

Hochreaktive Zwischenverbindungen aus Cokondensationsreaktionen von Eisen-, Cobalt- und Nickeldämpfen mit Arenen**

Von Ulrich Zenneck*

1969 berichtete Timms erstmals über präparative Cokondensationsreaktionen von Metalldämpfen mit organischen und anorganischen Substraten. Diese Arbeitstechnik breitete sich anschließend in kurzer Zeit aus, doch ist es in den letzten Jahren etwas ruhiger um die Methode geworden. Setzt man Metallatomreaktionen nicht primär zur Herstellung neuer Produkte ein, sondern zur Gewinnung hochreaktiver Zwischenverbindungen, so ergibt sich ein Ansatzpunkt für eine neue Synthesestrategie. Unser Ziel sind Reaktionsfolgen, die aufbauend auf einer möglichst effektiven Cokondensationsreaktion schrittweise und selektiv zu neuen Substanzklassen führen. Diese Vorgehensweise wird am Beispiel der Cokondensationsprodukte von Arenen mit Eisen-, Cobalt- und Nickeldämpfen vorgestellt. Die dabei erhaltenen Zwischenverbindungen, die im Temperaturbereich von -70 bis -50°C zerfallen, lassen sich zu vielen Produktklassen umsetzen. Sie reichen von Clustern über π -Komplexe sowie Käfigverbindungen mit Phosphor und Bor als Gerüstatomen zu rein organischen Cycloadditionsprodukten.

1. Einleitung

Viele chemische Reaktionen benötigen einen Aktivierungsprozeß. Das kann im Falle von Übergangsmetallkomplexen bedeuten, daß eine Koordinationsstelle durch eine vorgeschaltete Reaktion freigemacht wird; ein Substratmolekül kann dann direkt am Zentrum angreifen. Als Alternative läßt sich durch thermische oder photochemische Anregung des Zentralteilchens ein hochenergetischer, sehr reaktiver Zustand erzeugen. Eine spezielle Form der Anregung ist die Erzeugung von freien Atomen durch Verdampfung schwer flüchtiger Elemente. Diese Atome zeichnen sich durch besondere Reaktionsbereitschaft aus:

- Sie haben keine Liganden, die eine Reaktion kinetisch behindern können; Substratmoleküle treffen die Atome bei jedem Stoß.
- Sie haben eine hohe potentielle Energie, so daß die Reaktionen meist exotherm sind.

Das Zusammenwirken beider Faktoren führt dazu, daß Umsetzungen von freien Atomen mit Liganden bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden können und meist auch müssen. Für präparative Arbeiten hat sich der Bereich zwischen -100 und -196°C am besten bewährt.

Die ersten Arbeiten dieses Typs haben Skell et al. 1963 mit den Verdampfungsprodukten des Graphits durchgeführt^[1]. Timms kondensierte 1969 erstmals Übergangsmetalldämpfe gemeinsam mit organischen Substraten^[2]. Dadurch wurde eine rasch ansteigende Zahl von Arbeiten auf diesem Gebiet initiiert, die in mehreren Übersichtsartikeln und Monographien zusammengefaßt sind^[3-5].

Vernachlässigt man die sicher schrittweise Anlagerung von Liganden an ein zunächst freies Metallatom, läßt sich der energetische Ablauf einer Metallatomreaktion vereinfacht wie in Abbildung 1 skizzieren.

Neue synthetische Methoden (80)

Die Verdampfung von Metallen erfordert relativ hohe Verdampfungsenthalpien, die für Übergangsmetalle meist höher sind als der Energieinhalt beispielsweise einer C–C-Bindung^[6]. Zwei Reaktionswege stehen einem Atom offen, wenn man es in eine gekühlte Matrix oder Lösung von Substratmolekülen einbringt: Entweder bilden sich mit den Liganden die gewünschten monomeren Komplexe ML_n , oder die Metallatome reagieren miteinander zu Clustern M_xL_y , die oft weiter zum Metall aggregieren^[7]. Die Clusterebildung ist generell der kinetisch und thermodynamisch bevorzugte Prozeß^[3a], so daß hohe Überschüsse an Ligandmolekülen notwendig sind (mindestens 10:1, besser 50:1), um merkliche Ausbeuten an monomeren Komplexen zu erzielen. Damit ist diese Methode auf leicht verfügbare und verdampfbare oder in der Kälte gut lösliche Liganden beschränkt.

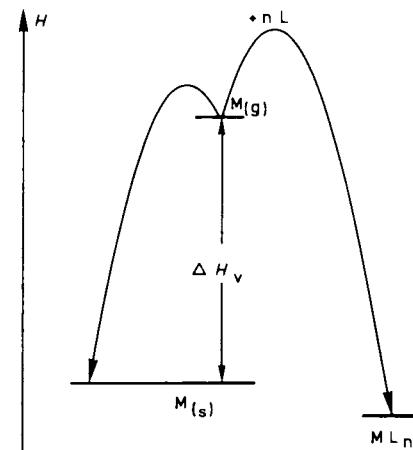


Abb. 1. Vereinfachte Darstellung des energetischen Ablaufs einer Metallatomreaktion (willkürlicher Maßstab). ΔH_v = Verdampfungsenthalpie.

Durch die hohe potentielle Energie der Metallatome sind die Komplexbildungsreaktionen meist stark exotherm. Daraus resultiert eine deutliche Tendenz zu Neben- und Folgereaktionen, wie man am Beispiel der Übergangsmetallatom/

[*] Priv.-Doz. Dr. U. Zenneck

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Reaktive π -Komplexe der elektronenreichen Übergangsmetalle, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: D. Hu, H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.* 101 (1989) 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 900.

Alkin-Reaktionen sehen kann^[8]. Dieses Problem ist nicht mehr so groß, wenn man zunächst hochreaktive Zwischenverbindungen in einer Metallatomreaktion erzeugt und diese Verbindungen *in situ* zu den gewünschten Komplexen umsetzt. Damit ergibt sich zugleich eine Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten von Metallatomreaktionen, da im zweiten Schritt stöchiometrisch gearbeitet werden kann. Abbildung 2 zeigt das ebenfalls vereinfachte Energiediagramm dieser Reaktionsfolge.

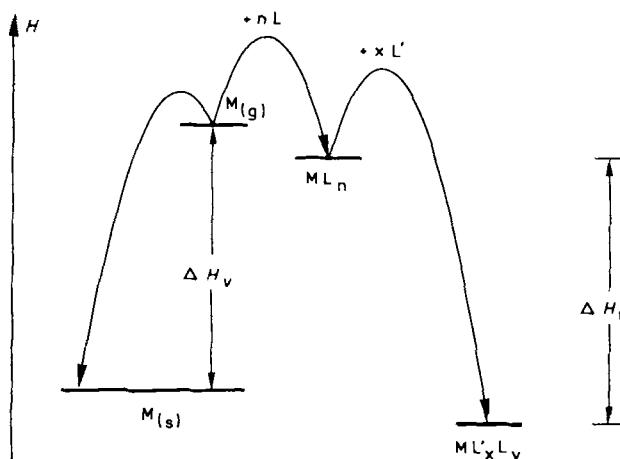


Abb. 2. Energiediagramm einer Zweistufensynthese über eine Metallatomreaktion und eine hochreaktive Zwischenstufe (willkürlicher Maßstab). ΔH_r = Reaktionsenthalpie der zweiten Stufe.

Die ersten Beispiele dieser Art stammen wieder aus den Arbeitsgruppen von *Skell* und *Timms*, die Bis(aren)eisen^[2] bei etwa $\sim 60^\circ\text{C}$ mit PF_3 umsetzen. Das Ergebnis war der glatte Austausch eines Arenliganden unter Bildung von $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Fe}(\text{PF}_3)_2]$ ^[9, 10].

Eine systematische Ausnutzung des hohen Energieinhaltes der Zwischenstufe ist aber erst dann möglich, wenn man das in Abbildung 2 skizzierte Diagramm erweitert. Das Ziel der Folgereaktion des Cokondensationsproduktes ML_n (ML_n = reaktive Zwischenstufe A) sollte besser nicht ein thermodynamisch stabiles Produkt, sondern wiederum ein reaktives Teilchen sein, welches noch unterhalb Raumtemperatur thermisch zerfällt. Man kann so aus den teilweise extrem instabilen Cokondensationsprodukten A neue reaktive, doch isolierbare Zwischenverbindungen B gewinnen, die auf die Erfordernisse der im weiteren verfolgten Synthesenziele

optimiert werden können. Dieser Schritt lässt sich wiederholen, indem man aus den isolierbaren Zwischenverbindungen B weitere reaktive, doch noch leichter handhabbare Verbindungen C synthetisiert, so dass sich letztlich aus dem Metallatomprodukt A eine Kaskade $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{D}$ etc. von jeweils leicht exothermen Reaktionen ergibt. Dabei wird von folgenden Hypothesen ausgegangen:

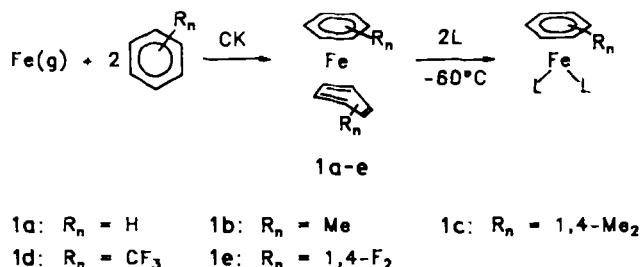
- Wenn die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Stufen klein sind, können die Reaktionen selektiv ablaufen.
- Je mehr Zwischenstufen A, B, C, D etc. realisiert werden können, um so größer ist die Variabilität der darauf aufbauenden Chemie.

Bei diesem Konzept gibt es keine prinzipiellen Einschränkungen bezüglich der verwendbaren Metalle und Substrate.

Der vorliegende Aufsatz soll einige der Möglichkeiten am Beispiel der Cokondensationsprodukte von Eisen-, Cobalt- oder Nickeldämpfen mit Arenen aufzeigen. Bei der Anwendung der neuen Zwischenverbindungen interessieren wir uns besonders für CC-Verknüpfungsreaktionen von ungesättigten organischen Molekülen in der Koordinationssphäre der reaktiven Metallkomplexe, da wir für diesen Reaktionstyp auf neue Aspekte gegenüber den bekannten Systemen hoffen.

