

Journal of Organometallic Chemistry, 220 (1981) 87–102
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DIE SYNTHESE NEUER KATIONISCHER (OLEFIN)- UND (DIEN)- (η^5 -CYCLOPENTADIENYL)EISEN-KOMPLEXE DURCH LIGANDENAUS- TAUSCHREAKTIONEN *

ECKHART K.G. SCHMIDT und CHRISTIAN H. THIEL **

Organische Chemie I, Ruhr-Universität, Postfach 10 21 48, D 4630 Bochum 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 29. Mai 1981)

Summary

Ligand exchange reactions provide an especially convenient access to synthetically interesting mono- and diolefin-complexes of the cationic (η^5 -cyclopentadienyl)iron. The complex [(dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)-iron]⁺ (I), for which an efficient method of preparation has been developed, serves as an ideal starting material for the synthesis of new and known half-sandwich complexes. The relatively mild reaction conditions permit detection of yet unobserved, thermodynamically less stable complexes.

Zusammenfassung

Ligandenaustauschreaktionen bieten einen besonders einfachen Zugang zu den präparativ interessanten Mono- und Diolefin-Komplexen des kationischen (η^5 -Cyclopentadienyl)eisens. Hierbei erweist sich der Komplex [(Dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)eisen]⁺ (I), für dessen Darstellung eine effiziente Methode entwickelt wurde, als ideales Ausgangsmaterial zur Synthese einer Reihe neuer und bekannter Halbsandwich-Verbindungen. Die relativ milden Reaktionsbedingungen erlauben den Nachweis bisher nicht beobachteter thermodynamisch instabilerer Komplexe.

Einleitung

Das kationische Fragment [(Dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen]⁺ (Fp⁺) bildet mit Olefinen Komplexe, in denen die C=C-Bindung drastisch veränderte

* Diese Ergebnisse sind Teil der Dissertationsarbeit von C.H. Thiel, Bochum, 1980.

** Gegenwärtige Anschrift: Department of Chemistry, The University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712 (U.S.A.).

Reaktivität zeigt und mit Nucleophilen (Nu) nach Gl. 1 unter Bildung von σ -Komplexen reagiert [1,2,3]. Als wertvolle präparative Methode zur Knüpfung einer neuen C—C-Bindung erweist sich die Addition von Carbanionen [4,5]. Wir berich-

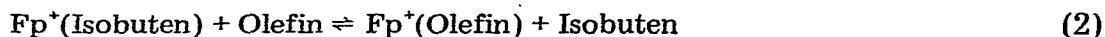


ten über einen ökonomischen und besonders problemlosen Zugang zu den als Ausgangsmaterial dienenden $\text{Fp}^+(\text{Olefin})$ -Komplexen.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung der Komplexe

Alle präparativ nutzbaren Methoden zur Gewinnung von $\text{Fp}^+(\text{Olefin})$ -Komplexen gehen letztlich aus vom Dimeren $(\text{Fp})_2$ und verlaufen über mehrere Zwischenstufen. Eines dieser Verfahren setzt den Isobutenkomplex II in einer Ligandenaustauschreaktion nach Gl. 2 ein [6,7].



(II)

Ein Mangel dieser Methode ist jedoch der relativ umständliche Zugang zur Ausgangsverbindung [6,8]. Eine entsprechende Austauschreaktion auf der Basis des Tetrahydrofuran-Komplexes I wurde kürzlich beschrieben (Gl. 3) [9].



(I)

Ein Nachteil dieses Verfahrens war bisher der Umstand, dass I nur nach einer "Silbersalzmethode" zugänglich war [9].

Wir fanden, dass in einer Eintopfreaktion aus $(\text{Fp})_2$ und Ligand eine Reihe von η^2 -Olefin- und η^1 -Heteroligand-Komplexen direkt gewonnen werden können [10]. Insbesondere wurde nun I in sehr guten Ausbeuten zugänglich und eröffnete eine attraktive Route (Gl. 3) zu den Olefinkomplexen. Neben den auf diese Weise und durch Austauschreaktionen mit anderen Fp^+ -Komplexen erstmals neu dargestellten Verbindungen (Tab. 1, 2), deren Eigenschaften weiter unten diskutiert werden, haben wir nach diesem Verfahren mehrere schon bekannte Komplexe synthetisiert. Als Liganden wurden nachfolgende Olefine eingesetzt: Ethen (Ausbeute: 70.6%) [6,9,11,12]. Propen (71.3%) [12,13], 1-Buten (70.0%) [12], 1-Penten (34.2%) [5], 1-Octen (81.4%) [14], *Z*-Buten (75.7%) [12,13], *E*-Buten (68.4%) [12], Isobuten (50.0%) [6], Butadien-1,3 (81.8%) [6,13,15], Isopren (72.9%) [5], Pentadien-1,3 (68.8%) [16], Cyclohexen (9.3, 87.9% *) [6,9,12,13], Cyclohepten (65.5%) [6,7,9,14], Cycloocten (74.4%) [6,7,14], Norbornen (82.2%) [12], Cyclohexadien-1,3 (81.4%) [6,13], Cyclohexadien-1,4 (69.8%) [6,7,9], Cyclooctadien-1,5 (31.2% **) [6,7,9], Inden (79.0%) [5], Styrol (85.9%) [12,17]. Analog lassen sich CO und Heteroliganden zur Reaktion bringen: CO (75.4%) [11], Anilin (84.1%) [9,18], Pyridin (80.0%) [19] und Trimethylphosphit (99%) [6,9,12,20]. Eine Reihe weiterer Komplexe

* Unter Zusatz von BF_3 -Diethylether.

** Neben dem $(\text{Cyclooctadien-1,5})(\text{Fp}^+)_2$ -Komplex (25.8%) [6].

mit Pyridinderivaten, Phosphiten und Phosphinen konnte durch thermischen und photochemischen Ligandenaustausch erhalten werden [21].

Bildungstendenzen und Stabilität der Komplexe

Für das Gelingen von Synthesen nach dem Ligandenaustauschverfahren erweist es sich als günstig, wenn der Produktkomplex thermodynamisch möglichst stabil ist (Amine, Phosphite, Nitrile, 1-Olefine), unter den Reaktionsbedingungen als schwerlösliches Salz ausfällt [(Dien)(Fp⁺)₂-Komplexe], das zu komplexierende Substrat im Überschuss eingesetzt wird [diese Arbeit; 6, 7, 9, 10, 16], der Eduktkomplex (z.B. I) thermodynamisch weniger stabil ist als das Produkt, der freigesetzte Ligand leicht flüchtig ist und unter den Reaktionsbedingungen aus dem Gleichgewicht entfernt werden kann (Isobuten; Gl. 2). Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das reaktive, schwach solvatisierte Fp⁺(S) * aus I freizusetzen, indem aus dem Vorgleichgewicht (Gl. 4; S = Solvens)

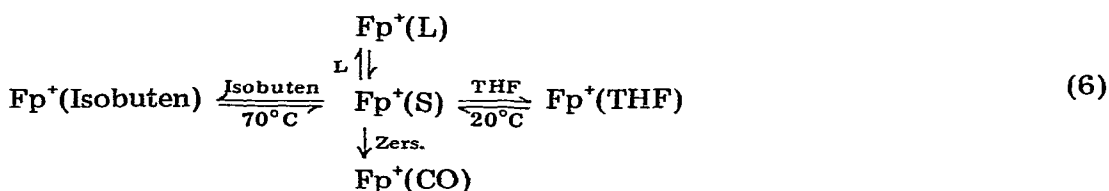


(I)



die sicherlich nur in geringer Konzentration anwesende Lewis-Base THF durch eine Säure gebunden wird (Gl. 5). Bei der Darstellung des Cyclohexenkomplexes aus I konnten wir durch Zugabe von BF₃-Etherat die Ausbeute von 9 auf 88% steigern; durch Einleiten von gasförmigem BF₃ war eine Erhöhung von 17 auf 82% erzielt worden [9].

