charakterisiert werden. Da ihre UV-Spektren denen der Bis(naphthalin)eisen-Derivate sehr ähnlich sind, kann man auch für diese Substanzgruppe eine analoge Struktur annehmen [8,10]. **2** und **3** zersetzen sich bei Temperaturen um 0°C , so daß man sie für Reaktionen bei tiefen



Schema 1.

Temperaturen einsetzen kann, wobei im ersten Schritt stets der schwächer gebundene Alkylnaphthalinligand substituiert wird [11].

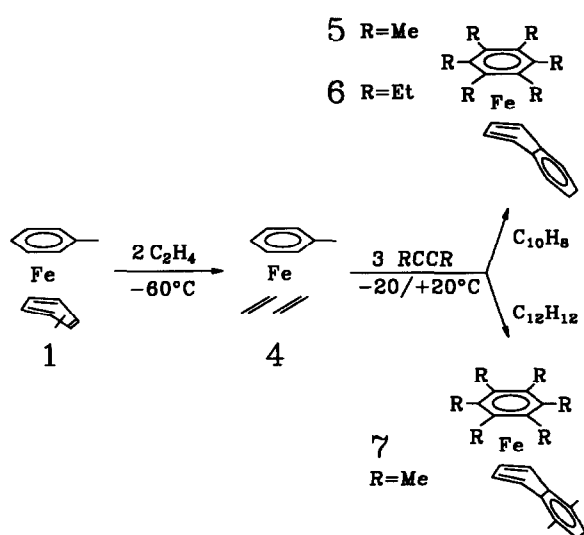
Da sich bei den Bis(aren)eisen-Komplexen eine starke Abhängigkeit der Eigenschaften vom Alkylierungsgrad der Arene ergeben hat, wollen wir dieser Frage auch für die Areneisen-Komplexe mit einem monocyclischen und einem bicyclischen Liganden nachgehen. Besonders interessiert uns:

- Welchem Strukturtyp folgen (Hexaalkylbenzol)-(naphthalin)eisen-Komplexe, $\eta^6:\eta^6$ oder $\eta^6:\eta^4$ und sind sie dia- oder paramagnetisch?
- Sind (Hexaalkylbenzol)(naphthalin)eisen-Derivate reaktive Areneisen-Komplexe, die man als Edukte für weitere Synthesen verwenden kann?

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese und Eigenschaften der Komplexe

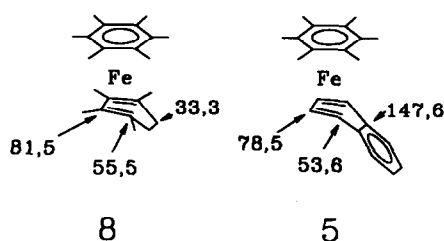
Im Gegensatz zu Benzol, Toluol oder den Xylenen ist es präparativ schwierig Hexaalkylbenzole direkt in Cokondensationsreaktionen einzusetzen, denn ihr Dampfdruck ist klein und die Schmelzpunkte liegen hoch, was mit dieser Technik nicht gut vereinbar ist. Es bietet sich daher eher an, die Hexaalkylbenzole an geeigneten reaktiven Eisen(0)-Komplexen aufzubauen und die Koordinationssphäre des Metalls mit dem Naphthalinderivat zu komplettieren. Die Cyclotrimerisierung von Alkinen gelingt mit **2** schon bei tiefen Temperaturen [11], doch wurden dabei bislang keine (Hexaalkylbenzol)(1-methylnaphthalin)eisen-Komplexe erhalten. Noch reaktiver als **2** ist das Bis(ethen)-(toluol)eisen **4** [12], welches Alkine schon ab -40°C cyclotrimerisieren kann [1]. Wir haben daher **4** mit 2-Butin bzw. 3-Hexin und Naphthalin bzw. 1,4-Dimethylnaphthalin umgesetzt und erhielten die gesuchten Komplexe **5**, **6** und **7** (Schema 2).



Schema 2.

Als Nebenprodukte entstehen geringe Mengen (Hexaalkylbenzol)(1,2,3,4-tetraalkylcyclohexa-1,3-dien)-eisen, in denen nicht nur eine Cyclotrimerisierung der Alkine, sondern auch eine [2 + 2 + 2]-Cycloaddition zweier Alkine mit einem Ethen aus 4 stattgefunden hat. (Hexamethylbenzol)(1,2,3,4-tetramethylcyclohexa-1,3-dien)eisen 8 wurde im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert. Die Reaktion versagt in der Kombination Hexin/1,4-Dimethylnaphthalin, auch analoge Versuche mit *t*-Butylacetylen/Naphthalin und Acetylendicarbonsäuredimethylester/Naphthalin blieben ohne isolierbare Produkte.

5, 6 und 7 sind thermisch viel stabiler als 2 und 3. Kristallines 5 läßt sich beispielsweise bei 110°C

Abb. 1. Vergleich der ^{13}C -NMR-Verschiebungen der η^4 -gebundenen Ringe von 5 und 8 (δ vs. TMS).