2. Areneisen-Komplexe

Über die erste Umsetzung von Eisenatomen mit einem Aren berichtete *Timms* bereits 1969 in der ersten Mitteilung zur Metallatomchemie^[12]. Das dort erhaltene Bis(benzol)eisen **1a** kann bei etwa $\sim 50^\circ\text{C}$ explodieren. Wie schon in Abschnitt 1 beschrieben, lassen sich die thermolabilen Aren/Eisen-Cokondensationsprodukte bei ca. $\sim 60^\circ\text{C}$ mit Liganden zu stabilen Komplexen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{FeL}_2]$ umsetzen.



Ulrich Zenneck wurde 1946 in Clausthal-Zellerfeld geboren. Über eine Meiereilehre, eine vierjährige Dienstzeit als Bundesgrenzschutzbeamter und den zweiten Bildungsweg fand er den Weg zum Chemiestudium in Clausthal und Marburg, welches er 1980 mit der Promotion bei Christoph Elschenbroich in Marburg abschloss. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei P. L. Timms in Bristol (1980/81) wechselte er an die Universität Heidelberg, wo er sich 1988 habilitierte und jetzt als Privatdozent tätig ist. Seine Arbeitsgebiete sind die präparative Organometallchemie auf der Basis von Reaktionen freier Metallatome und die Redoxchemie von Übergangsmetallkomplexen. Zur Untersuchung von Redoxreaktionen setzt er elektrochemische Methoden ein, die mit der ESR- und NMR-Spektroskopie paramagnetischer Redoxprodukte kombiniert werden.

zen. Als Liganden wurden dabei verwendet: PF_3 ^[9, 10], $\text{P}(\text{OR})_3$, PR_3 , Diolefine, Cycloheptatrien, 1,3,5,7-Cyclooctatetraen^[11] und 2,2'-Bipyridyl^[12]. (CK bedeutet Cokondensation.)

Die Strukturen der Cokondensationsprodukte von Eisenatomen mit Arenen waren lange umstritten, denn die Ergebnisse der Untersuchungen sind abhängig von den Konzentrationen der beteiligten Spezies sowie von der Reaktionstemperatur. Prinzipiell können 1:1- und 2:1-Komplexe sowie Cluster gebildet werden. Bei den 2:1-Komplexen werden $\eta^6:\eta^6$ -, $\eta^6:\eta^4$ - und $\eta^4:\eta^4$ -Strukturen diskutiert^[13–18]. Unter den Bedingungen der präparativen Metallatomchemie ist der $\eta^6:\eta^4$ -Strukturtyp für Benzol und Toluol deutlich bevorzugt^[16, 17]. Im Gegensatz dazu hat das stabile Bis(hexamethylbenzol)eisen eine $\eta^6:\eta^6$ -Struktur und kann auf klassischem Wege hergestellt werden^[19].

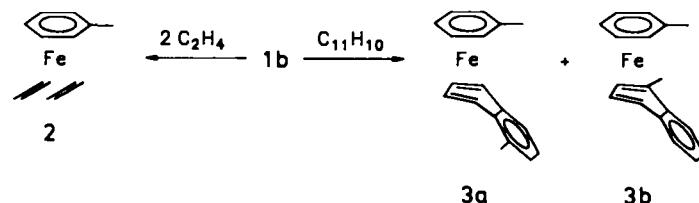
In einer Reihe von Fällen hat sich eine Dreikomponentenreaktion von $\text{Fe}(\text{g})$ mit Arenen und Liganden L als Alternative zur Gewinnung von Komplexen $[(\text{Aren})\text{FeL}_2]$ bewährt^[11]. Das gilt besonders für Benzol, da **1a** beim Ligandenaustausch regelmäßig nur schlechte Ausbeuten liefert.

2.1. Synthese neuer hochreaktiver Areneisen-Komplexe

Olefinspezifische Liganden lassen sich an Tricarbonylbis(olefin)eisen- und Cyclopentadienylbis(olefin)cobalt-Komplexen, die zu den Areneisen-Komplexen isoelektronisch sind, teilweise schon weit unterhalb Raumtemperatur rasch austauschen^[20, 21]. (η^6 -Aren)-bis(alken)eisen-Komplexe erschienen daher als aussichtsreiche Kandidaten für neue reaktive Zwischenverbindungen. Es bot sich aber auch an, den (η^4 -Aren)-Liganden des Bis(aren)eisens durch Naphthalinderivate zu ersetzen. Hierbei kann der nicht komplexierte Ring des Naphthalins zusätzliche Bindungsenergie durch bessere π -Konjugation liefern. Ein (η^6 -Aren)(η^4 -naphthalin)eisen vom Typ **3** sollte demnach stabiler sein als das (η^6 -Aren)(η^4 -aren)eisen vom Typ **1**, doch besteht Hoffnung, daß das η^4 -gebundene Naphthalin sich wie auch (η^6 -Naphthalin)-Liganden leicht austauschen läßt^[22]. Strukturell abgesicherte (η^4 -Naphthalin)-metall-Komplexe sind bislang erst durch je ein Beispiel mit einem 4d- und einem 5d-Metall belegt worden^[23–25]. Naphthalineisen-Komplexe konnten bislang nur in spektroskopischen Mengen matrixisoliert werden^[17]; frühere Berichte über ein $[(\text{Naphthalin})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ ^[26] wurden bald in Frage gestellt^[27].

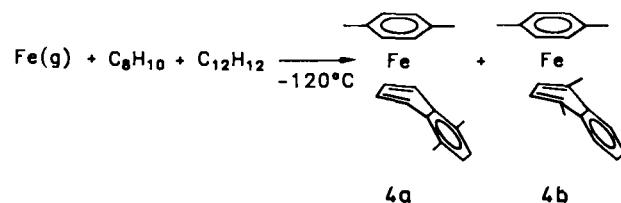
Röhrt man durch Cokondensation frisch hergestelltes Bis(toluol)eisen **1b** im Temperaturintervall von -80 bis -40°C unter einer Ethenatmosphäre, erhält man Bis(ethen)toluoleisen **2** in 56% Ausbeute bezogen auf verdampftes Eisen^[28]. Da es nicht möglich ist, den gesamten erzeugten Metalldampf in die Cokondensationszone zu leiten^[5], können nur etwa zwei Drittel der Metallatome mit dem Toluol reagieren. Der Rest schlägt sich als Metall auf Einbauten des Reaktors nieder. Die chemische Ausbeute der Reaktionsfolge liegt daher bei über 80%. In unseren selbst konstruierten Apparaturen verdampfen wir pro Ansatz meist 5 bis 10 g Eisen oder andere 3d-Metalle in ein bis zwei Stunden. Wir erhalten so 10 bis 20 g **2** innerhalb eines Arbeitstages^[28]. Die gleichen Mengen sind auch von den nachfolgend beschriebenen Komplexen erhältlich. Cokon-

densationsapparaturen vergleichbarer Leistungsfähigkeit sind auch kommerziell verfügbar. **2** zersetzt sich in Lösung ab -20°C , Kristalle zerplatzen bei -0°C ; Langzeitstabilität ist bei -78°C unter Ethen gegeben. Zerfallsprodukte sind die Liganden und metallisches Eisen. Trotz seiner Instabilität konnte **2** spektroskopisch und kristallstrukturanalytisch charakterisiert werden^[28].

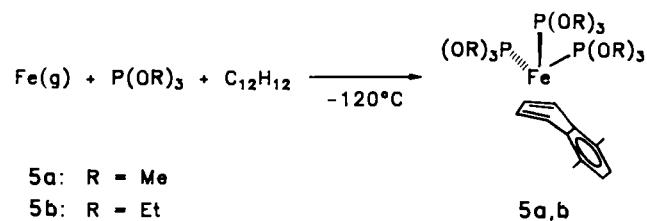


Setzt man 1-Methylnaphthalin und **1b** im Bereich von -80°C bis -40°C miteinander um, so entsteht das orangebraune (η^4 -1-Methylnaphthalin)(η^6 -toluol)eisen als Gemisch der Isomere **3a** und **3b** im Verhältnis 5:3^[29].

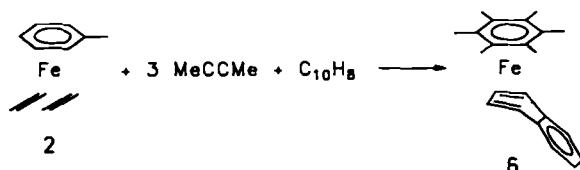
3a und **3b** lassen sich gemeinsam chromatographisch bei -30°C aufarbeiten; eine Trennung der beiden durch Säulenchromatographie gelingt jedoch nicht. Von den NMR-Spektren abgesehen weisen **3a** und **3b** keine merklichen Unterschiede auf. Sie zersetzen sich beide bei ca. 0°C zu den Liganden Toluol und 1-Methylnaphthalin sowie metallischem Eisen.



Die zu **3** analogen und in ihren Eigenschaften sehr ähnlichen (1,4-Dimethylnaphthalin)(*p*-xylol)eisen-Derivate **4a** und **4b** lassen sich am günstigsten in einer Dreikomponentenreaktion von Eisenatomen mit den Liganden synthetisieren. Auch hierbei überwiegt das 5-8- η -Isomere **4a** gegenüber dem 1-4- η -Komplex **4b**, doch können sie chromatographisch teilweise getrennt werden^[29]. Aus 1,4-Dimethylnaphthalin, Trialkylphosphiten und Eisendampf erhält man (5-8- η -1,4-Dimethylnaphthalin)tris(trialkylphosphit)eisen **5** (orange). Weder beim Methyl-**5a** noch beim Ethylderivat **5b** wurden die 1-4- η -Isomere beobachtet^[29]. Anders als **3** und **4** sind **5a** und **5b** bis etwa 150°C stabil, doch sind sie weit oxidationsempfindlicher.



Bei der Umsetzung von **2** mit 2-Butin und Naphthalin bildet sich das bis Raumtemperatur stabile, braune (η^6 -Hexamethylbenzol)(η^4 -naphthalin)eisen **6**^[30].



Wie auch bei den anderen (η^4 -Naphthalin)-Komplexen^[24, 25, 29] ist bei **6** der Bicyclus entlang der Linie C1-C4 geknickt (Abb. 3); man kann die Eigenschaften dieser Substanzklasse am besten verstehen, wenn man eine weitgehende

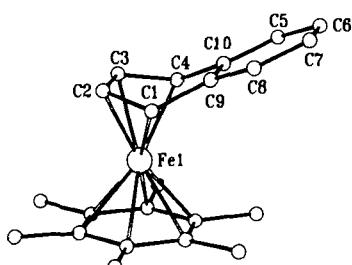


Abb. 3. Molekülstruktur von Hexamethylbenzol(naphthalin)eisen **6** im Kristall.