Sind Edukt- und Produktkomplex von vergleichbarer Stabilität, so kann durch einen Überschuss des Produktliganden eine Gleichgewichtsverschiebung erfolgen: Isobutenkomplex und THF-Komplex sind in Gegenwart des jeweils anderen Liganden wechselseitig ineinander überführbar (Gl. 6; L = Ligand). Stärkere Komplexbildner entfernen Fp⁺(S) als Fp⁺(L) aus dem Gleichgewicht, längere Reaktionszeiten und erhöhte Temperatur führt zur Zersetzung unter Bildung



des stabilen Fp⁺(CO), wodurch eine genauere thermodynamische Messung vereitelt wird.

Während Ethen und 1-Olefine stabile Komplexe liefern, lässt sich die Doppelbindung im 2-Methylbuten-2 nicht mehr nach dieser Methode komplexieren. Auch sterisch aufwendigere Substitution (1,2-Divinylcyclohexan, 3,3-Dimethylpentadien [10] oder eine ungünstige Konformation (Cyclohexen) verhindern oder erschweren die Komplexbildung. Olefine mit gespannter Doppelbindung ([2.2.1]- und [3.2.0]-Systeme) ergeben in hoher Ausbeute sehr beständige Fp⁺-

* Fp⁺ existiert in Lösung nicht "frei", sondern nur als mehr oder weniger stark stabilisierter Solvatkomplex; instabile, nur bei tiefer Temperatur beständige Solvatkomplexe, konnten von uns spektroskopisch nachgewiesen werden [21].

TABELLE 1

OLEFIN- UND DIEN-KOMPLEXE DURCH LIGANDENÜBERTRAGUNG AUS I

η -Ligand	Koordinationsstelle	Kompl.-Nr.	Ausbeute (%)	Zers.-punkt (°C) ^b	Formel	Analyse (Gef. (ber.) (%))	
						C	H
Hexen-1	1,2- η^2	III	62.1	128	C ₁₃ H ₁₇ BF ₄ FeO ₂	44.7 (44.88)	4.7 (4.93)
Hexadien-1,5	1,2- η^2	IV	57.2 10.3 ^c	89	—	—	—
Hexadien-1,5	1,2- η^2	V	29.7 ^d	125	C ₁₃ H ₁₅ F ₆ FeO ₂ P	38.2 (38.64)	3.7 (3.74)
1-Methylcyclohexadien-1,4	4,5- η^2	VI	78.3	97	C ₁₄ H ₁₅ BF ₄ FeO ₂	46.6 (46.98)	4.1 (4.22)
Z-Penten-2	2,3- η^2	VII	34.1	93	C ₁₂ H ₁₅ BF ₄ FeO ₂	42.7 (43.17)	4.6 (4.53)
Cycloheptadien-1,3	1,2- η^2	VIII	81.0	42	C ₁₄ H ₁₅ BF ₄ FeO ₂	46.3 (46.98)	4.2 (4.22)
Cyclooctadien-1,3	1,2- η^2	IX	32.3	68	C ₁₅ H ₁₇ BF ₄ FeO ₂	48.0 (48.44)	4.3 (4.07)
Octadien-1,7	1,2- η^2	X [14]	53.8	150	—	—	—
Octadien-1,7	1,2- η^2 ; 7,8- η^2	XI	23.8	130	C ₂₂ H ₂₄ B ₂ F ₈ Fe ₂ O ₄	41.2 (41.44)	3.6 (3.79)
Bicyclo[3.2.0]-heptadien-2,6	6,7- η^2	XIIa	33.7	124	C ₁₄ H ₁₃ BF ₄ FeO ₂	47.6 (47.25)	3.5 (3.68)
endo-Dicyclopentadien ^e	3,4- η^2	XIIIa	—	95	—	—	—
	8,9- η^2	XIIIb [14,16]	62.6 ^f	—	—	—	—
	7,8- η^2	XIVa	—	—	—	—	—
4-Vinylcyclohexen-1	7,8- η^2	XIVb	30.4 ^g	—	—	—	—
Norbornadien	2,3- η^2	XV [6,7,9]	74.2 ^h 50.6 ⁱ 33.7 ^j 21.1 ^k	125	—	—	—
Norbornadien	2,3,5,6- η^4	XVI [10]	≈10	54	C ₁₃ H ₁₃ BF ₄ FeO	47.3 (47.62)	4.3 (4.00)
Cyclopenten	1,2- η^2	XVIIa [10,12]	71.7 10.6 ^l	—	—	—	—
Cyclopenten	1,2- η^2	XVIIb	41.0 ^m	—	—	—	—

^a Isolierte kristalline BF₄-Salze; Ausbeuten bezogen auf I, nicht optimiert. ^b Ungefähre Werte, da bei längerer thermischer Belastung irreversible Zersetzung auch schon bei tieferer Temperatur eintreten kann.

^c Aus XX. ^d PF₆-Salz; aus XVIII. ^e (3aH, 7aCH)-3a.4.7.7a-Tetrahydro-4c.7c-methano-inden. ^f XIIIa/XIIIb = 6/4. ^g [3,16]; 6/4-Gemisch der Diastereomeren. ^h Aus I bei 20°C. ⁱ Aus I bei 60°C zusammen mit 6.1% XVI. ^j Aus IX bei 60°C zusammen mit 3.7% XVI. ^k Aus XII zusammen mit 7.9% XVI. ^l Aus IX. ^m Aus XXI.

Komplexe. Auch konjugierte Diene geben gute Ausbeuten an Addukten, jedoch zeichnen sich die Komplexe durch verminderte Stabilität aus. So gehen die Fp⁺-Verbindungen von Isopren, Cyclohexadien-1,3, Cycloheptadien-1,3 und andere

TABELLE 2
INFRAROT- UND ^1H -NMR-SPEKTREN

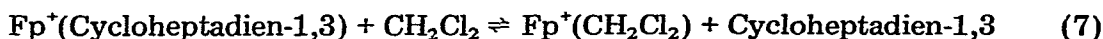
Kom- plex	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm^{-1}), ^c	Cp(5 H, s)	^1H -NMR-Resonanzen ^a (δ (ppm));	Kopplungs- konstanten (J(Hz))	Lösungs- mittel ^b
III	2073 2036	5.84	5.6–4.9 (H-2), 4.04 (H-1E; d, 8.3), 3.57 (H-1Z; d, 14.5), 2.5 (1 H-3; bm), 1.8–0.6 (2 CH ₂ , 1 H-3), 0.6 (CH ₃ ; t, 6)		A
IV	2078 2035	5.83	6.1–4.7 (H-2, H-5, 2 H-6; bm), 4.01 (H-1Z; d, 8.0), 3.52 (H-1E; d, 14.5), 2.8–1.3 (2 CH ₂)		A
VI	2068 2029	5.86	5.86 (H-4, H-5; em), 5.35 (H-2; em), 2.92 (2 H-3, 2 H-6; em), 1.59 (CH ₃ ; em)		A
		5.55	5.71 (H-4, H-5; em), 5.28 (H-2; em), 2.87 (2 H-3, 2 H-6; em), 1.61 (CH ₃ ; em)		C
VII	2068 2030	5.89	4.91 (H-2, H-3; bm), 2.5–1.4 (CH ₂), 1.73 (1-CH ₃ ; m), 1.17 (5-CH ₃ ; m)		C
VIII	2069 2031	5.53	6.08 (2 CH; m), 5.2–4.7 (2 CH), 2.3 (4 CH ₂ ; em), 1.7 (CH ₂ ; bm)		C
IX	2070 2032	5.80	6.2–4.7 (4 CH), 2.9–1.4 (4 CH ₂)		A
X	2074 2037	5.50	5.6 (H-7; m), 5.0 (H-2, H-8E, H-8Z; m), 3.75 (H-1E; d, 8.5), 3.33 (H-1Z; d, 14.5), 2.5–1.1 (4 CH ₂)		N
XI	2075 ^d 2037	5.52 ^e	4.9 (H-2, H-7; m), 3.78 (H-1E, H-8E; d, 8.3), 3.37 (H-1Z, H-8Z; d, 14.7), 2.3 (H-3, H-6; bm), 1.6 (3 CH ₂ ; bm)		N
XII	2075 2038	5.50	5.87 (H-2, H-3; bs), 5.62, 5.31 (H-6, H-7; d, 2.0), 3.1 (H-1; m), 2.6 (H-5, 2 H-4; m)		N
XIIIa	2069 2032	5.50 ^f	6.17 (H-8, H-9; em), 5.27 (H-3, H-4; bs), 3.4 (H-2; bm), 2.9 (H-1, H-6, H-7; m), 2.2 (2 H-5; bm), 1.35 (2 H-10; m) ^g		N
XIIIb		5.50 ^f	5.64 (H-3, H-4; s), 5.0, 5.3 (H-8, H-9; m), 3.4 (H-2; bm), 2.9 (H-1, H-6, H-7; bm), 2.2 (H-5; m), 0.92 (H-10; bd, ~10), –0.20 (H-10'; bd, ~10) ^g		N
XIVa XIVb	2072 2035	5.94	5.70 (H-1, H-2; m), 5.3 (H-7; m), 4.00 (H-8Z; d, 8.5; XIVa + XIVb), 3.70 (H-8E; d, 15; XIVa oder XIVb), 3.61 (H-8E; d, 15; XIVa oder XIVb), 3.0–1.4 (7 H)		A
XV	2070 2031	5.81	6.88 (H-5, H-6; dd, ~2), 6.30 (H-2, H-3; dd, ~1, ~2), 3.41 (H-1, H-4; m), 1.81 (H-7; bd, 10), 0.59 (H-7'; bd, 10)		A
XVI	2018	5.45	5.65 (H-3, H-5; dd, ~3.5, ~4.5), 4.71 (H-2, H-6; dd, ~3.5, ~4.5), 4.44 (H-4; m), 3.33 (H-1; m), 1.37 (2 H-7; t, ~1.5)		A

