

- [8] Zur Pd-katalysierten Cyclopropanierung siehe: a) K. Shimamoto, M. Ishida, H. Shinozaki, Y. Ohfune, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4167; b) Y. V. Tomilov, A. B. Kostitsyn, E. V. Shulishov, O. M. Nefedov, *Synthesis* **1990**, 246; T. R. Hoye, C. J. Dinsmore, D. S. Johnson, P. F. Korkowski, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4518; M. W. Majchrzak, A. Kotelko, J. B. Lambert, *Synthesis* **1983**, 469; M. Suda, *ibid.* **1981**, *714*; A. J. Anciaux, A. J. Hubert, A. F. Noels, N. Petinot, P. Teyssié, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 695; A. Nakamura, T. Koyama, S. Otsuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 593; S. Bien, Y. Segal, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1685.
- [9] Zu anderen Metallen siehe: a) M. Buchert, H. U. Reissig, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2723; b) D. F. Harvey, K. P. Lund, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5066; c) H. Fischer, J. Hofmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 981; d) D. F. Harvey, K. P. Lund, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8916; e) J. W. Herndon, S. U. Turner, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 286; f) W. D. Wulff, D. C. Yang, C. K. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2653.
- [10] T. Hudlicky, T. M. Kutchan, S. M. Naqvi, *Org. Reac.* **1985**, *33*, 247; H.-U. Reissig in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**, S. 375–443; J. Salaiin, *ibid.* S. 809–878.
- [11] Vinylalkylen-Metallkomplexe dienen normalerweise in [4 + 2]-Cycloadditionen als Dienophile, nicht als Dien-Einheit. Einen guten Literatur-einstieg zu diesem Verhalten bietet: W. D. Wulff, W. E. Bauta, R. W. Kaelser, P. J. Lankford, R. A. Miller, C. K. Murray, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3642. Obwohl dieser Bericht von Fischer-Carbenkomplexen handelt und sowohl die Alkoxygruppe als auch die Metalliganden beachtliche Effekte ausüben, ist dieser Typ von Komplex das einzige aktuelle Analogon. Das möglicherweise gegensätzliche Verhalten von wenig stabilisierten Vinylalkylen-Metallkomplexen ist ein interessantes Thema für weitere Studien.
- [12] Über solche Komplexe siehe [8e] und J. W. Herndon, G. Chatterjee, P. P. Patel, J. U. Matasi, S. U. Turner, J. J. Harp, M. D. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7808; J. W. Herndon, S. U. Turner, W. F. K. Schnatter, *ibid.* **1988**, *110*, 3334.

Metallorganische molekulare Bäume als Mehrelektronen- und Mehrprotonenspeicher: CpFe⁺-induzierte Nonaallylierung von Mesitylen und phasentransferkatalysierte Synthese eines redoxaktiven Nonaeisenkomplexes**

Von Françoise Moulines, Laurent Djakovitch, Roland Boese, Bruno Gloaguen, Werner Thiel, Jean-Luc Fillaut, Marie-Hélène Delville und Didier Astruc*

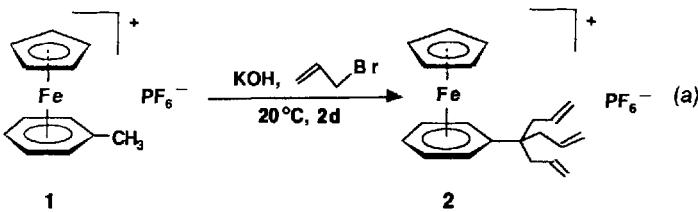
Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Das Interesse an der Theorie^[11] und den Methoden zur Synthese^[2] stark verzweigter Verbindungen hat in letzter Zeit wieder zugenommen^[3]. Eine besondere Herausforderung ist die Funktionalisierung der Seitenketten (Arme) durch Redoxsysteme; auf diese Weise sollten molekulare elektronische Funktionseinheiten zugänglich sowie Redoxkatalysen, bei denen viele Elektronen übertragen werden, möglich sein^[4]. Wir stellen hier eine Methode zur Synthese von Arborolen mit neuartiger Topologie mit Hilfe von Organometallverbindungen vor. Dabei wird Mesitylen in einer Eintopfreaktion neunfach funktionalisiert und anschließend zu einem Nonaeisenkomplex umgesetzt, in dem die Eisenzentren quasiäquivalente, reversible Fe^{II}/Fe^I-Redoxsysteme sind.