Entkopplung des komplexierten π^4 -Systems vom freien π^6 -System annimmt. Die Verbindungen verhalten sich NMRspektroskopisch und in den Strukturdaten etwa so, wie man es von benzoaniellierten 1,3-Cyclohexadienkomplexen erwarten würde. So beträgt der Diederwinkel im teilkoordinierten Sechsring $40 \pm 2^\circ$ für die Naphthalinkomplexe **5a** und **6** sowie den Cyclohexadienkomplex **31b** (siehe Abschnitt 2.3). Auch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen der entsprechenden koordinierten Ringe der Liganden beider Substanzgruppen sind sehr ähnlich^[11, 29], während die freien Ringe der Bicyclen nur wenig vom Metall beeinflußt werden.

Röhrt man **1b** mit 1,3,5,7-Cyclooctatetraen (COT), so entstehen je nach den Konzentrationsverhältnissen wechselnde Anteile des bekannten Komplexes Cyclooctatetraen (η^6 -toluol)eisen^[11] und des Zweikernkomplexes μ -Cyclooctatetraen-bis[$(\eta^6$ -toluol)eisen] 7, der als Gemisch mehrerer Strukturisomere anfällt^[31]. Bei einem Unterschluß an COT

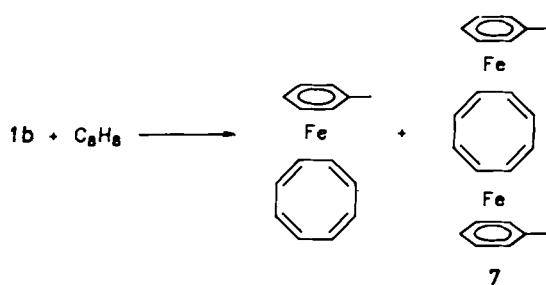
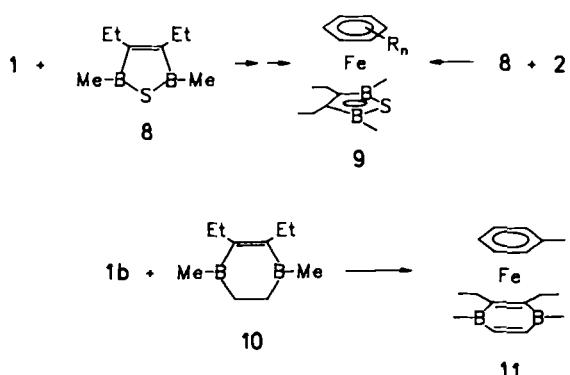
ist **7** das Hauptprodukt. Rote Lösungen von **7** zersetzen sich in aliphatischen Lösungsmitteln schon bei -78°C in ca. 12 h quantitativ zu Cyclooctatetraen(η^6 -toluol)eisen und metallischem Eisen. In Toluol oder Benzol sind die Lösungen bis 20°C stabil; bei höheren Temperaturen bildet sich langsam ein Metallspiegel. Kristalle von **7** sind bis 70°C stabil und zerfallen dann in gleicher Weise wie in Lösung.

2.2. Austauschreaktionen mit ungesättigten Borheterocyclen

Wie die Primärprodukte **1** der Cokondensation von Arenen mit Eisen gehen auch die neuen reaktiven Areneisen-Komplexe **2**, **3**, **4**, **6** und **7** Austauschreaktionen mit Liganden wie Phosphanen, Phosphiten, Diphosphanen, Dienen und CO unterhalb Raumtemperatur ein; im ersten Schritt werden stets Komplexe des Typs $[(\text{Aren})\text{FeL}_2]$ gebildet^[28-31]. Wenn man von der leichteren Handhabbarkeit der hier als Edukte eingesetzten Komplexe absieht, unterscheiden sich die Reaktionen nicht prinzipiell von den bereits länger bekannten analogen Reaktionen der Derivate von **1**^[9-12].

Da sich Borheterocyclen durch interessante Ligandeigenschaften auszeichnen^[32], prüften wir, ob die über Cokondensationsreaktionen zugänglichen reaktiven Komplexe gegebenenfalls einen Zugang zu Areneisen-Sandwichkomplexen mit ungesättigten Borheterocyclen als zweitem Liganden ermöglichen.

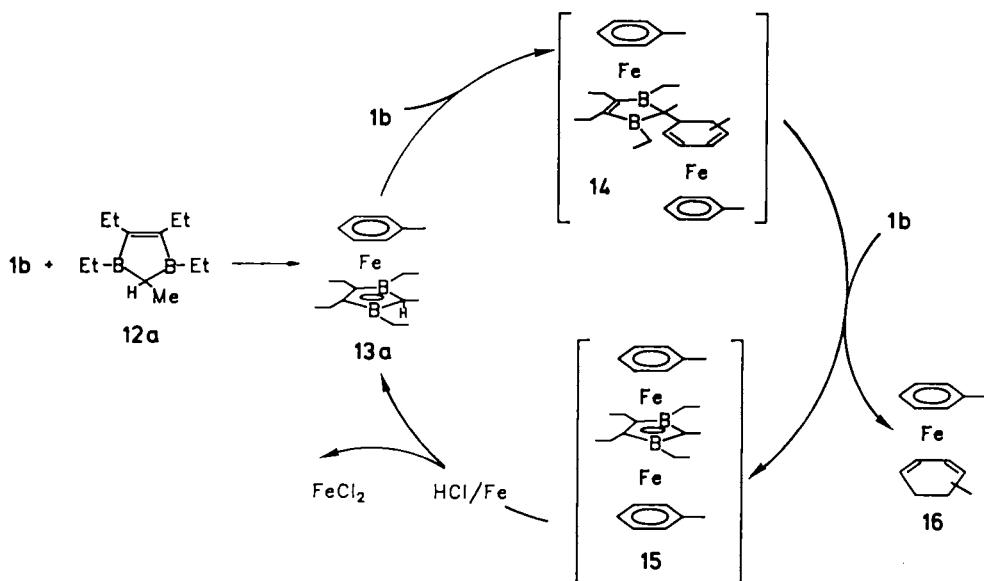
Läßt man 3,4-Diethyl-2,5-dihydro-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborol **8** mit **1a–1e** oder **2** reagieren, erhält man durch Ligandenaustausch die roten Verbindungen $(\eta^6\text{-Aren})(\eta^5\text{-dihydrothiadiborol})\text{eisen}$ **9a–9e**^[33], während 2,3-Diethyl-1,4-dimethyl-1,4-diboracyclohex-2-en **10**^[34] mit **1b** durch dehydrogenierende Komplexierung den orangefarbenen Sandwichkomplex **11** mit einem $(\eta^6\text{-Diboracyclohexadien})$ -Liganden bildet^[35].



Das Tetraethyl(methyl)derivat **12a** von 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborol zeigt mit **1b** eine komplexe Reaktionsfolge^[36]. Zwar kann das erwünschte Produkt des Ligandenaustrauschs, (η^5 -Tetraethyl(methyl)dihydridoborol(η^6 -toluol)-eisen **13a** (orangerot), erhalten werden, doch ist dazu die in der Organometallchemie ungewöhnliche Reaktion des thermolabilen Zwischenproduktes **15** mit konzentrierter Salzsäure nötig. Ohne diese Folgereaktion kann nur das Hydrierungsprodukt **16** von **1b** als einziger stabiler Eisenkomplex

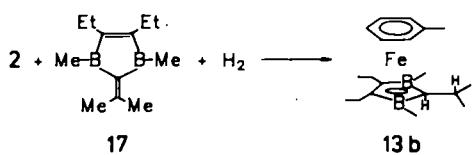
isoliert werden. Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente an Einkristallen von **13a** zeigen^[32, 36], daß dieser Komplex – ähnlich wie der isovalenzelektronische Cyclopentadienylcobalt-Komplex von **12a**^[37] – ein pentakoordiniertes Kohlenstoffatom (C2) enthält, das sich durch besondere Reaktivität auszeichnet. So läßt sich **13a** an C2 quantitativ zum Komplexanion deprotonieren.

Die Reaktivität der C2-H-Bindung des Komplexes **13a** ermöglicht eine rasche und effektive Umsetzung mit **1b** bei tiefen Temperaturen, die sehr viel schneller ist als die Reaktion von **1b** mit **12a**, aber zum gleichen Ergebnis führt. Die Kombination von elektrochemischen^[38] und ESR-spektroskopischen Messungen an Reaktionsmischungen von **1b** mit **12a** und von **1b** mit **13a** gibt Anhaltspunkte für eine Reaktionshypothese.



Aus den Messungen läßt sich ableiten, daß das Endprodukt **13a** zugleich erstes Zwischenprodukt der Reaktionsfolge ist. Anhand der spektroskopischen Hinweise wurden Strukturvorstellungen für **14** und **15** entwickelt. Daß sich viele Oligodecker-Sandwichkomplexe mit $[\mu, \eta^5\text{-Dihydridoborolyl}](\eta^6\text{-toluol})\text{eisen}$ -Einheiten aus **13a** und seinem Deprotonierungsprodukt synthetisieren ließen, bestätigt die Vorschläge^[32, 39].

Anders als **1b** reagiert **3** nicht mit **12a**, und **2** liefert mit **12a** nur kleine Mengen **13a** neben dem $(\eta^6\text{-Toluol})\text{eisen}$ -Komplex eines Etheneinschubproduktes in **12a**^[40]. Ein alternativer Weg zu Derivaten von **13** ist die Reaktion von **2** mit dem Diborafulven **17**^[41] in einer Wasserstoff-Atmosphäre. Bei dieser Reaktion wird ein Molekül Wasserstoff an die exocyclische Doppelbindung addiert, wodurch das Diborafulven zum 2-Isopropyldihydridoborol-Derivat umgesetzt und der Sandwichkomplex **13b** gebildet wird^[42].