^a Bei 38°C; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett, b = breit, e = eng, dd = Doppeldublett.

^b A = Aceton- d_6 , C = CD_2Cl_2 , N = Acetonitril- d_3 . ^c In C. ^d In A. ^e 10 H. ^f In A sind zwei um ≈ 1 Hz getrennte Cp-Signale bei δ 5.85 ppm zu sehen. ^g Zuordnung der Protonen H-1, H-2, H-5, H-6, H-7, für das Erkennen der Struktur ohne Bedeutung, ist wegen der Komplexität des Spektrums nicht endgültig.

mit Lösungsmitteln (Aceton, Acetonitril, Nitromethan, CH_2Cl_2) Austauschreaktionen ein. Bei der Registrierung von ^1H -NMR-Spektren (38°C) macht sich diese Eigenschaft durch das langsame Freisetzen des Olefins zusammen mit dem Erscheinen eines neuen Signals für die Cp-Gruppe des entsprechenden bekannten [10] Lösungsmittelkomplexes bemerkbar. Selbst CH_2Cl_2 scheint in Lösung einen

für einige Zeit stabilen Fp^+ -Komplex zu bilden (Gl. 7).



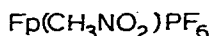
(VIII)

Versuche, einen Komplex $\text{Fp}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)\text{PF}_6$ zu isolieren, führten bei uns, wie auch schon zuvor von anderer Seite berichtet [12], nur zu roten, öligen, nicht wieder löslichen Niederschlägen, die sich sehr schnell unter Bildung von $\text{Fp}^+(\text{CO})$ zersetzen. Dass Methylenchlorid als Koordinationspartner gegenüber kationischen 16e-Spezies auftreten kann, zeigt die Existenz des Molybdänkomplexes $[\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]^+ \text{PF}_6^-$ [22].

Fp^+ -Komplexe mehrfach substituierter Diene wie 2,3-Dimethylbutadien, Hexadien-2,4 und 1,2-Dimethylcyclohexan konnten wir aus dem THF-Komplex nicht erhalten, die Existenz derartiger Verbindungen jedoch auf unabhängigem Wege belegen, da sie photochemisch zugänglich sind [21].

Diene mit isolierten Doppelbindungen verhalten sich wie Monoolefine und können bis-Metallierungsprodukte bilden (Octadien-1,7 (XI), Cyclooctadien-1,5 [6]); ihr Auftreten bei konjugierten Dienen haben wir nicht beobachtet. Derartige Komplexe hochreaktiver Diene wurden auf anderem Wege kürzlich dargestellt [23].

Neben I wurden auch andere relativ labile Fp^+ -Komplexe in Austauschreaktionen eingesetzt: XVIII [10,17] mit Hexadien-1,5, IXX [10] mit Norbornen, Norbornadien und Cyclopenten, XX [10,24] mit Hexadien-1,5, XXI (das BF_4^- -Salz ist bekannt) mit Cyclopenten und XXII, das nur als zersetzliches rotes Öl nach der Chinon-Methode [10] erhalten wurde, mit Cyclooctadien-1,5 und Norbornadien. Die Ausbeuten sind jedoch nur als mässig zu bezeichnen.



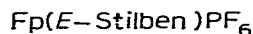
(XVIII)



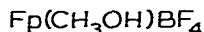
(IXX)



(XX)



(XXI)

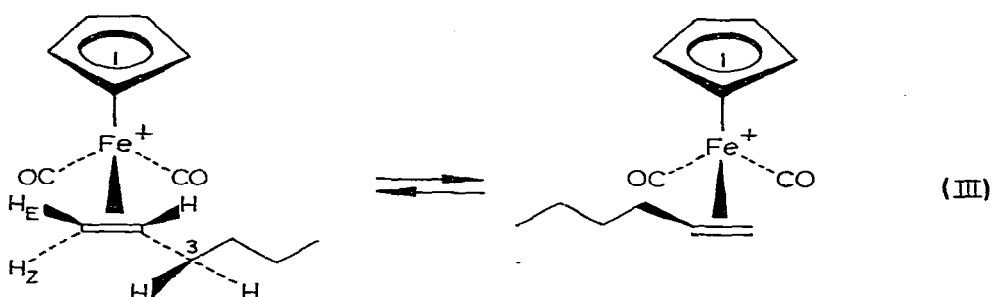


(XXII)

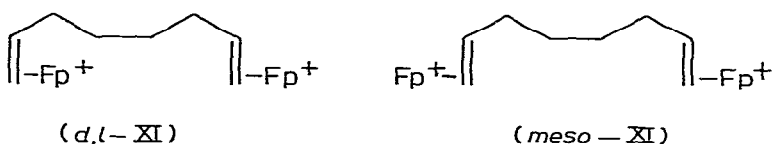
Struktur der Verbindungen

Die in Tabelle 1 aufgeführten Komplexe zeigen gelbe bis orangefarbene Farbe; ihre Struktur folgt aus den in Tabelle 2 angeführten Analysedaten und den spektralen Eigenschaften. Im IR-Spektrum treten die für Dicarbonylkomplexe zu erwartenden zwei starken $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingungen auf, deren Lage nur unwesentlich durch die Struktur des Olefins beeinflusst wird. Die Massenspektren der salzartigen Verbindungen zeigen nebeneinander die Zerfallsreihen der olefinischen Liganden, des bei der Zersetzung im Einlasssystem entstehenden Ferrocens sowie anderer aus Fp^+ und den komplexen Anionen BF_4^- bzw. PF_6^- herrührenden Bruchstücken. In mehreren Fällen erscheint das Molekülion des Olefins als Basispeak oder mit sehr hoher Intensität. Bedingt durch die Koordination an Fp^+ lassen sich die diamagnetisch verschobenen endständigen Protonen gut erkennen, aber schon die an C-3 in III sind diastereotop und geben, wie in den meisten anderen Addukten, zu komplexeren Aufspaltungsmustern Anlass. Die nur geringen Rotationsbarrieren für die Fe-Olefin- π -Bindung [25] lässt nur

einen gemittelten Wert der sicherlich nicht zu gleichen Anteilen vertretenen Diastereomeren von III im Rotationsgleichgewicht erwarten, wobei als Vorzugskonformationen solche mit "parallelem" Olefin und Cp-Ring vermutet werden [25,26].