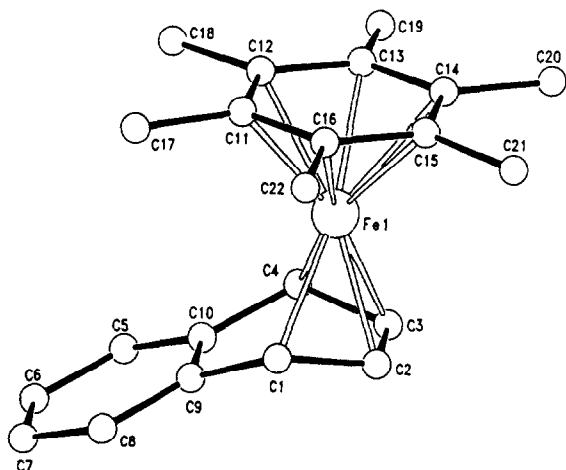
schmelzen und die Zersetzung der Schmelze setzt erst bei etwa 140°C ein. Lösungen zerfallen hingegen ab 30°C langsam unter Bildung eines Eisenspiegels.

Die ^{13}C - und ^1H -Kernresonanzspektren weisen die neuen Komplexe als diamagnetische Strukturanaloga der Toluol- und Xylol-Komplexe 2 und 3 aus und alle NMR-Signale der beiden untersuchten Kerne für die Komplexe 5–7 lassen sich durch einfache Spektrenvergleiche mit 2, 3, 8 und (η^4 -1,4-dimethylnaphthalin)(P(OR) $_3$) $_3$ Fe-Komplexen, (R = Alkyl, Aryl; 9: R = Methyl) [10,13] zuordnen. Sehr groß ist die Übereinstimmung der ^{13}C -Absorptionen für den koordinierten Teil des Naphthalins in 5 und die entsprechenden Positionen des gebundenen Tetramethylcyclohexa-1,3-diens in 8 (Abb. 1).

Die koordinierten Hexaalkylbenzole sind also η^6 -gebunden und Naphthalin und 1,4-Dimethylnaphthalin betätigen nur vier der zehn π -Elektronen in der Wechselwirkung mit dem Eisen. Ausweislich der NMR-Spektren verhalten sie sich in der metallbeeinflussten Seite wie koordinierte Cyclohexa-1,3-diene und der freie π^6 -Teil der Naphthaline unterscheidet sich kaum

TABELLE 1. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von 5

Fe–C1	2,078(2)	C1–C2	1,419(3)
Fe–C2	1,998(3)	C2–C3	1,401(4)
Fe–C3	2,008(3)	C3–C4	1,426(4)
Fe–C4	2,088(3)	C1–C9	1,471(3)
Fe–C9	2,854(3)	C4–C10	1,466(3)
Fe–C10	2,858(3)	C9–C10	1,398(3)
Fe–C11	2,086(3)	C–C-Abstände im freien Ring	1,352–1,398
Fe–C12	2,090(3)		
Fe–C13	2,080(2)	C–C-Abstände im HMB	1,407–1,429
Fe–C14	2,112(2)		
Fe–C15	2,109(2)	Beste Ebenen	max. Abweichung
Fe–C16	2,091(3)	A: durch C1–C4	0,002
Alle C–C–C-Winkel zwischen	119,4 (2)–120,8(2)	B: C5–C10	0,008
außer:		C: C11–C16	0,006
C1–C2–C3	114,9(2)	Abstand A–Fe	+1,60
C2–C3–C4	114,6(2)	Abstand C–Fe	–1,54
C1–C9–C10	114,1(2)	Winkel A/B	34,3
C4–C10–C9	113,9(2)	Winkel A/C	9,0

Abb. 2. Molekülstruktur von **5** im Kristall.

von rein organischen Benzoverbindungen. Die Entkopplung des Hückel-aromatischen π^{10} -Systems Naphthalin durch die Koordination ist also nahezu vollständig. Damit ist die erste Frage beantwortet. Beachtenswert ist jedoch, daß bei dem 1,4-Dimethylnaphthalinkomplex **7** nur das 5–8- η -Isomer auftritt, bei dem die Methylsubstituenten am freien Ring stehen, während für **2** und **3** jeweils die beiden möglichen Koordinationsisomere **a** und **b** beobachtet werden. Auch dabei bevorzugt das Metall aber die nicht alkylierte Seite des Bicyclus.

2.2. Kristallstruktur

Da Strukturdaten für η^4 -Arenmetall-Komplexe immer noch rar sind, haben wir von **5** eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt. Abbildung 2 zeigt die Molekülstruktur, in Tabelle 1 sind einige Abstände und Bindungswinkel aufgeführt.