Aktiviert man Arene durch π -Komplexierung an Zwölf-elektronen-Übergangsmetallkomplexfragmenten, erleichtert dies nucleophile Reaktionen^[5–7]. Trahanovsky und Card

entwickelten eine andere Methode, bei der eine Alkylseitenkette deprotoniert und anschließend elektrophil angegriffen wird; als Metallkomplexfragmente wurden Cr(CO)₃^[5a, e], Mn(CO)₃^[5e, f], FeCp⁺ [Cp = (η^5 -C₅H₅)]^[6, 7, 9] und Fe(η^6 -aren)²⁺^[7c] verwendet. Bei der Eintopfreaktion von [FeCp(η^6 -C₆Me₆)]PF₆ mit Alkyl-, Allyl- und Benzylhalogeniden in Gegenwart von KOR (R = H, tBu) entstehen scheibenförmige, hexasubstituierte „Tentakel-Sandwichkomplexe“^[7b, 9]. Bislang konnten nur Polymethylarene hergestellt werden, bei denen jeder Methylsubstituent in einen Substituent mit einem^[9c, e] oder zwei^[9d] funktionalisierten Ästen überführt wurde. Wir berichten hier über die Synthese eines Arens mit Substituenten, die sich zu drei funktionalisierten Ästen verzweigen.

Komplex **1** reagiert mit KOH in Allylbromid, wobei nach chromatographischer Aufarbeitung in guter Ausbeute der gelbe, harzartige Komplex **2** mit drei Allyl-Ästen isoliert werden kann^[10a] [Gl. (a)]. Unter den gleichen Bedingungen konn-



ten die Methylgruppen in Polymethylaren-Eisenkomplexen in Substituenten mit drei funktionalisierten Ästen überführt werden, wenn die Methylgruppen nicht benachbart sind (*m*- und *p*-Xylol, Mesitylen). Die Substitution aller neun sauren Methylwasserstoffatome in [FeCp(η^6 -mesitylen)] **3** mit Benzylbromid ist aus sterischen Gründen nicht möglich; unter drastischeren Bedingungen konnten maximal sieben oder acht Benzylarme eingeführt werden. Dagegen wird **3** bei 20 °C innerhalb von 9 Tagen mit Allylbromid und KOH in DME (Dimethoxyethan) im Eintopfverfahren neunfach allyliert (Schema 1). Das dabei entstandene Nonaolefin **4**^[10b] wurde in 68 % Ausbeute erhalten, als Nebenprodukt fällt das entmetallierte Aren **5** in 30 % Ausbeute an. Komplex **4** wird am effizientesten durch Photolyse mit sichtbarem Licht in Acetonitril in Gegenwart eines Äquivalents PPh₃ entmetalliert^[11] (dabei entsteht der verhältnismäßig luftstabile Komplex [FeCp(NCMe)₂(PPh₃)]PF₆^[11b]). Nach Umkristallisation aus Pentan kann **5** in 90 % Ausbeute isoliert werden (Schmp. 35.5 °C). Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse von **5**^[12]. Die anisotropen Aus-