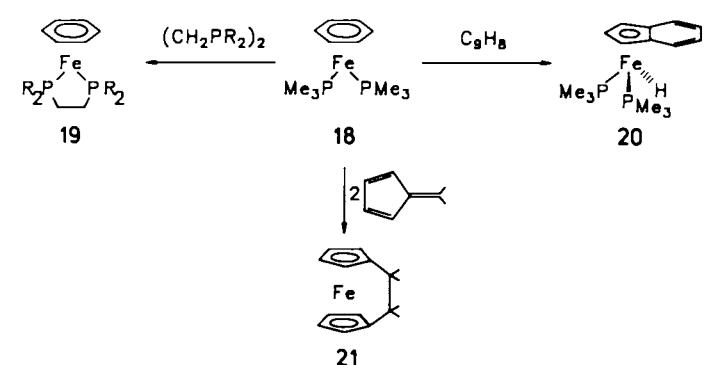


2.3. Austausch von Arenliganden

Anders als bei den in Abschnitt 2.2 beschriebenen Reaktionen können bei Benzolbis(trimethylphosphan)eisen **18**^[11] je nach Wahl des Substrats entweder das Aren, die Phosphane oder die gesamte Ligandsphäre bei Raumtemperatur ausgetauscht werden. Typische Beispiele für die zahlreichen, aus **18** zugänglichen Produkte sind Komplexe des Typs $[(\text{Benzol})\text{FeL}_2]$ **19**, $[(\text{Indenyl})\text{FeL}_2\text{H}]$ **20** (und analoge Cyclopentadienyleisen-Komplexe) sowie CC-Kupplungsprodukte wie das verbrückte Ferrocenderivat **21**^[43].

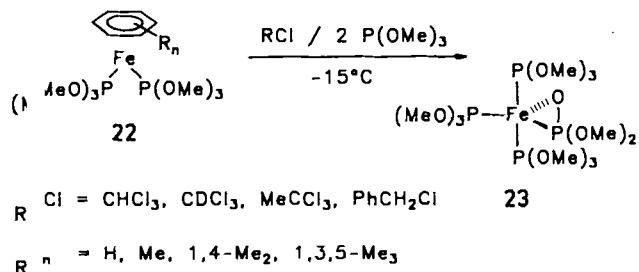
18, das sich in diesen Umsetzungen als ein vielseitiges Reagens erwiesen hat, ist wie **2** und **3** rasch im 20 g-Maßstab in einer Dreikomponentenreaktion von Eisendampf mit den Liganden zugänglich^[43].

Auch das durch Ligandenaustausch von **1**^[11], **2** oder **3**^[29] mit Trimethylphosphit fast quantitativ erhältliche Arenbis-



(trimethylphosphit)eisen **22** verliert den Arenliganden, wenn man es mit weiterem Trimethylphosphit und organischen Chlorverbindungen umsetzt^[44].

Die Bildung des dunkelgrünen, paramagnetischen Eisenkomplexes **23** erfordert sowohl eine Michaelis-Arbusov-Reaktion, in der eine Methylgruppe abgespalten wird, als



Elektronen in der Bindung mit dem Metall betätigen^[44]. Es handelt sich also um 18 VE-Komplexe, was sich in ihrer thermischen Stabilität widerspiegelt.

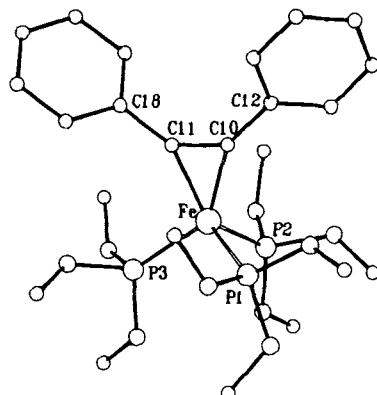


Abb. 4. Molekülstruktur von Tolantris(trimethylphosphit)eisen **24a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Fe-C10 1.896(5), Fe-C11 1.850(6).

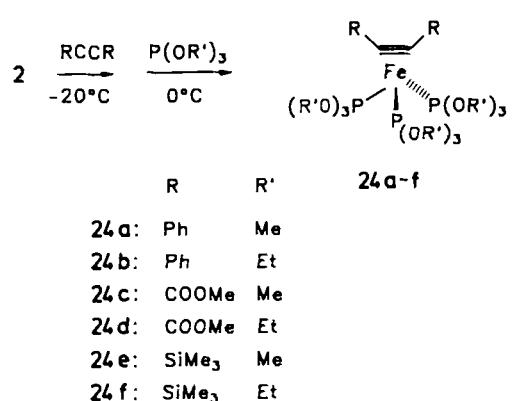
1.4. Reaktionen mit Alkinen

Alkine gehören zu den wichtigsten Verbindungsgruppen für Cycloadditionsreaktionen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen. Es bot sich daher an, ihre Reaktivität gegenüber den Areneisen-Komplexen zu untersuchen.

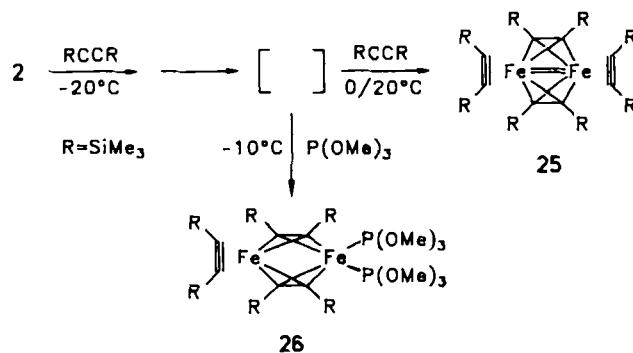
Eine größere Zahl von Alkinen werden von den in Abschnitt 2.1 beschriebenen Komplexen teilweise schon unterhalb Raumtemperatur cyclotrimerisiert^[31]. Diese katalytische Reaktion lässt sich als effektive Quelle weiterer reaktiver Areneisen-Komplexe nutzen, die sich zu neuen Alkinkomplexen umsetzen lassen^[48].

Setzt man **2** bei -20°C mit Alkinen um und fügt den Reaktionsgemischen noch unterhalb 0°C Trialkylphosphite zu, entstehen die intensiv blauvioletten Alkintris(trialkylphosphit)eisen-Komplexe **24a–24f** in teilweise guten Ausbeuten.

Läßt man Bis(trimethylsilyl)ethin mit 2 reagieren, so ergibt sich ein guter Zugang zu den beiden Bis(μ -alkin)Fe₂ Clustern Tetrakis[bis(trimethylsilyl)ethin]dieisen (Fe = Fe) **25** (dunkelbraun)^[51] und Tris[bis(trimethylsilyl)ethin]bis-(trimethylphosphit)dieisen **26** (tief violett)^[31]. Während das diamagnetische **25** ebensogut aus **3** synthetisiert werden kann, ist für das paramagnetische **26** (zwei ungepaarte Elektronen) nur der Zugang über **2** möglich, da Trimethylphosphit zwischen -20 und 0 °C zugegeben werden muß.



24a und **24b** waren bislang schon in geringen Mengen auf einem anderen Weg zugänglich^[49]. Sowohl die ^{13}C -NMR-Signale der Komplexserie ($\delta(^{13}\text{C})$ für die sp-C-Atome liegt zwischen 178 und 206, vgl.^[50]) als auch die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von **24a** (Abb. 4) deuten darauf hin, daß die Alkinliganden in diesen Verbindungen alle vier π -



Da beide Zweikernkomplexe isovalenzelektronisch sind (die terminalen Alkinliganden von **25** und **26** fungieren wie bei **24** als π^4 -Liganden), sind die strukturellen (Fe-Fe-Abstände: **25** 2.46 Å^[51], **26** 3.08 Å^[52]) und magnetischen^[53] Unterschiede bemerkenswert.

25 ist der erste strukturell charakterisierte homoleptische Alkinmetall-Cluster. Der praktisch quantitative Zugang aus **2** oder **3** weist unmittelbar auf den großen Vorteil des „Umweges“ bei der Synthese über die reaktiven Zwischenverbindungen hin. Das direkte Produkt der Cokondensation von Eisenatomen mit Bis(trimethylsilyl)ethin wird als eine nicht stöchiometrische Substanz beschrieben^[54], die offensichtlich auch einiges **25** enthält.

Die CC-Verknüpfung zweier Alkine bei der katalytischen Cyclotrimerisierung an Areneisen-Komplexen führt vermut-

lich zunächst zu Ferrolkomplexen des Typs **27**, deren Existenz sich wahrscheinlich machen lässt, indem man **1b** im Überschuss mit Alkinen umsetzt. Es bilden sich dann dunkelgrüne, komplexstabilisierte Ferrole **28** (Abb. 5). Aus **1b** und

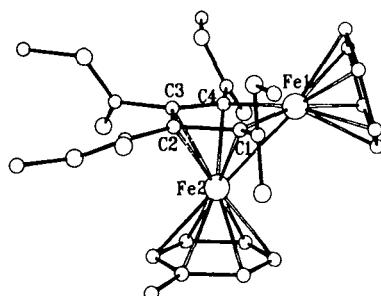


Abb. 5. Molekülstruktur von $(\eta^6\text{-Toluol})\{\eta^5\text{-[1-(}\eta^6\text{-toluol)-2,3,4,5-tetrakis(methoxycarbonyl)ferrol]eisen 28b im Kristall. Der Toluolligand von Fe1 ist rotationsfehlgeordnet.}$

Tolan entstehen via **27** nebeneinander das σ - π -Umlagerungsprodukt Tetraphenylcyclobutadien(toluol)eisen **29** (Abb. 6) und das Wasserstoffübertragungsprodukt Tetra-

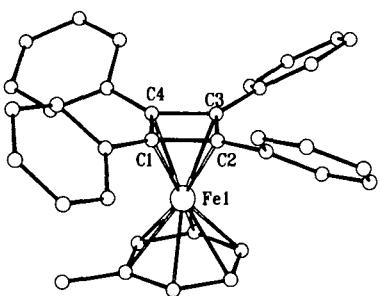


Abb. 6. Molekülstruktur von $(\eta^4\text{-Tetraphenylcyclobutadien})(\eta^6\text{-toluol})\text{eisen 29 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Fe-C(C}_4\text{R}_4\text{) 2.002–2.050; Fe-C(Toluol) 2.036–2.138.}$

phenylbutadien(toluol)eisen **30** (Abb. 7)^[48]. Die Herkunft des Wasserstoffs beim Aufbau von **30** ist noch nicht geklärt. Wasserstoffübertragungsreaktionen wurden auch mit anderen Derivaten von **1** beobachtet^[55].