Das Naphthalin von **5** ist η^4 -koordiniert und entlang der Achse C1–C4 um 34° abgelenkt. Die beiden Ligandhälften sind in sich planar. Der Faltungswinkel ist etwas kleiner als beim (5–8- η -1,3-dimethylnaphthalin)(P(OMe)₃)₂Fe **9**, bei dem 41° gefunden wurden [10]. Die Abstände Fe–C9 und Fe–C10 sind mit 2,85 Å deutlich länger als die übrigen Fe–C-Abstände (2,00 bis 2,11 Å) und damit zu groß, um hier eine Bindung anzunehmen. In Konsistenz mit den NMR-spektrosko-

pischen Befunden zeigen sich also nur geringe Strukturunterschiede bei den verschiedenen Fe⁰-Komplexen mit η^4 -Naphthalin-Liganden. Diese Aussage läßt sich noch weiter verallgemeinern, denn in allen Metallkomplexen mit η^4 -Arenliganden wurden bislang ähnliche Strukturverhältnisse gefunden [14]. Das (HMB)₂Ru beispielsweise weist einen Faltungswinkel von 43° auf [5].

2.3. Elektrochemie

(HMB)₂Fe synthetisiert man über das 18 VE-Dikation [(HMB)₂Fe]²⁺ [3], so daß ein Redoxgleichgewicht 5/5²⁺ möglich scheint, obwohl das Redoxpaar (Benzol)₂Fe/[(Benzol)₂Fe]²⁺ bislang nicht nachgewiesen werden konnte. Auch das Molekül **9** weicht einem solchen Gleichgewicht aus, indem es bei Oxidation rasch einen Phosphitliganden abspaltet [15]. Dieser Zerfallsweg ist für **5** versperrt, aber einer Stabilisierung von 5²⁺ zu 5a²⁺ durch Einebnung des Naphthalingerüsts und einer haptotropen $\eta^4 \rightarrow \eta^6$ -Umlagerung steht nichts im Wege. Der umgekehrte Fall, die durch eine Reduktion verursachte Umlagerung eines η^6 -gebundenen Naphthalinliganden zum η^4 -gebundenen Zustand wurde bereits beobachtet [16].

Cyclovoltammogramme von **5** sind in der Abb. 3. gezeigt, die elektrochemischen Daten sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Wegen der Kurzlebigkeit der Oxidationsprodukte bei Raumtemperatur, die zu rein irreversiblen Elektronentransfers führt, wurden die Cyclovoltammogramme in gekühlten Lösungsmitteln (DME und DMF) mit gefrorenem Bodenkörper elektrochemisch vermessen. An den jeweiligen Festpunkten der Lösungsmittel findet man je zwei fast punktsymmetrische Doppelwellen, die zwei Einelektronen-Oxidationsschritten von **5** entsprechen. Mit Peakstromverhältnissen von nahezu 1 und Peak-Peak-Separationen ΔE_p von 64 mV für beide Redoxvorgänge in DMF (in DME ist die Peak-Peak-Separation etwas größer) kann man von einer vollständigen Reversibilität der beiden Elektronentransfers ausgehen. Dies bedeutet, daß sich bei tiefer Temperatur das Kation 5⁺ und das Dikation 5²⁺ als in der elektrochemischen Zeitskala stabile Spezies bilden. Wegen der Thermolabilität insbesondere von 5²⁺ kann

TABELLE 2. Cyclovoltammetrische Daten von **5** in DMF

Temp.	0/+ (V)	$\Delta E_{p0/+}$ [mV]	i_p^{ox}/i_p^{red}	+ / + + (V)	$\Delta E_{p+ / + +}$ [mV]	i_p^{ox}/i_p^{red}
20°C	$E_p^{ox} = -0,70$	–	–	–	–	–
–60°C	–0,70	64	1	+0,07	64	1

ΔE_p : Abstand der Peakpotentiale in mV; $i_p^{ox(red)}$ Spitzenströme von Oxidation und Reduktion.

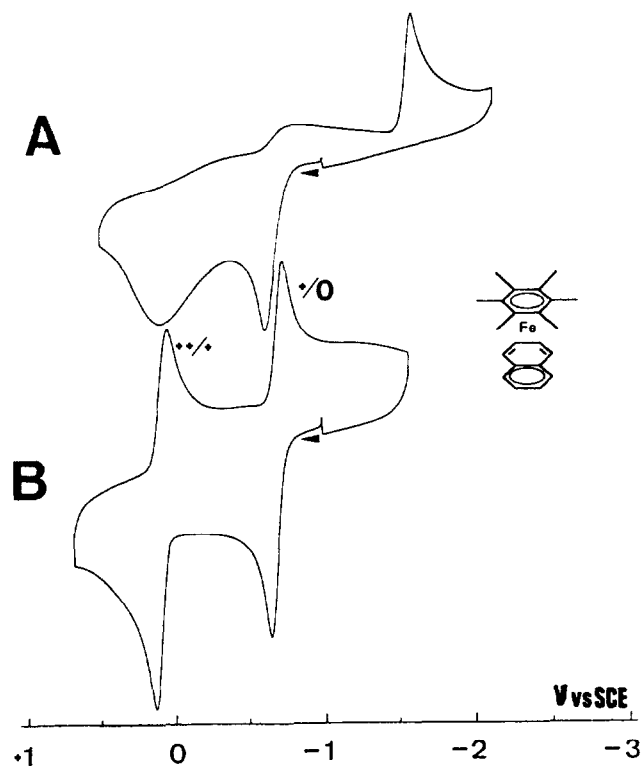


Abb. 3. Cyclovoltammogramme von **5** in DMF/TBAPF₆ an Pt-Elektroden. (A) $T = 20^\circ\text{C}$; (B) $T = -60^\circ\text{C}$.

dessen Struktur nicht experimentell bestimmt werden. Die Cyclovoltammogramme sind mit einer in der Zeitskala des Experiments raschen Strukturänderung ebenso vereinbar, wie mit analogen Strukturen aller drei Redoxstufen des Komplexes.