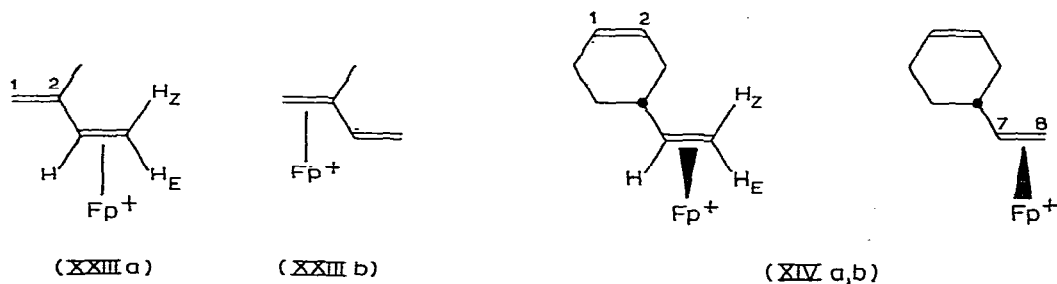


Von den bei der zweifachen Komplexierung von 1,7-Octadien zu erwartenden *d,l*- und *meso*-Formen von XI wird entweder nur eine gebildet, oder, wahrscheinlicher: ihre physikalischen und spektralen Charakteristika sind so ähnlich, dass eine Trennung und Unterscheidung bisher nicht gelang.



Regioselektivität der Komplexierung; Umlagerungen

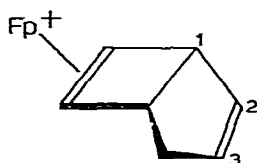
Im Hinblick auf den präparativen Nutzen von Fp^+ (Olefin)-Verbindungen haben wir die Regioselektivität der Metallierung von unsymmetrischen Dienen, die die Möglichkeit der selektiven Aktivierung nur einer Doppelbindung bietet, näher betrachtet. Liegen zwei unterschiedlich substituierte Doppelbindungen im Dien vor, so wird bevorzugt die geringer substituierte komplexiert, was am Beispiel des Isoprenadduktes deutlich wird. Das ^1H -NMR-Spektrum (in Aceton- d_6) zeigt für die durch Komplexierung zu höherem Feld verschobenen Protonen H-4Z (δ 3.52 ppm) und H-4E (δ 4.25 ppm) das erwartete Aufspaltungsmuster durch Kopplung mit H-3 (δ 6.22 ppm): $J(3,4)$ 15.0 und 8.5 Hz, $J(4,4)$ 1.2 Hz. Von den beiden möglichen Isomeren wird bei unserem Verfahren folglich nur XXIIIa



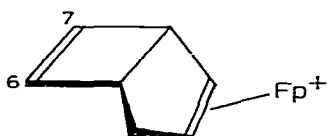
gebildet. Auch in der 4-Vinylcyclohexenverbindung zeigt die gegenüber dem freien Kohlenwasserstoff diamagnetische Verschiebung der Resonanzen der

Vinylprotonen an, dass die Komplexierung hier stattgefunden hat, wobei allerdings die diastereomere Aufspaltung des Signals von H-8Z deutlich macht, dass beide möglichen Isomere XIVa und XIVb gebildet worden sind. Diese ausschliessliche Metallierung der Vinylgruppe steht im Einklang mit der Beobachtung, dass Fp^+ (Cyclohexen)-Komplexe aufgrund der sterisch ungünstigen Sesselkonformation des Liganden nur geringe Bildungstendenz besitzen [9].

Der Bicyclo[3.2.0]heptadien-2,6-Komplex, für den sich die Metallierung über den Vierring (XIIa) wie auch über den Fünfring (XIIb) anbietet, bildet ausschließlich das über den Vierring gebundenen Isomere: Die ^1H -NMR-Resonanzen der olefinischen Fünfringprotonen H-2 und H-3 erscheinen als breites Singulett, verglichen mit dem unkomplexierten Liganden um 0.3 ppm zu tieferem Feld verschoben bei δ 5.87 ppm, während die der Protonen H-6 und H-7 der komplexierten Doppelbindung mit δ 5.31 und 5.62 ppm (J 2 Hz) deutlich diamagnetisch verschoben sind ($\Delta\delta$ 0.68 und 0.69 ppm). Bei der Komplexierung wird also die gespanntere Doppelbindung vorgezogen. Die Formulierung von XIIa als *exo*-Verbindung scheint uns wegen der sterischen Anforderungen der Fp^+ -Gruppe als vernünftig.



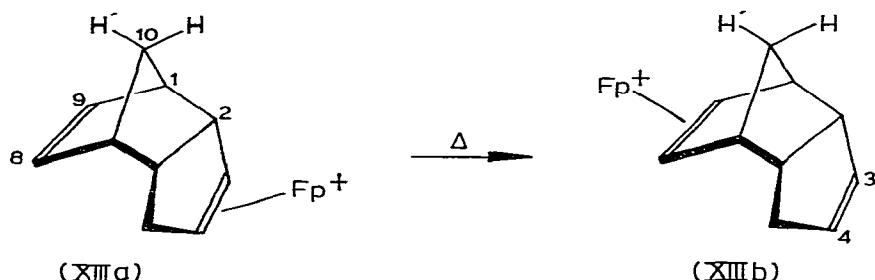
(XII a)



(XII b)

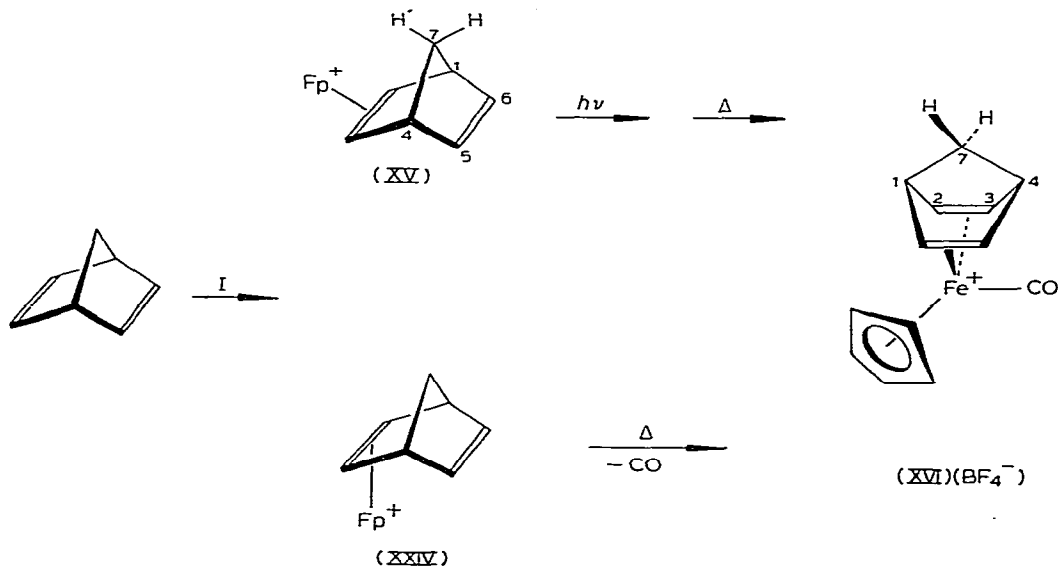
Die Bildung der Verbindungen XXIIIa, XIIa und XIVa,b erfolgt regioselektiv (ebenso wie die des Pentadien-1,3-Adduktes und VI) und zugunsten des thermodynamisch stabileren Produkts; dies steht im Einklang mit Ergebnissen, die von anderer Seite berichtet wurden [16]. In zwei weiteren Fällen konnten wir jedoch nachweisen, dass die Tendenz zur Ausbildung des thermodynamisch bestimmten Produkts nicht grundsätzlich dominierend sein muss. In Analogie zu XIIa lässt auch das *endo*-Dicyclopentadien eine Koordination über das gespannte Norbornensystem erwarten, wobei aus sterischen Gründen vermutlich der *exo*-konfigurierte Komplex XIIIb gebildet werden kann. Dieser Komplex wurde bereits beschrieben und seine Bildung als regioselektiv angesehen [3,16]. Wir erhielten bei der Reaktion von I mit *endo*-Dicyclopentadien jedoch neben XIIIb (40%) als Hauptprodukt den bisher nicht bekannten Komplex XIIIa (60%), in dem die Cyclopenteneinheit metalliert ist. Dies ist unseres Wissens der erste Fall, bei dem nicht die Norbornendoppelbindung des Dicyclopentadiens komplexiert ist. XIIIa ist thermolabil und isomerisiert sich oberhalb Raumtemperatur quantitativ und irreversibel zu XIIIb. Die Bildung von XIIIa und b nach Gl. 3 ist weitgehend kinetisch, die Umlagerung von XIIIa in b thermodynamisch kontrolliert, vermutlich durch die bei der η^2 -8,9-Bindung erreichbare Verminderung der Ringspannung [27]. Die früher benutzte Methode des Austauschs nach Gl. 2 verlangt eine Reaktionstemperatur von 70°C [16], d.h. Bedingungen, unter denen XIIIa nicht mehr stabil ist.