29 und **30** bilden ein Paar isovalenzelektronischer Komplexe, das sich zwar in den Fe-C-Abständen nur wenig unter-

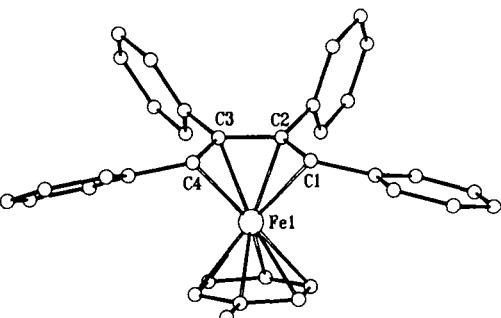
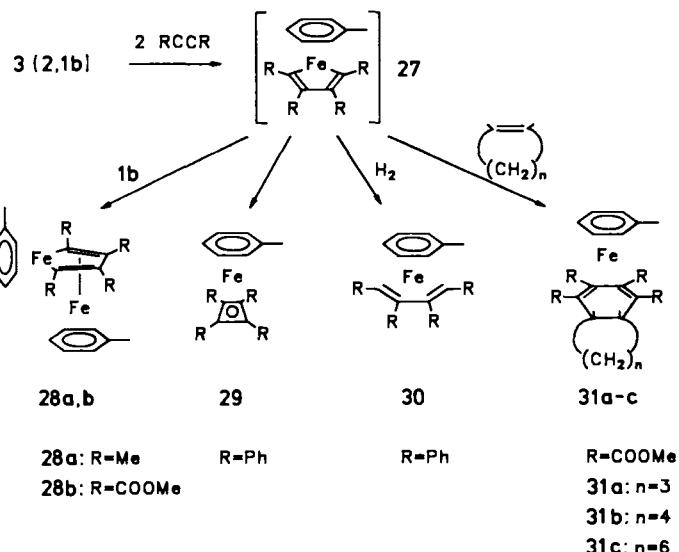


Abb. 7. Molekülstruktur von $(\eta^4\text{-Tetraphenylbutadien})(\eta^6\text{-toluol})\text{eisen 30 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Fe-C(C}_4\text{R}_4\text{H}_2\text{) 2.060–2.113; Fe-C(Toluol) 2.007–2.115.}$

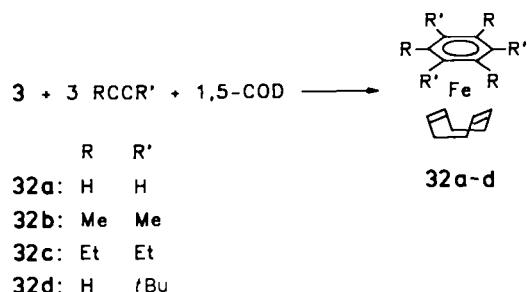
scheidet, jedoch sonst deutlich verschiedene Eigenschaften hat. So lässt sich **29** beispielsweise reversibel oxidieren und reduzieren, was für einen einkernigen Areneisen-Komplex recht ungewöhnlich ist, und die thermische Zersetzung beginnt erst bei etwa 500°C ^[44]. **30** hingegen ist luftempfindlich wie die meisten anderen $[(\text{Aren})\text{FeL}_2]$ -Komplexe und zersetzt sich bei 210°C .



Der besondere Wert der Umsetzungen von reaktiven Areneisen-Komplexen mit Alkinen zeigt sich bei den $[2+2+2]$ -Cycloadditionen zweier Alkine mit einem Olefin. Wie bei den analogen Reaktionen von Cyclopentadienylcobalt-Komplexen^[56] werden hierbei 1,3-Cyclohexadiene in der Koordinationssphäre des Metalls aufgebaut und als Liganden gebunden. Anders als im Cobalsystem ist die Reaktion der Eisenkomplexe (am besten ist hierzu **3** geeignet) jedoch streng stereoselektiv. Beim Einsatz von cyclischen Mono- oder Diolefinen beispielsweise befindet sich der mit dem Olefin eingeführte Ring in Komplexen des Typs Aren(cyclohexadien)eisen **31** stets in *exo*-Stellung^[48]. NMR-spektroskopisch lassen sich die *endo*-Isomere nicht nachweisen. Als Ursache für die höhere Stereoselektivität der Eisenkomplexe kommt insbesondere die niedrige Reaktionstemperatur – maximal Raumtemperatur – in Frage; bei den Cobaltkomplexen sind mehr als 70°C notwendig^[56]. Die Freisetzung der am Metall aufgebauten Ringe aus **31** und verwandten Komplexen ist unproblematisch. Nach Zugabe von Fe^{3+} -Salzen zu Lösungen der Komplexe lassen sich die Liganden fast quantitativ isolieren.

Auch die Cyclotrimerisierungsprodukte der Alkine können direkt als Komplexliganden fixiert werden; die Reaktion mit 1,5-Cyclooctadien (COD) liefert Aren(cyclooctadien)eisen-Derivate **32** in hoher Ausbeute^[44].

Hierbei wird die gesamte Ligandsphäre des Eisens ausgetauscht. Man kann also auch von den besonders leicht erhältlichen Toluoleisen-Komplexen **2** oder **3** ausgehen, wenn man Benzol-, 1,3,5-Trialkylbenzol- oder Hexaalkylbenzoleisen-Komplexe synthetisieren möchte. Hexamethylbenzol(naphthalin)eisen **6** (vgl. Abschnitt 2.1) bietet zusätzlich die Möglichkeit, eine solche Synthese schrittweise durchzuführen, das heißt zunächst die Areneisen-Einheit

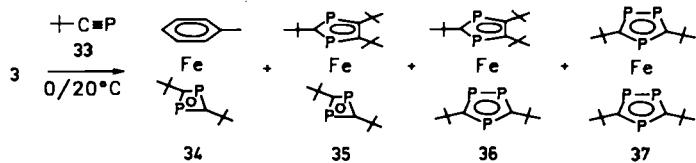


aus **2** und dem Alkin bei -20 bis $+20^\circ\text{C}$ aufzubauen und dann das Naphthalin aus **6** bei Raumtemperatur langsam durch den oder die gewünschten Liganden zu verdrängen.

2.5. Reaktionen mit *tert*-Butylphosphaacetylen

tert-Butylphosphaacetylen **33**^[57] wurde erstmals 1986 in metallvermittelten Cycloadditionsreaktionen eingesetzt^[58]. Seither hat sich diese Chemie ungemein schnell entwickelt^[59, 60]. Da sich die Ligandsphäre der reaktiven Areneisen-Komplexe durch Alkine vollständig austauschen lässt, hatten wir Hoffnung, daß sich beim Einsatz des Phosphaalkins **33** größere Oligomere um das Eisen herum aufbauen lassen.

Bei der Reaktion von **3** mit **33** im Molverhältnis 1:2 bis 1:5 bei 0 bis 20°C entstehen das Cyclodimer von **33**, welches in (1,3-Diphosphet)(toluol)eisen **34** (orange) als Ligand gebunden ist, und die Komplexe **35** (oliv), **36** (grün) und **37** (grün)^[61, 62] mit 1,3-Diphospholyl- und 1,2,4-Triphospholyl-Liganden, zu deren Bildung auch PC-Dreifachbindungen von **33** gebrochen werden müssen.



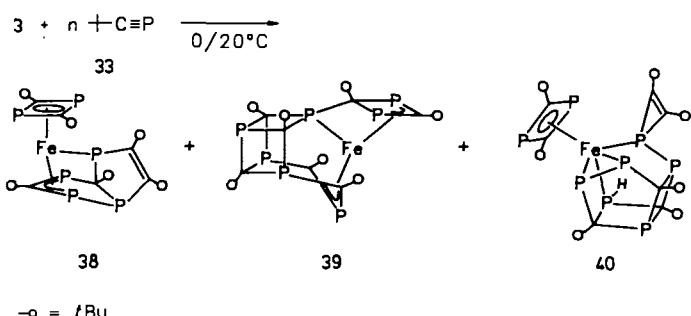
34 ist ein Diphosphaanalogon des Cyclobutadienkomplexes **29**; die Eigenschaften beider weisen auf ihre enge Verwandtschaft hin. **36** und **37** können als Penta- bzw. Hexaphosphaferrocenderivate aufgefaßt werden. **36** ist dabei aber vom gleichfalls grünen Pentaphosphaferrocenderivat mit einem *cyclo*-P₅-Liganden zu unterscheiden, welches Scherer et al. vor kurzem beschrieben hat^[63].

Für den Aufbau von **36** muß man zwar eine sehr komplizierte Reaktionsfolge annehmen, doch werden fünf Moleküle **33** vollständig von einem Molekül **3** zu den beiden fünfgliedrigen Ringen umgesetzt. Bei **35** und **37** liegen die Dinge verwickelter: Bei ihnen ist das Verhältnis der beiden Bausteine des Phosphaalkins ungleich eins. In **35** stehen vier Phosphoratome fünf CR-Fragmenten gegenüber, und bei **37** beträgt das Verhältnis 6:4. Es ist also davon auszugehen, daß ein Austausch dieser Gruppen zwischen den Vorstufen der isolierten Komplexe zumindest in geringem Umfang möglich ist.

Verwendet man bei der Reaktion von **3** mit **33** sehr hohe Überschüsse an Phosphaalkin, was wegen der mittlerweile

verbesserten Zugänglichkeit keine Probleme bereitet^[64], beobachtet man die Umsetzung von etwa neun mol **33** pro mol **3** innerhalb eines Tages bei Raumtemperatur^[65].

Neben **34** bis **37**, deren Anteil geringer ist als beim Einsatz kleinerer Mengen **33**, erhält man jetzt ein Produktgemisch, das laut Mitteldruckchromatographie (MPLC) mindestens zehn weitere eisenhaltige Fraktionen enthält. Aus diesem Gemisch konnten nach mehrfach wiederholter MPLC bislang die Komplexe (PCCMe₃)₆Fe **38** (dunkelbraun, paramagnetisch), (PCCMe₃)₇Fe **39** (olivbraun, paramagnetisch) und P₈(CCMe₃)₅HFe **40** (rot, diamagnetisch) in kleinen Mengen isoliert und charakterisiert werden^[65, 66].



38^[66] und **39** sind thermisch stabile 16 VE-Komplexe, die sich darin deutlich von anderen 16 VE-Komplexen des Eisens unterscheiden^[67]. Bei **38** (Abb. 8) findet sich wie bei **34** und

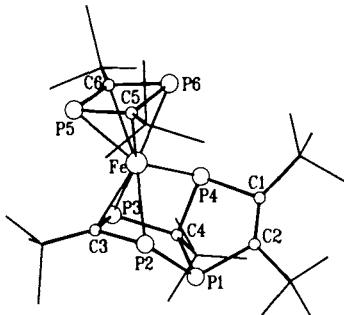


Abb. 8. Molekülstruktur von (PCCMe₃)₆Fe **38** im Kristall.