2.4. Extended Hückel MO-Rechnungen

Zu den beiden prinzipiellen Strukturen für **5**, die für den Neutralkomplex in Lösung und im Molekulkristall bestimmte $\eta^6:\eta^4$ -Struktur und die bislang noch nicht experimentell verifizierte koplanare $\eta^6:\eta^6$ -Struktur **5a**, wurden EH-Rechnungen [17] durchgeführt und dabei auch die Dikationen 5^{2+} und $5a^{2+}$ berücksichtigt. Um Vereinfachungsmöglichkeiten zu erhalten, wurde auch (Benzol)(naphthalin)eisen in den beiden entsprechenden Strukturen gerechnet (**10** und **10a**). Für H_{ij} wurde die modifizierte Wolfsberg-Helmholz Gleichung verwendet [18] und publizierte Atomparameter für H, C und Fe [19] eingesetzt. Es interessiert besonders, ob 5^{2+} oder $5a^{2+}$ bzw. 10^{2+} oder $10a^{2+}$ stabiler sind und welche Spinzustände, Singulett oder Triplett, in den alternativen Strukturen vorliegen.

Der Vergleich der Totalenergien (Tab. 3) der Moleküle **5** und **5a** ergibt in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden, daß **5** um 1,68 eV stabiler

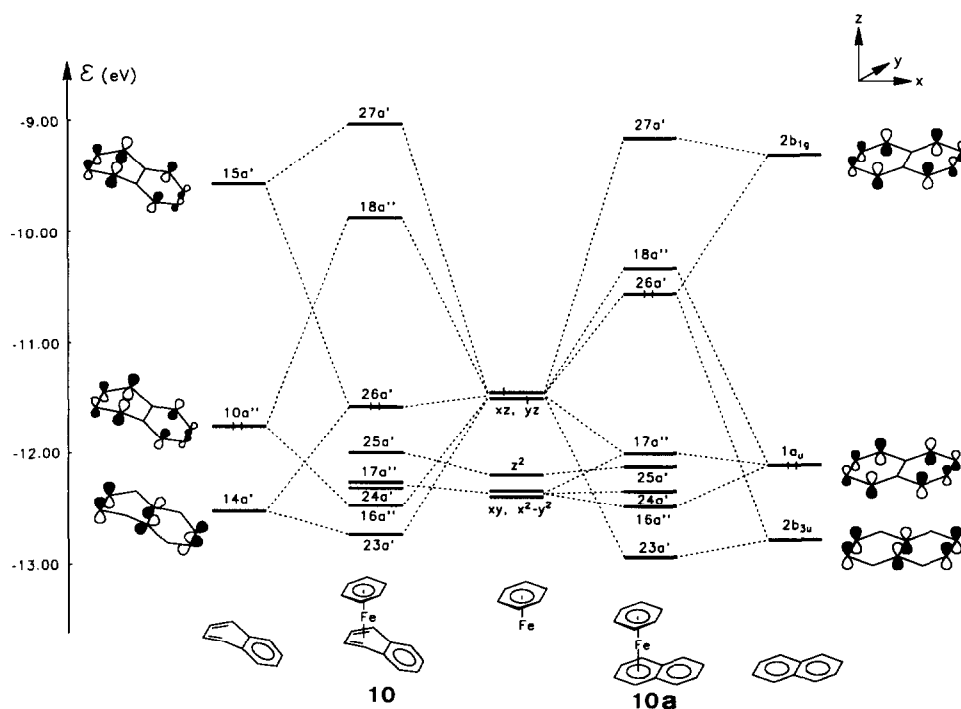


Abb. 4. Orbitalwechselwirkungsdiagramm für ein Benzoleisenfragment mit Naphthalin als η^4 - und als η^6 -Liganden.

TABELLE 3. Totalenergien und HOMO–LUMO-Abstände von (Aren)(naphthalin)eisen-Komplexen und ihren Dikationen