XIIIa zeigt im Protonenspektrum für die Brückenmethylenprotonen H-10 und H-10' eine völlig "normale" Resonanzlage bei δ 1.35 ppm, während XIIIb



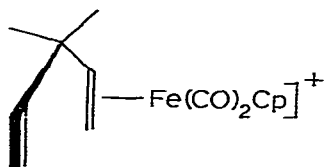
die für *exo*-komplexierte Norbornen-Systeme typische Hochfeldabsorption des H-10 bei $\delta -0.20$ ppm aufweist und für den vergleichbaren Rest des Spektrums grosse Ähnlichkeit mit dem des Norbornen-Komplexes [7,12], den wir im gleichen Lösungsmittel vermessen hatten, besitzt. In den isomeren Komplexen XIIIa und b sind die Protonenresonanzen der koordinierten Olefine jeweils diamagnetisch verschoben, die der unkoordinierten dagegen geringfügig paramagnetisch, verglichen mit den Shiftlagen im freien Liganden. Dies Verhalten scheint für *exo*-8,9-komplexiertes Dicyclopentadien charakteristisch zu sein [27; und dort zit. Lit.].

Bei der Darstellung des bekannten $\text{Fp}^+(\text{Norbornadien})$ -Komplexes XV fällt überraschenderweise in etwa 10%iger Ausbeute ein zweites Produkt an, das sich als der 2,3,5,6- η^4 -Norbornadien-Komplex XVI erweist. Die Entstehung von XVI ist ein Indiz für das intermediäre Auftreten eines (instabilen) *endo*-Norbornadien-Komplexes XXIV, der entweder durch Zerfall stabiles *exo*-Addukt XV bildet oder aber durch Verlust von CO irreversibel in XVI übergeht. XV kann auch photochemisch in XVI überführt werden [21] in einer Reaktion, die eine Dissoziation zu Norbornadien und Fp^+ in XV voraussetzt und somit auch über intermediäres XXIV verläufe.

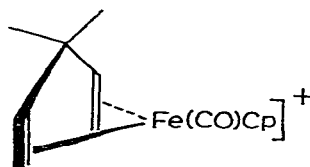


Die Formulierung von XVI als η^4 -Komplex ergibt sich aus den ^1H -NMR-Daten, die der gegenüber XV völlig veränderten Symmetrie (Spiegelebene durch C-1,

C-4 und C-7) des Moleküls Rechnung tragen. Die Protonen an C-7 bilden ein Triplet bei δ 1.37 ppm, H-1 und H-4 zwei Multipletts bei δ 3.33 und 4.44 ppm und die olefinischen Protonen zwei komplexe Triplets bei δ 4.51 und 5.65 ppm. Das Cp-Singulett ist mit δ 5.45 ppm gegenüber dem Dicarboxylkomplex XV um 0.36 ppm diamagnetisch verschoben. Dies lässt auf bessere Donoreigenschaften des Diens verglichen mit Olefin + CO in XVI schließen; aus dem gleichen Grund erscheint die $C\equiv O$ -Schwingung mit 2018 cm^{-1} bei recht kleiner Wellenzahl. Ähnliche Beobachtungen hatten wir schon bei dem Vergleich von XXV und XXVI gemacht [10], wo die Cp-Resonanzen (Aceton- d_6) bei δ 5.85 bzw. 5.45 ppm erscheinen, die $C\equiv O$ -Frequenz von 2074 und 2036 sich auf 2022 cm^{-1} erniedrigt.

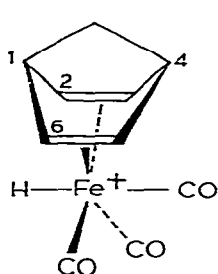
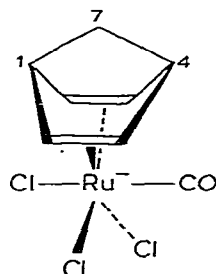


(XXV)



(XXVI)

Der Ligand zeigt zwei chemisch nicht mehr äquivalente Teile, die durch eine *syn*- bzw. *anti*-Position zur CO-Gruppe bestimmt sind. Wenn auch eine Zuordnung der einzelnen Resonanzen nicht zweifelsfrei möglich ist, erscheint uns die Annahme gerechtfertigt, dass die *syn*-ständigen Protonen durch die Nähe der Carbonylgruppe stärker entschirmt sein sollten. Dies wird gestützt durch den Vergleich mit den ^1H -NMR-Daten der Norbornadienverbindungen XXVII [28] und XXVIII [29], die entsprechende C_s -Symmetrie bezüglich des Diens aufweisen

(XXVII)(BF_4^-)(XXVIII)(PR_4^+)

(Tab. 3). In beiden Komplexen ordnen die Autoren die bei tieferem Feld absorbierenden Protonen *syn*-ständig zur Carbonylgruppe an. Insbesondere für

TABLE 3

RESONANZEN DER PROTONEN IN FREIEM UND η^4 -GEBUNDENEM NORBORNADIEN (in ppm (δ) rel. zu TMS)

Komplex	H-7,7'	H-1	H-4	H-2,6	H-3,5
XVI	1.37	3.33	4.44	4.71	5.65
XXVII [28]	1.90	3.32	4.40	4.05	4.75
XXVIII [29]	1.29	3.66	4.20	4.52	5.22
Norbornadien	1.98	3.56	3.56	6.69	6.69

XXVII ist diese Zuordnung wegen der starken Kopplung des an Eisen gebundenen mit den *anti*-ständigen Wasserstoffen H-2 und H-6 sehr wahrscheinlich.

Die Frage, warum wir zwar beim Norbornadien, nicht aber bei Bicyclo[3.2.0]-heptadien oder beim Dicyclopentadien analoge η^4 -Monocarbonylkomplexe erhalten, lässt sich noch nicht beantworten. Da eine Reihe von "endo"-Komplexen des Dicyclopentadiens bekannt sind [27], allerdings offenbar keine, in denen das Metall zusätzlich an einen Cp-Liganden gebunden ist, könnten dafür sterische Gründe verantwortlich sein.