35 eine Diphospheteisen-Einheit, die mit einem bicyclischen Tetramer von **33** in einem Komplex vereinigt ist. Die Wechselwirkung des Tetramers mit dem Eisen erfolgt über eine 1,3-Diphosphaallyl-Gruppierung und eine P—Fe- σ -Bindung. Bei **39** (Abb. 9) bildet ein polycyclisches Heptamer von **33** den Liganden. Auch hierbei gibt es einen koordinierten P₂(CCMe₃)₂-Ring, der aber über eine Sigmabindung zwischen C6 und P5 mit einem (PCCMe₃)₅-Käfig verknüpft und als 1,3-Diphosphaallyl-Ligand gebunden ist. Der Käfigteil bindet das Metall einerseits als 2-Phosphaallyl, andererseits wird eine weitere Koordinationsstelle durch das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms P5 besetzt. Das Grundgerüst von **40** kann als Ferrahexaphosphapentaprismanderivat beschrieben werden (Abb. 10)^[66], bei dem der P₈(CCMe₃)₅H-Teil als vierzähniger P₄-Ligand auftritt. **40** hat im Gegensatz zu **38** und **39** eine geschlossene Elektronenschale mit 18 VE. Der aus dem Molekül ragende Phosphi-

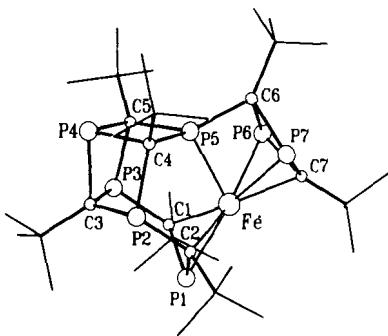


Abb. 9. Molekülstruktur von $(\text{PCCMe}_3)_7\text{Fe}$ 39 im Kristall.

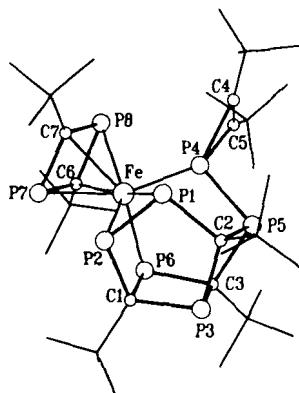


Abb. 10. Molekülstruktur von $\text{P}_8(\text{CCMe}_3)_5\text{HFe}$ 40 im Kristall.

renring^[68] P4C4C5 ist nur über P4 mit dem Gerüst und dem Metall verbunden. Bei hohen Überschüssen von 33 gegenüber dem Eisenkomplex 3 lassen sich also bis zu sieben Einheiten des Phosphaalkins um das Metall herum zu neuartigen Käfigstrukturen verknüpfen. Die direkte Freisetzung der phosphororganischen Gerüstverbindungen aus den Komplexen gelang noch nicht, doch führt eine kurze Erwärmung des Reaktionsgemisches im Vakuum auf 100 °C nach Abschluß der oben beschriebenen Reaktion zum Erfolg. Man kann so außer den Eisenkomplexen 38 bis 40 freie phosphororganische Gerüstverbindungen in kleineren Mengen erhalten.

41 ist ein polycyclisches Pentamer von 33^[65]. Die Struktur von $(\text{PCCMe}_3)_5$ 41 kann von der des Tetraphosphacu-

bans^[69] abgeleitet werden, indem man an einer Ecke eine PCCMe₃-Einheit einführt, so daß ein Dreiring entsteht. Ein strukturanaologer Kohlenwasserstoff ist bekannt^[70], nicht jedoch eine phosphororganische Verbindung oder ein Polyphosphid. Zum gleichen Strukturtyp gehört $\text{P}_6(\text{CCMe}_3)_4$ 42 (Abb. 11)^[66].

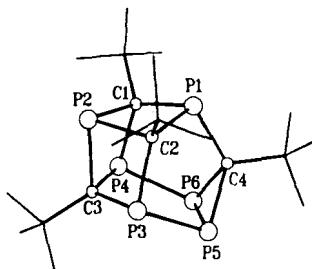


Abb. 11. Molekülstruktur von $\text{P}_6(\text{CCMe}_3)_4$ 42 im Kristall.

$\text{P}_6(\text{CCMe}_3)_5\text{H}$ 43^[65] ist ein Heteroanalogon von Homopentaprismen^[71]. Wie 40, das ebenfalls eine Pentaprismagrundstruktur hat, enthält 43 ein zusätzliches Wasserstoffatom. $\text{P}_7(\text{CCMe}_3)_6\text{H}$ 44 leitet sich formal von 43 ab, wenn dieses um eine weitere Einheit 33 vergrößert wird. Der Strukturtyp von 44 ist unseres Wissens neu. Teile des Gerüsts haben gewisse Ähnlichkeiten mit Organopolyporphphanen vom Typ P_7R_3 ^[72].

Das tricyclische $(\text{PCCMe}_3)_5\text{H}_4\text{O}$ 45 (Abb. 12)^[66] weist sehr viel weniger interne Verknüpfungen auf als die Verbin-

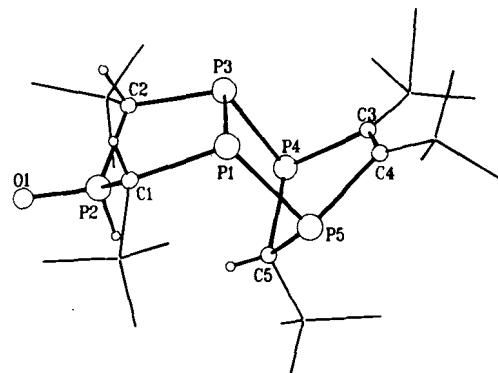
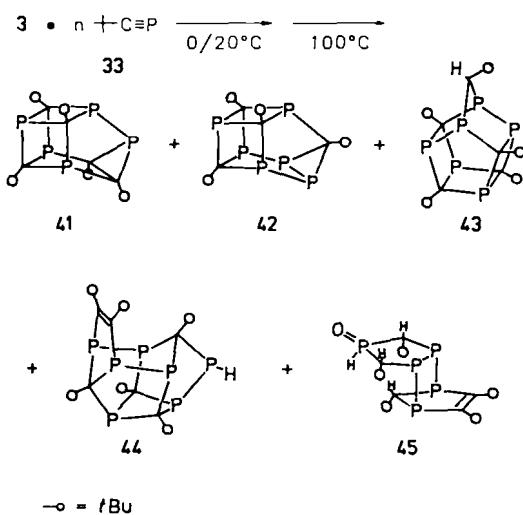


Abb. 12. Molekülstruktur von $(\text{PCCMe}_3)_5\text{H}_4\text{O}$ 45 im Kristall.

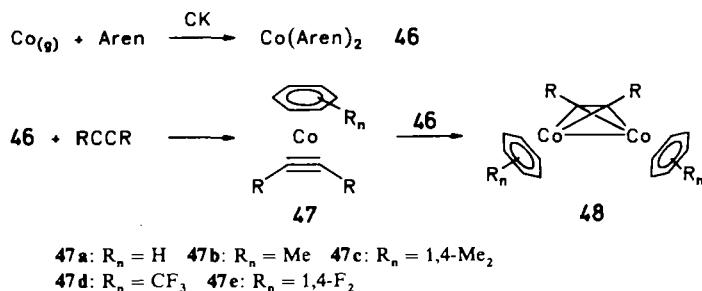


dungen 41 bis 44. Wir haben es hier mit einem Oxidationsprodukt zu tun, das zusätzlich vier Wasserstoffatome aufgenommen hat. Als Edukt von 45 kommt insbesondere das Pentaphosphaferrocenterivat 36 in Frage, mit dem es nicht nur die Zahl der PCCMe₃-Einheiten gemein hat, sondern auch die relative Orientierung der beiden Fünfringe. Ähnliche Korrelationen bieten sich zwischen 39 und 41 sowie zwischen 40 und 43 an. In beiden Fällen muß nur eine Diphospheteisen-Einheit aus den Komplexen entfernt werden, so daß sich die zurückbleibenden Gerüste unter weitestgehender Erhaltung ihrer Strukturen zu den gesättigten und geschlossenen Formen stabilisieren können. Diese Fragen werden zur Zeit ebenso intensiv bearbeitet wie die prinzipielle Frage, auf welche Weise die Gerüste an den Metallen aufgebaut werden.

3. Arencobalt-Komplexe

Aren-Cobalt-Cokondensate sind bereits erfolgreich zur Herstellung von Bis(2,5'-bipyridyl)cobalt^[73], von reaktiven metallorganischen Schlämmen^[74] und katalytisch aktiven Lösungen^[75] eingesetzt worden, jedoch gelang es bislang nicht, die mit den Cobaltatomen umgesetzten Arene als π -Liganden in Komplexen zu fixieren.

Setzt man die Cokondensate **46a** bis **46e** (Aren = Benzol, Toluol, *p*-Xylol, Benzotrifluorid, 1,4-Difluorbenzol) im Temperaturintervall von -100 bis -20 °C mit Alkinen [2-Butin, Bis(trimethylsilyl)ethin] um, erhält man je nach Art und Konzentration der Edukte die beiden Komplextypen Alkin(aren)cobalt **47** (grün, paramagnetisch) und μ -Alkin-bis(aren)cobalt **48** (rot, diamagnetisch) in unterschiedlichen Mengenverhältnissen^[76].



Der Benzolkomplex **46a** reagiert mit 2-Butin zu **47a**. Im System Toluol/Butin ist **48b** stark bevorzugt, doch steigt der Anteil an **47b** bei Überschüssen von Butin, so daß der dargestellte Reaktionsablauf angenommen wird. Im Falle Toluol/C₂(SiMe₃)₂ ist die Bildung von **47c** begünstigt, und **48c** entsteht nur in Spuren. Ähnlich wie bei Toluol wird auch in der Kombination Benzotrifluorid/Butin wieder der Zweikernkomplex **48d** bevorzugt, und der entsprechende Einkernkomplex **47d** kann nur spektroskopisch gesichert werden. Bei den Umsetzungen mit Butin können sowohl bei *p*-Xylol als auch bei 1,4-Difluorbenzol die jeweiligen Derivate **47c** bzw. **47e** ESR-spektroskopisch beobachtet werden. Die Reaktionsprodukte lassen sich durch fraktionierende Vakuumsublimation trennen. Dabei auftretende Verluste (**47a** bis **47d** zerfallen ab Raumtemperatur langsam) mußten bislang in Kauf genommen werden.