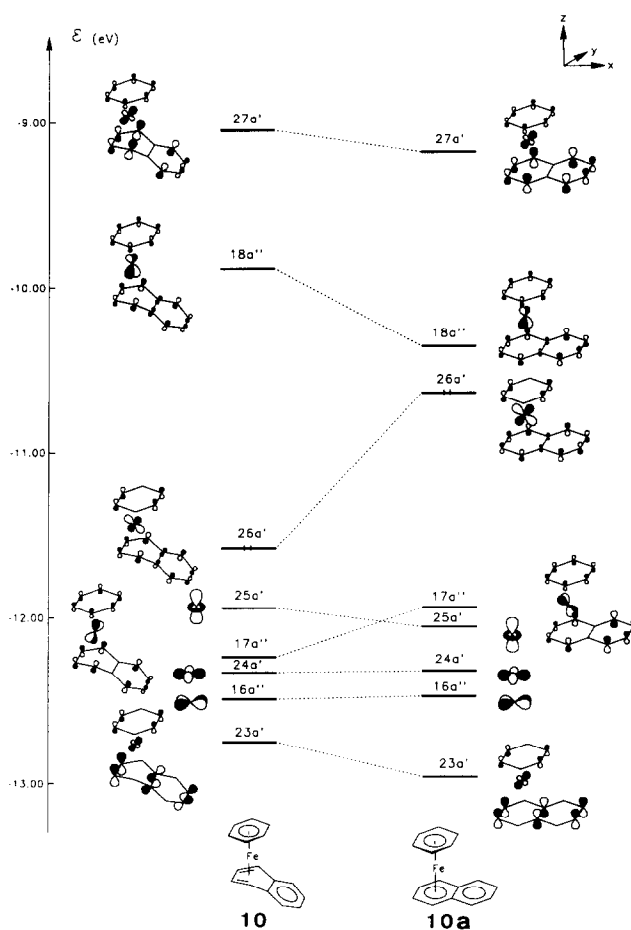
Molekül	Totalenergie ^a	ΔE_{H-L}	Molekül	Totalenergie	ΔE_{H-L}
10	–1415,399	1,38	10²⁺	–1392,539	0,58
10a	–1413,886	0,17	10a²⁺	–1394,840	1,50
5	–2021,512	1,45	5²⁺	–1998,920	0,69
5	–2019,836	0,16	5a²⁺	–1999,026	1,56

^a Alle Angaben in eV.

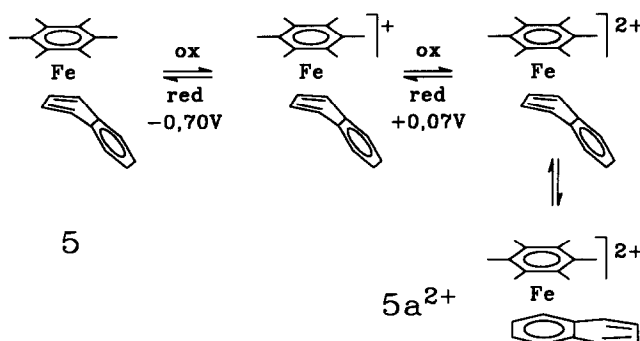
ist als **5a** und für **10** ergibt sich ein Energievorteil von 1,51 eV. In beiden Fällen ist der HOMO–LUMO-Abstand für die stabilere Spezies mit rund 1,4 eV so groß, daß sie in Übereinstimmung mit dem gefundenen Diamagnetismus von **5** und den mit **10** eng verwandten Komplexen **2a** und **2b** steht. Dies bedeutet, daß unabhängig vom Alkylierungsgrad des monocyclischen Arenliganden die η^6 : η^4 -Koordination für die neutralen Komplexe bevorzugt ist. Im Gegensatz hierzu ergibt der Vergleich der Gesamtenergien der Dikation **5²⁺**/**5a²⁺** und **10²⁺**/**10a²⁺** eine Energiepräferenz für die η^6 : η^6 -koordinierten Spezies **5a²⁺** und **10a²⁺**, die für das HMB-Komplexdikation **5a²⁺** mit 0,11 eV weniger deutlich ausfällt, als für das Benzolderivat **10a²⁺**, welches um 2,30 eV stabiler ist als **10²⁺**.

Die Abb. 4 zeigt das Wechselwirkungsdiagramm für das Benzoleisenfragment mit einem planaren und einem abgewinkelten Naphthalin, so daß **10** und **10a** resultieren. Die Wechselwirkung der energetisch entarteten und nur zur Hälfte besetzten Areneisenorbitale $4e_1(d_{xz}, d_{yz})$ mit den π -MOs **15a'**, **10a''** und **14a'** des abgewinkelten Naphthalins führt zu den Grenzorbitalen **18a''** und **26a'** von **10**, die sich durch einen großen HOMO–LUMO-Abstand auszeichnen (Tab. 3). Im Gegensatz dazu ergibt sich für **10a** ein sehr kleiner Abstand der Grenzorbitale, so daß für dieses Molekül ein Triplett-Grundzustand zu erwarten wäre.

Das Walsh-Diagramm Abb. 5 zeigt die Zusammenhänge für eine haptotrope Umlagerung des Naphthalinliganden **10** $\rightleftharpoons$ **10a**. Von **10** ausgehend kann man eine Bewegung des Eisens parallel zur koordinierten C_4 -Einheit in Richtung auf die Mitte des Naphthalinrings betrachten, wobei die besetzten Orbitale **23a'** und **26a'** deutlich aufspalten. Dieser Trend verstärkt sich bei Einebnung des Naphthalins, denn es handelt sich hierbei um eine stark bindende/antibindende Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem Bicyclus. Wird mehr oder weniger gleichzeitig das MO **26a'** durch Oxidation entleert, also **10a²⁺** gebildet, fällt diese wichtige antibindende Komponente zwischen dem Eisen und dem Naphthalin weg und der in Tab. 3 ausgewiesene Energiegewinn tritt ein. Für **5** und **5a** ergeben sich analoge Verhältnisse.