Experimentelles

Alle Versuche und Messungen wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Routineverfahren gereinigt, entgast und unter Argon aufbewahrt. Die Zersetzungspunkte wurden in Glaskapillaren gemessen und sind unkorrigiert. Infrarot-Spektren: Gitterspektrometer 325 (Perkin—Elmer); ^1H -NMR-Spektren: Modell NV 14 (Varian), Locksubstanz und innerer Stand war Tetramethylsilan (δ 0.00 ppm); Massenspektren: Modell Varian CH-5-MAT bei 70 eV; Elementaranalysen: CHN-Analysator EA 301, Firma Heraeus. Abkürzungen: A = Aceton, C = Methylenchlorid, D = 1,2-Dichlorethan, E = Diethylether, N = Acetonitril. Alle Austauschreaktionen mit I wurden, wenn nicht anders beschrieben, in Schlenkgefäßen bei 20°C unter magnetischer Rührung durchgeführt, die gereinigten Produkte wurden im Vakuum getrocknet.

(*Z*-Buten) FpBF_4

3.36 g (10 mmol) I und 5 ml kondensiertes, über P_2O_5 getrocknetes *Z*-Buten wurden in 80 ml D gelöst. Nach 72 h, inzwischen hatte sich ein gelber Niederschlag gebildet, wurde mit 200 ml E versetzt, abgesaugt, das kristalline Produkt in A gelöst und zur Entfernung schwerlöslicher Verunreinigungen durch eine G-4-Fritte filtriert. Der durch Zusatz von E zum Filtrat ausfallende Niederschlag wurde abgesaugt und wiederum aus A/E umgefällt: 2.72 g (85.0%) gelbe Kristalle.

(*E*-Buten) FpBF_4 . Aus 3.36 g (10 mmol) I und 5 ml kondensiertem, über P_2O_5 getrocknetem *E*-Buten in 80 ml C; nach 40 h wurde wie für den *Z*-Butenkomplex beschrieben aufgearbeitet: 2.19 g (68.5%) hellgelbe Kristalle.

(*Propen*) FpBF_4 . 1.68 g (5 mmol) I in 20 ml C wurden mit Propen umgesetzt (Gasbürette). Nach 72 h wurde mit 150 ml E versetzt, der Niederschlag abgesaugt, in C aufgenommen, durch eine G-4-Fritte filtriert und zweimal aus C/E umgefällt: 1.09 g (71.3%) gelbe Kristalle.

(1-Buten) FpBF_4 . 1.68 g (5 mmol) I in 40 ml D wurden mit 1-Buten (Gasbürette) umgesetzt; nach 48 h wurde mit 150 ml E versetzt, der Niederschlag abgesaugt, in C gelöst und wie für den Propenkomplex beschrieben aufgearbeitet: 1.12 g (70.0%) gelbe Kristalle.

(*Isobuten*) FpBF_4 . Wie für den 1-Butenkomplex beschrieben: 0.80 g (50.0%) orangefarbene Kristallplättchen.

(*Ethen*) FpBF_4 . 1.68 g (5 mmol) I in 40 ml D wurden mit Ethen aus einer Gasbürette umgesetzt. Nach 16 h wurde mit 150 ml E versetzt, der Niederschlag durch eine G-4-Fritte abgesaugt, in Nitromethan aufgenommen, filtriert und zweimal aus Nitromethan/E umgefällt. Nach gründlichem Waschen mit E: 0.85 g

(58.3%) blassgelber Komplex. Die gleiche Reaktion wurde bei 60°C durchgeführt, wo nach 16 h und Aufnahme von 89.6% der theoretischen Menge Ethen 70.6% des Ethenkomplexes isoliert wurden.

(CO)FpBF₄. Wie für den Ethenkomplex beschrieben; jedoch aus N/E umgefällt: 0.73 g (50.0%) cremefarbenes Pulver. Bei 60°C nach 3 h: 1.10 g (75.4%).

(1-Penten)FpBF₄. Zur Lösung von 1.68 g (5 mmol) I und 2 ml 1-Penten in 50 ml C wurde nach 16 h 200 ml E gegeben und der Niederschlag abfiltriert. Man löste in wenig C und filtrierte. Nach zweimaligem Umfällen aus C/E: 0.57 g (34.1%) orangefelbes Kristallpulver.

(1-Octen)FpBF₄. Aus 1.68 g (5 mmol) I und 3 ml 1-Octen in 20 ml C; nach 16 h und Aufarbeitung wie für den Propenkomplex: 1.53 g (81.4%) gelbe Kristalle.

(Butadien-1,3)FpBF₄. Wie für den Z-Butenkomplex beschrieben, jedoch in 20 ml C. Nach 16 h wurde mit 100 ml E versetzt, der Niederschlag abgesaugt, in A aufgenommen und filtriert. Das Produkt wurde erneut aus dem Filtrat mit E ausgefällt und zweimal aus A/E umgefällt: 1.30 g (81.8%) gelbe, in A wenig, in C nahezu unlösliche Kristalle.

(Isopren)FpBF₄ (3,4- η^2 -) (XXIIIa). Aus 1.68 g (5 mmol) I und 5 ml frisch destilliertem Isopren in 40 ml C; nach 24 h Aufarbeitung wie für den 1-Pentenkomplex beschrieben: 1.21 g (72.9%) orangefarbener Komplex, der sich in polaren Lösungsmitteln langsam zersetzt.

(Pentadien-1,3)FpBF₄ (3,4- η^2 -). Aus 1.68 g (5 mmol) I und 1 ml Piperylen ($\approx$ 1/3-Gemisch des Z- und E-Isomeren) in 20 ml C; nach 20 h Aufarbeitung wie für den 1-Pentenkomplex: 1.14 g (68.9%) orangefarbenes Komplexgemisch des Z- und E-Pentadiens im Verhältnis $\approx$ 1/3.

(Cyclohexen)FpBF₄. (a) Aus 1.68 g (5 mmol) I und 10 ml Cyclohexen in 50 ml D bei 60°C; nach 16 h wurde mit 150 ml E versetzt und abfiltriert. Der Niederschlag wurde mit C mehrfach gewaschen, bis die Waschlösung farblos blieb. Nach dem Einengen der vereinigten Filtrate im Vakuum wurde die Lösung mit E versetzt und der Niederschlag aus C/E umgefällt: 0.16 g (9.3%) hellgelbe Kristalle. Die in C unlöslichen Rückstände wurden nach der für den CO-Komplex beschriebenen Methode aufgearbeitet: 0.81 g (55.5%) (CO)FpBF₄.

(b) Zur Lösung von 0.84 g (2.5 mmol) I, 5 ml Cyclohexen und 1 ml BF₃-Etherat wurde nach 16 h 100 ml E gegeben und wie oben beschrieben aufgearbeitet: 0.76 g (87.9%) Cyclohexenkomplex.

(Cyclohepten)FpBF₄. Aus 1.68 g I und 2 ml Cyclohepten in 20 ml C; nach 16 h Aufarbeitung wie für den 1-Pentenkomplex: 1.18 g (65.6%) orangefarbige Substanz.

(Cycloocten)FpBF₄. Wie für den Cycloheptenkomplex beschrieben: 1.39 g (74.4%) gelbe, in C schlecht lösliche Kristalle.

(Norbornen)FpBF₄. (a) Aus 1.68 g I (5 mmol) I und 3 g Norbornen in 50 ml C; nach 40 h wurde, wie für den Z-Butenkomplex beschrieben, aufgearbeitet: 1.47 g (82.1%) hellgelbes, in C schlecht lösliches Kristallpulver. (b) 1.62 g (5 mmol) IXX und 2 g Norbornen in 20 ml D liess man 16 h bei 60°C reagieren; Aufarbeitung wie für den Z-Butenkomplex beschrieben: 0.19 g (10.6%) Komplex.

(Cyclohexadien-1,3)FpBF₄. Aus 1.68 g (5 mmol) I und 3 ml Cyclohexadien-1,3 in 50 ml C; nach 16 h wie für den Z-Butenkomplex beschriebene Aufarbeit-

ung: 1.40 g (81.4%) gelbes, in C wenig lösliches Kristallpulver.

(Cyclohexadien-1,4)FpBF₄. Wie für das 1,3-Isomere beschrieben: 1.20 g (69.8%) braune zersetzliche Substanz.