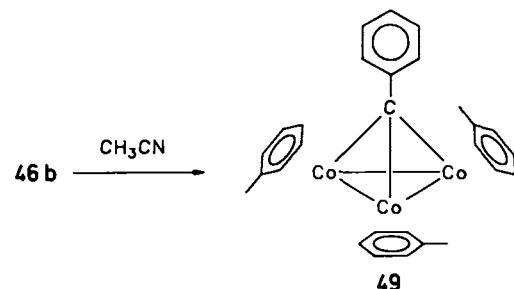
Während sich bei den Zweikernkomplexen **48** eine Analogie zu den [Co₂(CO)₆(μ -alkin)]-Clustern ergibt^[77], war der Komplextyp **47** zunächst ohne Beispiel^[78]. Die Kristallstrukturanalyse von **47a** (Abb. 13) und die Interpretation

der ESR-Daten der Verbindungsserie^[76] brachte hier den eindeutigen Nachweis, daß die Alkine alle vier π -Elektronen in der Bindung mit dem Metall bestätigen. Es handelt sich also um 19 VE-Komplexe.

Chemische und elektrochemische Oxidationsversuche von **47a** und **47c** zu **47a⁺** und **47c⁺** blieben bislang erfolglos. Die Lebensdauer der vermuteten 18 VE-Komplexbildungen **47⁺** ist auch bei -60 °C so kurz, daß rein irreversible Oxidationen zu beobachten sind.

Bei der thermischen Zersetzung der einkernigen Butinkomplexe entsteht Hexamethylbenzol neben geringen Mengen der entsprechenden Zweikernkomplexe. Diese liefern bei höheren Temperaturen ebenfalls das Cyclotrimer von 2-Butin.

Setzt man **46b** nicht mit Alkinen, sondern mit dem NC-Dreifachbindungssystem Acetonitril um, bilden sich kleine Mengen des dunkelroten Trimetallatetrahedrons (μ^3 -Benzylidin)tris(toluol)cobalt) **49**^[76] und viel metallisches Cobalt. **49** konnte beim thermischen Zerfall von **46b** nicht nachgewiesen werden.



49 ist eng mit **48** verwandt und entsteht durch den formalen Ersatz eines CR-Fragmentes durch eine isolobale Aren-cobalt-Einheit.

4. Arennickel-Komplexe

Die Aren-Nickel-Cokondensate verhalten sich ähnlich wie die entsprechenden Eisen- und Cobaltverbindungen **1** bzw. **46**^[3c, 4, 5]. Beim thermischen Zerfall von (Toluol)₂Ni **50**^[79] bei etwa -50 °C wird sehr fein verteilt, oberflächlich mit Kohlenwasserstoffen belegtes Nickel erhalten, das für eine Reihe von Reaktionen eingesetzt werden kann^[80].

Läßt man die Zersetzung von **50** in Gegenwart von Phosphiten stattfinden, wird [P(OR)₃]₄Ni erhalten^[79], und bei Anwesenheit von Ethen entsteht (C₂H₄)₃Ni **51a**^[81], welches auch auf klassischem Wege zugänglich ist^[82]. Wegen des geringen Zeitbedarfs und des Einsatzes reiner Grundchemikalien ist der Weg zu Derivaten von **51** über **50** eine interessante Alternative zur Synthese von **51a** aus Cyclo-dodecatriennickel, sofern eine Cokondensationsapparatur vorhanden ist.

Die Synthese von **51a** aus **50** gelingt analog zur Darstellung von **2** aus **1b** innerhalb eines Arbeitstages, und auch die Ausbeuten und synthetisierten Mengen entsprechen einander (10 bis 20 g pro Ansatz). Setzt man statt Ethen 1-Hexen mit **50** um, erhält man Tris(hexen)nickel **51b**, das sich ab -30 °C thermisch zersetzt. Die Charakterisierung von **51b** ist noch nicht abgeschlossen.

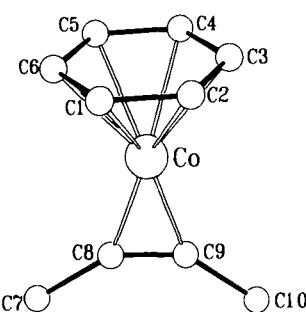
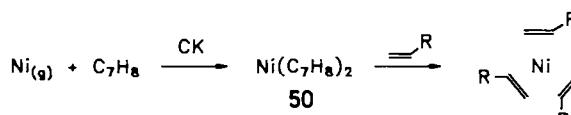
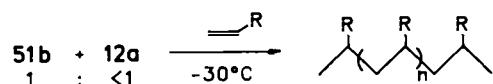


Abb. 13. Molekülstruktur von (η^6 -Benzol)(2-butin)cobalt **47a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Co-C8 1.885(4); Co-C9 1.901(5).



51a: R=H
51b: R=C₄H₉



Bei der Umsetzung von **51b** mit dem Dihydridoborolderivat **12a** (vgl. Abschnitt 2.2) im Molverhältnis kleiner 1:1 wird anwesendes freies Hexen ab -30°C rasch polymerisiert. Auch bei Reaktionen des Ethenkomplexes **51a** mit **12a** oder **12b** im Molverhältnis größer 1:1 kann Ethenpolymerisation unterhalb Raumtemperatur beobachtet werden, doch sind die Ausbeuten an Polymeren deutlich kleiner als bei Hexen^[83]. Dieses mag durch die Olefinkonzentration verursacht sein, da bei Normaldruck des Ethens gearbeitet wurde.

Setzt man bei der Reaktion von **51a** mit **12b** die Komponenten im Verhältnis 1:1.5 ein und führt das Gemisch bei Raumtemperatur mehrere Stunden, so entsteht als neue Verbindung das grüne Bis(diethyl-trimethyl-2,3,5-tricarbahexaboranyl)nickel **52**^[84], die Stammverbindung einer Serie von Oligodecker-Sandwichkomplexen **53a** bis **53c**, die sich bei dieser Reaktionsführung nur in geringen Mengen bilden.

Teller-Aktivität des Nickeloceniums, die aus Symmetriegründen bei **52** nicht gegeben ist.

5. Ausblick

Insbesondere das Areneisen-System hat durch die hier vorgestellten und zusammengefaßten Ergebnisse seine Vielseitigkeit bewiesen. Das eingangs formulierte Ziel, hochreaktive Cokondensationsprodukte schrittweise und selektiv über weitere reaktive, doch isolierbare Zwischenverbindungen zu neuen Verbindungsklassen umzusetzen, konnte in einigen Fällen erreicht werden. Dabei läßt sich beispielsweise in der Reaktionsfolge $\text{Fe}_{(\text{met.})} \rightarrow \text{Fe}_{(g)} \rightarrow \text{1b} \rightarrow \text{2} \rightarrow \text{25}$ eine Gesamtausbeute von 50 % (bezogen auf verdampftes Eisen) erreichen; innerhalb von zwei Tagen können aus elementarem Eisen 20 g **25** dargestellt werden. Als Eisenquelle haben sich bei der Metallverdampfung zersägte Nägel oder Walzstahlreste sehr viel besser bewährt als hochreine Metallpulver, die beim Aufheizen im Vakuum zu stark gasen.

Die Zwischenverbindungen sind so reaktiv, daß in mehreren Fällen unter milden Bedingungen die gesamte Koordinationssphäre der Metallkomplexe ausgetauscht wird. Auf diese Weise können sich neuartige elementorganische Gerüststrukturen aus entsprechend reaktiven Edukten um die Metalle herum aufbauen.

Betrachtet man die Literatur über Metallatomreaktionen im präparativen Maßstab und in der Spektroskopie, so fällt auf, daß stabile Reaktionsprodukte eher in der Minderzahl sind. Wir gehen daher von einer potentiell erheblich größeren Anwendungsbreite hochreaktiver Cokondensationsprodukte für systematische Synthesen aus, als bislang realisiert werden konnten.

Meinen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern Dr. A. Funhoff, D. Hu, Dr. H. Schäufele, C. Tolxdorff und Dr. L. Vasquez danke ich für Sorgfalt, Engagement und die herzliche Atmosphäre bei der Durchführung der Arbeiten. Die Zuordnung der Einzelprojekte ergibt sich aus dem Literaturverzeichnis. Dr. H. Pritzkow hat alle in diesem Aufsatz genannten Kristallstrukturanalysen angefertigt. Die Umsetzungen mit Borheterocyclen erforderten eine intensive Zusammenarbeit mit Prof. Dr. W. Siebert, Heidelberg, und seinen Mitarbeitern Dr. G. Brodt, Dr. D. Büchner, Dr. L. Suber, Dr. J.-K. Uhm und Dr. J. Zwecker. Ihnen allen danke ich für die hervorragende Kooperation. Prof. Dr. W. Siebert hat mir auch dankenswerterweise die für ein solches Projekt notwendige Unterstützung in jeder Form gewährt. Schließlich bin ich noch der Volkswagen-Stiftung, dem Land Baden-Württemberg und der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 247 für die großzügige Finanzierung der Teilprojekte zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 20. Juli,
ergänzte Fassung am 18. September 1989 [A 748]

[1] P. S. Skell, L. D. Wescott, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1023; P. S. Skell, L. D. Wescott, Jr., J. P. Goldstein, R. R. Engel, *ibid.* 87 (1965) 2829.

[2] P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969, 1033.

[3] a) P. L. Timms, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 14 (1972) 121; b) P. S. Skell, J. J. Havel, M. J. McGlinchey, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 97; c) K. J. Klubunde, *ibid.* 8 (1975) 393; d) P. L. Timms, M. Moskovits, G. A. Ozin in M. Moskovits, G. A. Ozin (Hrsg.): *Cytochemistry*, Wiley-Interscience, New York 1976; e) P. L. Timms, T. W. Turney, *Adv. Organomet. Chem.* 15 (1977) 53; f) G. A. Ozin, S. A. Mitchell, *Angew. Chem.* 95 (1983) 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 674.