Abb. 5. Walsh-Diagramm für **10** und **10a**.

Damit spricht viel für die betrachtete haptotrope Umlagerung bei Oxidation von **5**. Die Cyclovoltammogramme stehen mit dieser Deutung im Einklang, wenn man voraussetzt, daß sich das Gleichgewicht **5²⁺** $\rightleftharpoons$ **5a²⁺** sehr schnell einstellt. Damit lassen sich die beobachteten Redoxvorgänge von **5** wie folgt interpretieren:



Schema 3.

2.5. Reaktivität von **5** gegenüber Alkinen

Mit **5** und **6** stehen erstmals diamagnetische Hexaalkylbenzoleisen-Komplexe als Edukte für weitere Synthesen zur Verfügung, die sich im Raumbedarf und elektronischen Einfluß der Substituenten auf das Areneisen-Fragment chemisch merklich von den Toluol- oder Benzoleisen-Komplexen unterscheiden sollten.

Wie **2** und **4** [1,11,20] katalysiert auch **5** die Cyclotrimerisierung von Alkinen zu Benzolderivaten. Während diese Reaktion für die thermolabilen Toluoleisen-Komplexe **2** und **4** mit 2-Butin und 3-Hexin bei -4°C einsetzt und im Falle des Acetylendicarbonsäuredimethylesters **11** nur stöchiometrischen Umsatz liefert [20], reagiert **5** auch bis 80°C nicht mit den Dialkylalkinen. Die katalytische Cyclotrimerisierung von **11** durch **5** zu Mellihsäurehexamethylester setzt hingegen bereits bei -30°C ein und der Katalysator stellt seine Tätigkeit erst nach 17 Cyclen ein.

Da die Reaktionstemperatur für die katalytische Reaktion weit unter der Zersetzungstemperatur von **5** liegt, kann der Platzbedarf der Substituenten des Hexamethylbenzols keine Rolle spielen, denn er müßte die Reaktion behindern und nicht etwa fördern. Damit kommen ausschließlich elektronische Gründe für die Befunde infrage. Die sechs Methylgruppen erhöhen die Elektronendichte induktiv im Areneisen-Fragment. 2-Butin und 3-Hexin als ebenfalls elektronenreiche organische Edukte werden damit benachteiligt, während das elektronenarme **11** bei Anlagerung an das Eisen einen Teil der Elektronendichte des (Hexamethylbenzol)eisens übernehmen kann. Die Reaktionskomponenten harmonisieren in den Konstellationen Toluoleisen/Alkin und Hexamethylbenzoleisen/**11** also gut miteinander weil jeweils eine elektronenreiche Komponente mit einer elektronenarmen kombiniert wird. Diese Deutung wird dadurch gestützt, daß die Kombination zweier elektronenreicher oder zweier elektronenarmer Substrate zu ungünstigeren Reaktionsabläufen führt.

Im ersten publizierten Bericht über eine katalytische Cyclotrimerisierung von 2-Butin an einem Areneisen-Komplex wurde die Bildung von etwa 5 Mol HMB pro Mol eingesetztem Komplex bei der thermischen Zersetzung von $(\text{HMB})_2\text{Fe}$ in Gegenwart großer Überschüsse von Butin beobachtet [21]. Die Reaktionsbedingungen sind aber so verschieden, daß ein direkter Vergleich mit den hier vorgelegten Ergebnissen nicht sinnvoll erscheint.

3. Experimenteller Teil

Die Experimente wurden unter nachgereinigtem Stickstoff oder Argon durchgeführt, die Lösungsmittel

nach Standardverfahren getrocknet und mit dem Inertgas gesättigt. Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Proben unter Stickstoff in einer Apparatur nach Dr. Tottoli bestimmt. NMR: Bruker AC 200 und WH 300; δ vs. TMS für ^1H und ^{13}C , bzw. in Bezug auf das LM-Restsignal und Umrechnung auf TMS; MS: Varian MAT CH7 und 8230; Elektrochemie: PAR M-173, 174, 175, 178, 179; Metrohm Meßzellen und Pt-Elektroden; alle Angaben in V vs. SCE; Verbrennungsanalysen wurden im Hause mit einem CHN-O-Rapid der Fa. Heraeus durchgeführt. Die Ausgangsmaterialien wurden in Synthesequalität gekauft und nach Entgasung und Sättigung mit Inertgas eingesetzt. **2** wird als Lösung in Toluol aus Eisendampf, Toluol und Ethen wie publiziert [12] dargestellt und nach Filtration über Aluminiumoxid/5% Wasser und komplexometrischer Bestimmung des Titers eingesetzt (Lagertemperatur -78°C).