(Inden)FpBF₄. Aus 1.68 g (5 mmol) I und 3 ml Inden in 20 ml C. Reaktion und Aufarbeitung wie für den Z-Butenkomplex: 1.50 g (79.0%) hellgelbe, in C wenig lösliche, in polaren Solventien sich zersetzende Kristalle.

(Styrol)FpBF₄. Wie für den Indenkomplex beschrieben: 1.58 g (85.9%) gelber in C wenig löslicher Komplex.

(Cyclooctadien-1,5)FpBF₄ (1,2- η^2 -) und (Cyclooctadien-1,5)(FpBF₄)₂ (1,2- η^2 -5,6- η^2 -). (a) 1.68 g (5 mmol) I und 2 ml Cyclooctadien in 40 ml D wurden nach 100 h mit 150 ml E versetzt und der bräunliche Niederschlag abgesaugt. Der Rückstand wurde mehrfach mit kleinen Portionen C gewaschen und die vereinigten Lösungen mit dem doppelten Volumen E versetzt. Der gelbe Niederschlag wurde aus C/E umgefällt: 0.58 g (31.2%) η^2 -Addukt. Der in C unlösliche Rückstand der vorstehend beschriebenen Reaktion wurde mit Nitromethan ausgewaschen; durch Zusatz von E fiel aus dem Extrakt hellgelbes, sehr schlecht lösliches bis-Addukt: 0.41 g (25.8%). (b) 1.77 g (5 mmol) (Fp)₂, 0.54 g (5 mmol) Chinon und 2 ml (12.4 mmol) 54%ige etherische HBF₄ wurden in einem Schlenkrohr in 25 ml Methanol 24 h gerührt [10]. Nach Zugabe von 100 ml E schied sich ein tiefrotes Öl ab, das von der überstehenden roten Lösung abgetrennt wurde. Das Öl wurde aus C/E umgefällt, in 20 ml C aufgenommen, mit 5 ml Cyclooctadien-1,5 versetzt und 1 h auf 60°C erwärmt. Aufarbeitung wie unter (a) beschrieben: 0.32 g (8.6%) mono-Addukt und 0.83 g (26.1%) bis-Addukt. Zugabe von Acetonitril zu der nach der E-Zugabe zunächst erhaltenen roten Lösung lieferte 0.38 g (12.5%) Acetonitrilkomplex [10].

(Cyclopenten)FpBF₄ (XVIIa). (a) Aus 1.68 g (5 mmol) I und 3 ml Cyclopenten in 50 ml C; nach 24 h wurde wie für den 1-Pentenkomplex beschrieben aufgearbeitet: 1.19 g (71.7%) gelbes Pulver. (b) Aus 1.62 g (5 mmol) IXX und 10 ml Cyclopenten in 40 ml D; nach 16 h bei 60°C wurde mit 150 ml E versetzt und der Niederschlag abgesaugt. Es wurde in C gelöst, durch eine G-4-Fritte filtriert und mit E gefällt. Nochmaliges Umfällen aus C/E lieferte 0.18 g (10.6%) Produkt.

(Cyclopenten)FpPF₆ (XVIIb). 1.26 g XXI (2.5 mmol) wurden in 20 ml C suspendiert und mit 2 ml Cyclopenten versetzt. Nach 24 h wurden 100 ml E zugegeben, der Niederschlag abgesaugt, in A gelöst und durch eine G-4-Fritte filtriert. Die Lösung wurde mit E versetzt und der Niederschlag aus A/E umgefällt: 0.40 g (41.0%) gelber Komplex.

(P[OCH₃]₃)FpBF₄. 1.68 g (5 mmol) I und 0.62 g (5 mmol) Trimethylphosphit wurden in 20 ml C gelöst; nach 16 h wurde mit 100 ml E versetzt und der rötliche kristalline Niederschlag abgesaugt. Nach Lösen in wenig C wurde durch eine G-3-Fritte filtriert und die Lösung langsam in 100 ml E eingerührt. Es wurde abfiltriert und getrocknet: 1.93 g (99%) farblose Kristalle.

(Pyridin)FpBF₄. Analog zum Phosphitkomplex, jedoch mit 10 mmol Pyridin: 1.47 g (80.0%).

(Anilin)FpBF₄. Analog zum Phosphitkomplex, jedoch mit 10 mmol Anilin: 1.50 g (84.1%).

(1-Hexen)FpBF₄ (III). 3.34 g (10 mmol) I und 10 ml 1-Hexen in 50 ml D wurden 1 h auf 60°C, dann 12 h auf 20°C gehalten und mit 200 ml E versetzt. Der

Niederschlag wurde abgesaugt, in C gelöst, filtriert und zweimal aus C/E umgefällt: 2.16 g (62.1%) gelbe Kristalle.

(*Hexadien-1,5*) $FpBF_4$ (IV). (a) Aus 1.68 g (5 mmol) I und 3 ml Hexadien-1,5 in 50 ml C; es wurde nach 16 h wie für den Propenkomplex beschrieben aufgearbeitet: 0.99 g (57.2%) gelbes Kristallpulver. (b) Aus 1.66 g (5 mmol) XX und 2 ml Hexadien-1,5 in 30 ml C; nach 20 h wurde wie unter (a) aufgearbeitet: 0.18 g (10.3%) IV.

(*Hexadien-1,5*) $FpBF_6$ (V). 0.96 g XVIII (2.5 mmol) und 3 ml Hexadien-1,5 wurden in 50 ml C gelöst; Nach 72 h wurde wie für den Propenkomplex beschrieben aufgearbeitet: 0.30 g (29.7%) gelbes V.

(1-Methylcyclohexadien-1,4) $FpBF_4$ (VI). Aus 1.68 g (5 mmol) I und 3 ml 1-Methylcyclohexadien-1,4 in 20 ml C; nach 16 h wurde wie für den 1-Pentenkomplex beschrieben aufgearbeitet: 1.40 g (78.3%) bräunliche, metallisch glänzende Plättchen, die sich in polaren Lösungsmitteln unter langsamer Zersetzung gut lösen.

(*Z*-Penten) $FpBF_4$ (VII). 1.68 g I und 2 ml *Z*-Penten wurden in 40 ml C gelöst. Nach 24 h wurde aufgearbeitet, wie für den Propenkomplex beschrieben: 0.57 g (34.1%) gelbes VII.

(Cycloheptadien-1,3) $FpBF_4$ (VIII). Aus 1.68 g (5 mmol) und 1.5 ml Cycloheptadien-1,3 in 20 ml C; nach 16 h wurde wie für den 1-Pentenkomplex beschrieben aufgearbeitet: 1.45 g (81.0%); das rötliche feinkristalline Produkt ist in polaren Solventien nicht beständig.

(Cyclooctadien-1,3) $FpBF_4$ (IX). Aus 1.68 g (5 mmol) I und 2 ml Cyclooctadien-1,3 in 40 ml D; nach 16 h wurde wie für den 1-Pentenkomplex beschrieben aufgearbeitet: 0.60 g (32.3%) orangefarbenes Kristallpulver.

(*Octadien-1,7*) $FpBF_4$ (X). Aus 3.36 g (10 mmol) I und 5 ml Octadien-1,7 in 60 ml D; nach 40 h, es hatte sich mittlerweile ein umfangreicher ockerfarbener Niederschlag gebildet, wurde mit 200 ml E versetzt und die festen Produkte abgesaugt. Der Kristallkuchen wurde mehrfach mit C gewaschen, bis die Waschlösung farblos blieb. Die vereinigten Filtrate wurden eingeeengt und mit dem dreifachen Volumen E versetzt. Der Niederschlag wurde aus C/E umgefällt: 2.01 g (53.8%) hellgelbes X.

(*Octadien-1,7*)($FpBF_4$)₂ (XI). Der in C unlösliche Rückstand der vorstehend beschriebenen Reaktion wurde in A aufgenommen, filtriert und zweimal aus A/E umgefällt: 0.76 g (23.8%) gelber Komplex XI.