Die gleiche Reaktion läßt sich bezüglich der Ausbeute des bekannten Tripeldeckers **53a**^[85] optimieren, indem man die Edukte im Verhältnis 1:3 einsetzt und bis über 160°C trocken erhitzt, wobei kurz Luft zur teilweisen Oxidation eingeleitet wird^[86]. Die höheren Oligodecker **53b** und **53c** lassen sich hierbei gut nachweisen, ihr Anteil ist jedoch gering. Qualitative MO-Überlegungen führen dazu, den η^5 -1,3,5-Tricarbahexaboranyl-Liganden als isolobal mit dem Cyclopentadienyl-Liganden anzusehen. Damit wäre **52** ein Nickelocen-Analogon. Tatsächlich lassen sich alle Eigenschaften, die mit der elektronischen Struktur des Moleküls verknüpft sind, mit dieser Hypothese gut verstehen^[84]. Das gilt beispielsweise für den Magnetismus, der für beide Verbindungen auf zwei ungepaarte Elektronen mit Curie-Weiß-Verhalten hinweist^[87], sowie für das elektrochemische Verhalten^[88]. Die ESR-Daten des reversibel gebildeten 19VE-Kations **52⁺** sind jedoch deutlich verschieden von denen des Nickelocenium-Ions^[89]. Die Ursache dafür liegt in der Jahn-

- [4] J. R. Blackborrow, D. Young: *Metal-Vapor Synthesis in Organometallic Chemistry*, Springer, Heidelberg 1979.
- [5] K. J. Klabunde: *Chemistry of Free Atoms and Particles*, Academic Press, New York 1980.
- [6] *Handbook of Chemistry and Physics*, 59. Aufl., CRC, Cleveland, OH 1986.
- [7] a) A. J. L. Hanlan, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2848, 2857; b) M. Moskovits, J. E. Hulse, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1977, 71; c) *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 3988; d) K. J. Klabunde, B. B. Anderson, M. Bader, L. J. Radonovich, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1313.
- [8] R. W. Zoellner, K. J. Klabunde, *Chem. Rev.* 84 (1984) 545, zit. Lit.
- [9] D. L. Williams-Smith, L. R. Wolf, P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4042.
- [10] R. Middleton, J. R. Hull, S. R. Simpson, C. H. Tomlinson, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 120.
- [11] S. D. Ittel, C. A. Tolman, *J. Organomet. Chem.* 172 (1979) C47; *Organometallics* 1 (1982) 1432.
- [12] L. J. Radonovich, M. W. Eyring, T. J. Groshens, K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2816.
- [13] H. F. Esner, D. E. Tevault, W. B. Fox, R. R. Smardzewski, *J. Organomet. Chem.* 146 (1978) 45.
- [14] L. K. Beard, Jr., M. P. Silvon, P. S. Skell, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) 245.
- [15] G. A. Ozin, C. G. Francis, H. X. Huber, M. Andrews, L. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2453.
- [16] S. F. Parker, C. H. F. Peden, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 411.
- [17] P. D. Morand, C. G. Francis, *Organometallics* 4 (1985) 1653.
- [18] D. W. Ball, Z. H. Kafafi, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6621.
- [19] E. O. Fischer, F. Röhrscheid, *Z. Naturforsch. B* 17 (1962) 483.
- [20] H. Fleckner, F.-W. Grevels, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2027.
- [21] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1005.
- [22] C. Elschenbroich, R. Möckel, *Angew. Chem.* 89 (1977) 908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 870; E. P. Kündig, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 912; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 991.
- [23] E. L. Muetterties, J. R. Bleake, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* 82 (1982) 499.
- [24] J. W. Hull, W. L. Gladfelter, *Organometallics* 3 (1984) 605.
- [25] J. O. Albright, L. D. Brown, S. Datta, J. K. Kouba, S. S. Wreford, B. M. Foxman, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5518; J. O. Albright, S. Datta, B. Dezube, J. K. Kouba, D. S. Marynick, S. S. Wreford, B. M. Foxman, *ibid.* 101 (1979) 611.
- [26] R. J. Harper, US-Pat. 3073855 (15. Jan. 1963), Ethyl Corporation.
- [27] T. A. Manuel, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1794.
- [28] U. Zenneck, W. Frank, *Angew. Chem.* 98 (1986) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 831.
- [29] H. Schäufele, D. Hu, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Organometallics* 8 (1989) 396.
- [30] C. Tolxdorff, H. Pritzkow, U. Zenneck, unveröffentlicht.
- [31] A. Funhoff, H. Schäufele, U. Zenneck, *J. Organomet. Chem.* 345 (1988) 331.
- [32] W. Siebert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 943.
- [33] U. Zenneck, L. Suber, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* 119 (1986) 971.
- [34] J.-K. Uhm, H. Römich, H. Wadeohl, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* 42 (1988) 306.
- [35] J.-K. Uhm, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, unveröffentlicht.
- [36] D. Büchner, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1986; H. Fueß, P. Schweiß (Frankfurt am Main), H. Pritzkow (Heidelberg), unveröffentlicht.
- [37] J. Edwin, M. C. Böhm, N. Chester, D. M. Hofman, R. Hoffmann, H. Pritzkow, W. Siebert, K. Stumpf, H. Wadeohl, *Organometallics* 2 (1983) 1666.
- [38] J. Zwecker, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1986.
- [39] D. Büchner, T. Kuhlmann, G. Brodt, W. Siebert, unveröffentlicht.
- [40] A. Funhoff, U. Zenneck, W. Siebert, unveröffentlicht.
- [41] V. Schäfer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* 122 (1989) 467.
- [42] G. Brodt, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1988.
- [43] M. L. H. Green, L.-L. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1442; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 411; M. L. H. Green, D. O'Hare, L.-L. Wong, *ibid.* 1987, 2031.
- [44] H. Schäufele, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1989.
- [45] B. Walther, *Coord. Chem. Rev.* 60 (1984) 67; H. Neukomm, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 108 (1976) C26; H. Werner, R. Feser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458 (1979) 301; W. Kläui, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1403; Q.-B. Bao, T. B. Brill, *Organometallics* 6 (1987) 2588.
- [46] D. H. M. W. Thewissen, *J. Organomet. Chem.* 192 (1980) 115; H. P. M. M. Ambrosius, J. H. Noordik, G. J. A. Ariaans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 832.
- [47] S. D. Ittel, P. J. Krusik, P. Meakin, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3264.
- [48] D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, C. Tolxdorff, U. Zenneck in H. Werner, G. Erker (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 2, Springer, Heidelberg 1989, S. 45.
- [49] T. V. Harris, J. W. Rathke, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6966.
- [50] J. L. Tempelton, B. C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3288.
- [51] H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem. 100* (1988) 1577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1519.
- [52] J. Roziere (Montpellier), unveröffentlichte EXAFS-Resultate.
- [53] L. Vasquez, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1988; J. Ensling, P. Gütlich (Mainz), unveröffentlicht.
- [54] J. R. Blackborrow, unveröffentlichte Ergebnisse, zit. als Lit. 65b in [8].
- [55] P. L. Timms, *Angew. Chem.* 87 (1975) 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 273.
- [56] Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Marokuma, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1907; Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* 139 (1977) 169; M. B. Gomes de Lima, J. E. Guerchais, F. J. Le Floch-Pérennou, P. L. L'Haridon, F. Y. Pétillon, J. Talarmin, *Organometallics* 6 (1987) 1930; D. W. Macomber, A. V. Verma, R. D. Rogers, *ibid.* 7 (1988) 1241.
- [57] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16.
- [58] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737; P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 644.
- [59] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1484, zit. Lit.
- [60] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1327, zit. Lit.
- [61] M. Drieß, D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, U. Zenneck, M. Regitz, W. Rösch, *J. Organomet. Chem.* 334 (1987) C35.
- [62] 36 und 37 sind auch auf einem anderen Weg zugänglich: R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1146.
- [63] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* 99 (1987) 59; O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* 121 (1988) 935.
- [64] W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1645.
- [65] D. Hu, H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.* 101 (1989) 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 900.
- [66] D. Hu, H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck, unveröffentlicht.
- [67] H. Hoberg, K. Jenni, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* 99 (1987) 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 153.
- [68] Vgl. auch: A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4484; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 182.
- [69] T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1013.
- [70] E. L. Allred, B. R. Beck, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2393.
- [71] E. C. Smith, J. C. Barborak, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1433; A. P. Marchand, T.-C. Chou, J. D. Eckstrand, D. van der Helm, *ibid.* 41 (1976) 1438; P. E. Eaton, L. Cassar, R. A. Hudson, R. H. Deng, *ibid.* 41 (1976) 1445.
- [72] M. Baudler, *Angew. Chem.* 99 (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 419; H. G. von Schnering, W. Höhne, *Chem. Rev.* 88 (1988) 243, zit. Lit.
- [73] T. G. Groshens, B. Henne, D. E. Bartok, K. J. Klabunde, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3629.
- [74] K. J. Klabunde, D. Ralston, R. Zoellner, H. Hattori, Y. Tanaka, *J. Catal.* 55 (1978) 213.
- [75] G. Vitulli, S. Bertozi, M. Vignali, R. Lazzaroni, P. Salvatori, *J. Organomet. Chem.* 326 (1987) C33.
- [76] L. Vasquez, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.* 100 (1988) 705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 706.
- [77] R. D. W. Kemmitt, D. R. Russel in G. Wilkinson, F. G. A. Stone (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5, Pergamon, Oxford 1982, S. 195.
- [78] Ein zweiter Zugang zu der Substanzklasse wurde jüngst mitgeteilt: P. Bagnini, T. Funaioli, G. Fachinetti, F. Laschi, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 405.
- [79] K. J. Klabunde, H. F. Esner, T. O. Murdock, R. Ropple, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1021.
- [80] K. J. Klabunde, H. F. Esner, *J. Fluorine Chem.* 4 (1974) 114; J. H. Sinfelt, *J. Catal.* 29 (1973) 308; K. J. Klabunde, S. Davis, H. Hattori, Y. Tanaka, *ibid.* 54 (1978) 254.
- [81] R. M. Atkins, R. Mackenzie, P. L. Timms, T. W. Turney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 764.
- [82] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973), 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 595.
- [83] W. Herter, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1984.
- [84] J. Zwecker, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1099.
- [85] T. Kuhlmann, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* 96 (1984) 994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 371.
- [86] J. Zwecker, T. Kuhlmann, H. Pritzkow, W. Siebert, U. Zenneck, *Organometallics* 7 (1988) 2316.
- [87] H. P. Fritz, K. E. Schärzhans, *J. Organomet. Chem.* 1 (1964) 208; E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch. B* 8 (1953) 217; P. Prins, J. D. van Voorst, C. J. Schinkel, *Chem. Phys. Lett.* 1 (1967) 54.
- [88] J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1882.
- [89] M. V. Rajasekharan, R. Bucher, E. Deiss, L. Zoller, A. K. Salzer, E. Moser, J. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7516.