3.1. Kristallstrukturanalyse

5 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellparametern $a = 7,368(5)$, $b = 27,26(2)$ und $c = 8,865(6)\text{\AA}$, $\beta = 100,62(5)^\circ$, $V = 1750\text{\AA}^3$, $Z = 4$. Die Intensitäten wurden mit einem Siemens-Stoe Vierkreis-Diffraktometer (Mo-K α , ω -scan) gemessen (4330 gemessene Reflexe, davon 3061 beobachtet mit $I > 2\sigma_i$, numerische Absorptionskorrektur). Die Verfeinerung (Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffe am Naphthalin in gefundenen Lagen isotrop, Methylwasserstoffatome als Teil einer starren Gruppe mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor) ergab $R = 0,040$ und $R_w = 0,048$. Alle Berechnungen wurden mit dem Programm SHELXS-86 und SHELX-76 [22] durchgeführt. Weiter Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57612, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3.2. Darstellung von (η^6 -Hexamethylbenzol)(η^4 -naphthalin)eisen **5** und (η^6 -Hexamethylbenzol)(1-4- η -1-4-tertramethyl-1,3-cyclohexadien)eisen **8**

1 g (8 mmol) Naphthalin, 0,900 g (16 mmol) 2-Butin und 0,65 g (3,2 mmol) Bis(ethen)(toluol)eisen **4** in 20 ml Toluol werden bei -50°C zusammengegeben. Man erwärmt innerhalb von 3 h auf -30°C , läßt den Ansatz 2 d bei -30°C stehen und rührt 1 Stunde bei R.T. nach. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen und bei -30°C chromatographiert ($\text{Al}_2\text{O}_3/5\% \text{H}_2\text{O}$). Aus der 1. braunen Fraktion (Laufmittel Petrolether) gewinnt man 10 mg (0,03

mmol = 0.9%) **8** und aus der grünen Toluolfraction 350 mg (1 mmol = 31,5%) **5** durch Auskristallisieren in der Kälte.

Daten von **5**: Fp: 110°C. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): δ = 6,45 (m; 2); 6,3 (m; 2); 5,37 (m; 2); 1,78 (s; 18); 1,45 (m; 2). $^{13}\text{C-NMR}$ (75,5 MHz, C_6D_6): δ = 147,6 (s); 122,6 (d, $J_{\text{C-H}}$ = 157,0 Hz) 119,2 (d, $J_{\text{C-H}}$ = 157,0 Hz); 91,9 (s); 78,5 (d, $J_{\text{C-H}}$ = 172,4 Hz); 53,6 (d, $J_{\text{C-H}}$ = 149,1 Hz); 16,1 (q, $J_{\text{C-H}}$ = 126,7 Hz). MS (EI): m/z (%) = 346 [M^+ ; 0,2]; 218 [$(\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_8)^+$; 0,3]; 162 [$(\text{C}_{12}\text{H}_{18})^+$; 70,8]; 147 [$(\text{C}_{11}\text{H}_{15})^+$; 100]; 128 [$(\text{C}_{10}\text{H}_8)^+$; 100]. Verbrennungsanalyse für: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Fe}$ (346,29) ber. C: 76,30%, H: 7,57%; gef. C: 76,01%, H: 8,04%.

Daten von **8**: Fp.: 110°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 1,92 (s; 18), 1,77 (s; 6); 1,32 (d; J_{HH} = 9,5 Hz; 2); 1,10 (s; 6); 1,01 (d; J_{HH} = 9,5 Hz; 2). $^{13}\text{C-NMR}$ (75,5 MHz, C_6D_6), (135 DEPT): δ = 90,7 (C); 81,5 (C); 55,0 (C); 33,3 (CH_2); 24,6 (CH_3); 16,1 (CH_3); 13,5 (CH_3). MS (EI): m/z (%) = 354 [M^+ ; 32,1]; 326 [$(\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4)^+$; 76,9]; 218 [$(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Fe})^+$; 39,3]; 162 [$(\text{C}_{12}\text{H}_{18})^+$; 61,6]; 147 [$(\text{C}_{11}\text{H}_{15})^+$; 100]; 136 [$(\text{C}_{10}\text{H}_{16})^+$; 25,8].

3.3. Umsetzung von (Hexamethylbenzol)(naphthalin)eisen **5** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **11**

56 mg (0,16 mmol) **5** wird in 30 ml Toluol gelöst und 1,52 g **11** unter Rühren dazugegeben. Das Gemisch erwärmt sich innerhalb weniger Sekunden und es erfolgt ein Farbumschlag von hellgrün nach dunkelbraun. Es wird eine Stunde nachgerührt. Die Reaktionslösung wird über $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%$ H_2O filtriert und mit Toluol nachgespült. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 1,15 g (2,7 mmol, 75,5% bez. **11**, 1690 % bez. **5**) Mellithsäurehexamethylester als farblosen Festkörper. Verlauf und Ausbeute sind im Temperaturbereich $-30^\circ\text{C}/+30^\circ\text{C}$ fast identisch. Auch an der unteren Temperaturgrenze ist die katalytische Cyclotrimerisierung in wenigen min schon weit zu den Produkten gelaufen.