(Bicyclo[3.2.0]heptadien-2,6) $FpBF_4$ (XIIa). Aus 1.68 g (5 mmol) I und 2 ml Bicyclo[3.2.0]heptadien-2,6 in 50 ml C; Reaktion und Aufarbeitung wie für den *Z*-Butenkomplex beschrieben: 0.60 g (33.7%) hellgelbes Kristallpulver.

(Dicyclopentadien) $FpBF_4$ (XIIIa + XIIIb). Aus 1.68 g (5 mmol) I und 2 ml Dicyclopentadien in 20 ml C; nach 16 h, es hatte sich ein brauner Niederschlag gebildet, wurde mit 100 ml E versetzt und durch eine Fritte abgesaugt. Der kristalline Rückstand wurde mehrfach mit C gewaschen und die vereinigten Waschlösungen im Vakuum auf 20 ml eingeeengt. Durch Zugabe von 50 ml E wurde das Produkt ausgefällt, abfiltriert und aus C/E umgefällt: 1.24 g (62.6%) intensiv gelbes Kristallpulver einer Mischung von XIIIa und XIIIb im Verhältnis 6/4 (¹H-NMR).

(Dicyclopentadien) $FpBF_4$ (XIIIb). Der Waschrückstand der vorstehend beschriebenen Reaktion wurde in A aufgenommen, filtriert und mit E versetzt.

Nach dem Umfällen aus A/E: reines blassgelbes XIIIb. Durch Erwärmen der Mischung von XIIIa und XIIIb in siedendem C wird ebenfalls innerhalb kurzer Zeit reines XIIIb erhalten, das in C wenig, in A und N gut und ohne Zersetzung löslich ist.

(4-Vinylcyclohexen-1)FpBF₄ (XIVa + XIVb). Aus 1.68 g (5 mmol) I und 1 ml 4-Vinylcyclohexen-1 in 20 ml C; Reaktion und Aufarbeitung wie für den 1-Pentenkomplex beschrieben: 0.56 g (30.4%) orangefarbige Kristalle; Gemisch der isomeren Komplexe (¹H-NMR).

(Norbornadien-2,5)FpBF₄ (XV) und (Norbornadien)Fe(CO)CpBF₄ (XVI). (a) Aus 1.68 g (5 mmol) I und 3 ml Norbornadien in 50 ml C; nach 40 h wurde wie für den Z-Butenkomplex beschrieben aufgearbeitet: 1.32 g (74.2%) gelbe, in C sehr schlecht lösliche Kristalle. (b) 1.68 g (5 mmol) I und 10 ml Norbornadien in 30 ml D wurden 1.5 h auf 60°C gehalten und nach dem Abkühlen, es hatte sich ein heller Niederschlag abgesetzt, mit 100 ml E versetzt. Die Kristalle wurden abfiltriert. Nach mehrmaligem Waschen mit C blieb ein Rückstand, der in Nitromethan aufgenommen wurde, filtriert und durch E-Zugabe wieder zu Kristallisation gebracht wurde. Nach dem Umfällen aus Nitromethan/E: 0.90 g (50.6%) XV. Die vereinigten C-Extrakte wurden bis zur Bildung eines Niederschlags mit E verdünnt. Nach dem Umfällen aus C/E: 0.10 g (6.1%) rotbraunes Kristallpulver; XVI durch XV verunreinigt (¹H-NMR). (c) Aus 1.62 g (5 mmol) IXX und 10 ml Norbornadien in 20 ml D; Reaktion und Aufarbeitung wie unter (b) beschrieben: 0.60 g XV (33.7%) und 0.06 g (3.7%) verunreinigtes XVI. (d) Die Reaktion wurde mit 1.77 g (5 mmol) (Fp)₂, 0.54 g (5 mmol) Chinon, 2 ml (12.4 mmol) 54%iger etherischer HBF₄ und 25 ml Methanol sowie 5 ml Norbornadien durchgeführt wie für den Cyclooctadien-1,5-Komplex beschrieben. Die Aufarbeitung erfolgte wie für (b): 0.75 g (21.1%) XV und 0.26 g (7.9%) rotbraunes XVI.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, der BASF AG für die Überlassung von Eisenpentacarbonyl und Frau K. Bartholomäus für die Anfertigung der Mikroanalysen.

Literatur

- 1 W.H. Knoth, Inorg. Chem., 14 (1975) 1566.
- 2 K.M. Nicholas und A.M. Rosan, J. Organometal. Chem., 84 (1975) 351.
- 3 K.M. Nicholas, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 3254.
- 4 M. Rosenblum, Acc. Chem. Res., 7 (1974) 122.
- 5 P. Lennon, A.M. Rosan und M. Rosenblum, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 8426.
- 6 W.P. Giering und M. Rosenblum, Chem. Commun., (1971) 441.
- 7 A. Cutler, D. Ehntholt, W.P. Giering, P. Lennon, S. Raghu, A. Rosan, M. Rosenblum, J. Tancrede und D. Wells, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 3495.
- 8 M.L.H. Green und P.L.I. Nagy, J. Organometal. Chem., 1 (1963) 58.
- 9 D.L. Reger und C.J. Coleman, J. Organometal. Chem., 131 (1977) 153.
- 10 C.H. Thiel und E.K.G. Schmidt, J. Organometal. Chem., 209 (1981) 373.
- 11 E.O. Fischer und K. Fichtel, Chem. Ber., 94 (1961) 1200.
- 12 W.P. Giering, M. Rosenblum und J. Tancrede, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 7170.
- 13 E.O. Fischer und K. Fichtel, Chem. Ber., 95 (1962) 2063.
- 14 P.F. Boyle und K.M. Nicholas, J. Organometal. Chem., 114 (1976) 307.
- 15 M.L.H. Green und M.J. Smith, J. Chem. Soc. A, (1971) 3220.

- 16 P.F. Boyle und K.M. Nicholas, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 2682.
- 17 D.J. Ehntholt, G.F. Emerson und R.C. Kerber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7547.
- 18 E.O. Fischer und E. Moser, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 16.
- 19 P.M. Treichel, R.L. Shubkin, K.W. Barnett und D. Reichhard, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1177.
- 20 R.J. Haines und A.L. du Preez, *Chem. Commun.*, (1968) 1513; *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1459.
- 21 C.H. Thiel, U.H. Feldhoff und E.K.G. Schmidt, noch nicht veröffentlicht.
- 22 W. Beck und K. Schlöter, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1214; W. Beck, K. Schlöter und H. Ernst, IXth Intern. Conf. Organometal. Chem., September 1979, Dijon, Frankreich; Abstract No. C53.
- 23 A. Sanders und W.P. Giering, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5247; *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976) 49; T.E. Bauch, H. Konowitz und W.P. Giering, *ibid.*, 114 (1976) 49; P.S. Waterman und W.P. Giering, *ibid.*, 155 (1978) C47; A. Sanders und W.P. Giering, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1976) 919.
- 24 W.E. Williams und F.J. Lalor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 1329.
- 25 J.W. Faller und B.V. Johnson, *J. Organometal. Chem.*, 88 (1975) 101; J.W. Faller, B.V. Johnson und C.D. Schaeffer, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1395; D.L. Reger und C.J. Coleman, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3271; A. Cutler, D. Ehntholt, P. Lennon, K. Nicholas, D.F. Marten, M. Madhavarao, S. Raghue, A. Rosan und M. Rosenblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3149.
- 26 B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und D.L. Lichtenberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 585.
- 27 R. Hüttel, R. Reinheimer und H. Dietl, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 462; R.G. Salomon und J.K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1889; D.R. Reger und M.D. Dukes, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1973) 173; M. Herberhold, H. Alt und C.G. Kreiter, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1976) 300.
- 28 D.R. Falkowski, D.F. Hunt, C.P. Lillya und M.D. Rausch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6387.
- 29 T.A. Stephenson und E. Switkes, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7 (1971) 805.