3.4. Darstellung von (η^6 -Hexaethylbenzol)(η^4 -naphthalin)eisen **6**

Ansatz 1,0 g (7,8 mmol) Naphthalin, 1,2 g (15 mmol) 3-Hexin und 0,6 g (3 mmol) Bis(ethen)(toluol)eisen **4** in 20 ml Toluol. Durchführung und Aufarbeitung wie 3.2. Mit Petrolether/Toluol 8:2 eluiert man eine grüne Fraktion aus der 116 mg (0,27 mmol; 9%) (Hexaethylbenzol)(naphthalin)eisen **6** als Festkörper gewonnen werden kann.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 6,47 (m; 2); 6,35 (m; 2); 5,75 (m; 2); 2,29 (12); 1,65 (m; 2); 1,11 (18) $^{13}\text{C-NMR}$ (75,5 MHz, C_6D_6), (135 DEPT): δ = 148,4 (C); 122,9 (CH); 119,7 (CH); 97,9 (C); 77,9 (CH); 52,8 (CH); 22,7 (CH_2); 16,2 (CH_3). MS (FD): m/z (%) =

431 [$(\text{M} + 1)^+$; 32]; 430 [M^+ ; 100]; 428 [$(\text{M} - 2)^+$; 5]; 246 [$(\text{C}_{18}\text{H}_{30})^+$; 8].

3.5. Darstellung von (η^4 -1,4-Dimethylnaphthalin)(η^6 -hexamethylbenzol)eisen **7**

Ansatz: 1,0 g (6,4 mmol) 1,4-Dimethylnaphthalin, 0,8 g (15 mmol) 2-Butin und 0,6 g (3 mmol) Bis(ethen)(toluol)eisen (**4**) in 20 ml Toluol. Verlauf und Aufarbeitung wie 3.2. Bei der Säulenchromatographie eluiert man mit Petrolether/Toluol 1:1 eine grüne Fraktion, aus der man 218 mg (0,6 mmol; 19,4%) **7** auskristallisieren kann.

Fp.: 115 C. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): δ = 6,28 (s; 2); 5,40 (m; 2); 1,97 (s; 6); 1,81 (s; 18); 1,66 (m; 2). $^{13}\text{C-NMR}$ (75,5 MHz, C_6D_6), (135 DEPT): δ = 144,8 (C); 125,0 (C); 124,3 (CH); 92,0 (C); 78,3 (CH); 50,5 (CH); 18,0 (CH_3); 16,4 (CH_3). MS (FD): m/z (%) = 375 [$(\text{M} + 1)^+$; 41]; 374 [M^+ ; 100]; 372 [$(\text{M} - 2)^+$; 7]

Dank

Die Arbeiten wurden von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie finanziell gefördert.

Literatur

- 1 U. Schmidt und U. Zenneck, *J. Organomet. Chem.*, **440** (1992) 102.
- 2 E.O. Fischer und W. Hafner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **10** (1955) 665.
- 3 E.O. Fischer und F. Röhrscheid, *Z. Naturforsch., Teil B*, **17** (1962) 483.
- 4 E.O. Fischer und C. Elschenbroich, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 162.
- 5 G. Huttner und S. Lange, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **28** (1972) 2049.
- 6 P.L. Timms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 1033.
- 7 S.F. Parker und C.H.F. Peden, *J. Organomet. Chem.*, **272** (1984) 411.
- 8 P.D. Morand und C.G. Francis, *Organometallics*, **4** (1985) 1653.
- 9 H. Schäufele, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1989.
- 10 H. Schäufele, D. Hu, H. Pritzkow und U. Zenneck, *Organometallics*, **8** (1989) 369.
- 11 D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, C. Tolxdorff und U. Zenneck, in H. Werner und G. Erker (Hrsg.) *Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 2, Springer Verlag, Heidelberg, 1989; U. Zenneck, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 171; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29** (1990) 126.
- 12 U. Zenneck und W. Frank, *Angew. Chem.*, **98** (1986) 806; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25** (1986) 806.
- 13 U. Zenneck und H. Meth, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 14 E.L. Muetterties, J.R. Bleeke, E.J. Wucherer und T.A. Albright, *Chem. Rev.*, **82** (1982) 499; W.L. Gladfelter und J.W. Hull, *Organometallics*, **3** (1984) 605; J.O. Albright, L.D. Brown, S. Datta, J.K. Kouba, S.S. Wreford und B.M. Foxman, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 5518.
- 15 D. Hu, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1990.
- 16 R.D. Rieke, W.P. Henry und J.S. Arney, *Inorg. Chem.*, **26** (1987) 420.

- 17 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39** (1963) 1397; R. Hoffmann und W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **36** (1962) 2197.
- 18 J.H. Ammeter, H.B. Bürgi, J.C. Thibeault und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3686.
- 19 D.M. Hoffmann, R. Hoffmann und C.R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 3858; G. Calzaferri, L. Forss, I. Kamber und T. Hugentobler, *EHMO-Calculations ICONC and INPUTC*, 1990.
- 20 A. Funhoff, H. Schäufele und U. Zenneck, *J. Organomet. Chem.*, **345** (1988) 331.
- 21 S.R. Weber und H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **127** (1977) 45.
- 22 G.M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1976; *SHELXS-86*, Göttingen, 1986.