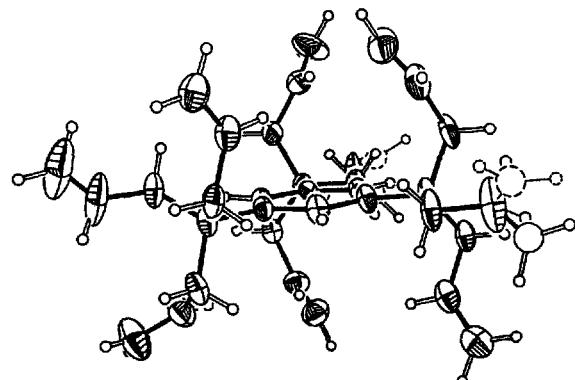
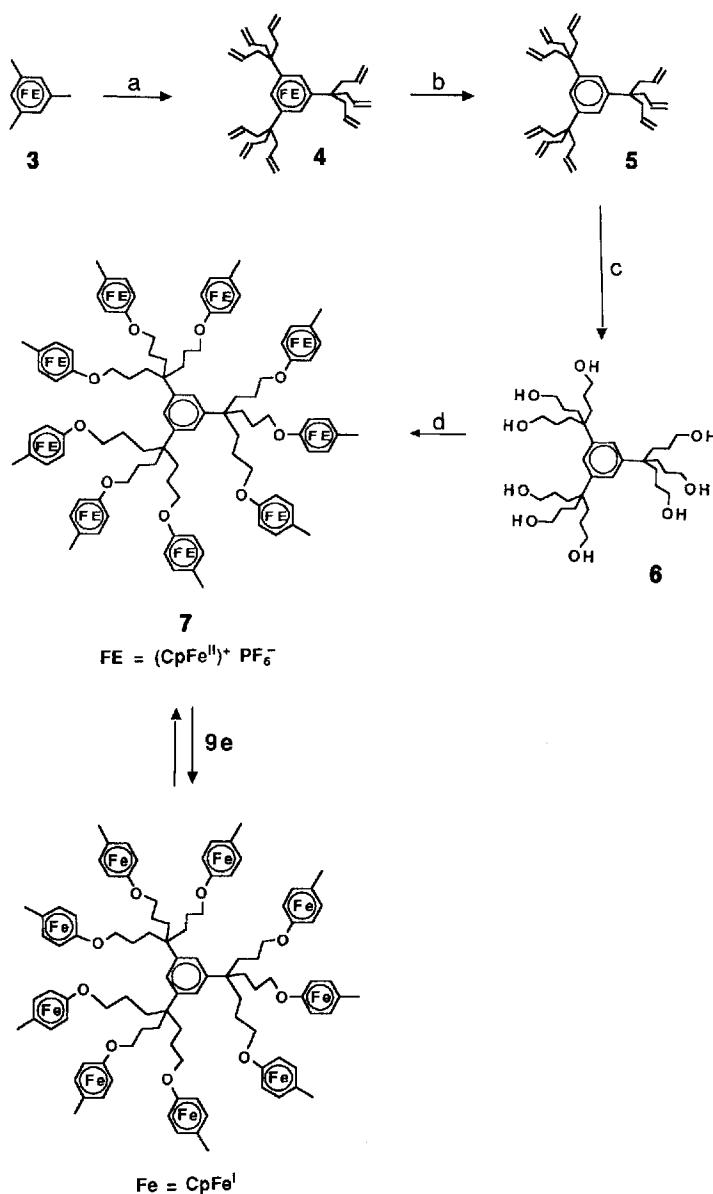


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Blick entlang der Ebene des Benzolrings. Wichtige Abstände (Å) (Mittelwerte für chemisch äquivalente Bindungen): C–C(aromat.) 1.391(3), C(Benzol)–C(α) 1.534(3), C(α)–C(β) 1.546(2), C(β)–C(γ) 1.491(2), C(γ)–C(δ) 1.235(17) (dieser Wert ist stark von thermischer Bewegung und Fehlordnung beeinflusst).

lenkungsparameter, die Fehlordnung und die unterschiedlichen Orientierungen der Allylgruppen weisen auf deren große Beweglichkeit auch im festen Zustand hin. Das Nonaolefin **5**^[10c] wurde regioselektiv mit Disiamylboran hydroboriert^[9c, 13], und die anschließende alkalische Oxidation lieferte das sehr hygroskopische Polyol **6**^[10d] (Schema 1).



Schema 1. Synthese des Nonakations **7**. a) $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{Br}$, KOH , DME , 20°C , 9 d; b) MeCN , 1 Äquiv. PPh_3 , sichtbares Licht, 7 h, 25°C ; c) Disiamylboran (Me_2CHCHMe) 2BH , THF , 20°C , 1 d, 30% H_2O_2 , 3 M NaOH , 50°C , 1 h; d) $[\text{FeCp}(\eta^6-p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{F})]\text{PF}_6$, K_2CO_3 , $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$, THF/DMSO (80:20), 20°C , 3 d.

Der Arborol-Strategie folgend, wurden danach $[\text{FeCp}(\text{aren})]^{+}$ -Einheiten in **6** eingebaut, in denen der Arenligand im Komplexfragment einen Methylsubstituenten trägt, so daß weiterführende Reaktionen nach Gleichung (a) möglich sind. Die Nonaarylmetallierung^[14] von **6** mit $[\text{FeCp}(\eta^6-p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{F})]\text{PF}_6$ wird durch die positive Ladung des Komplexfragments begünstigt und verläuft glatt bei 20°C mit $\text{K}_2\text{CO}_3/10\text{proz.} (\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$ in THF/DMSO unter Bildung des gelben, harzartigen Nonaeisen-Sandwichkomplexes **7**^[10e]. Solche Reaktionen wurden bislang nicht mit Phasentransferkatalyse durchgeführt, doch sind diese Bedingungen für die effiziente Umsetzung notwendig. Nach der chroma-

tographischen Reinigung an Aluminiumoxid (Eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$) betrug die Ausbeute an reinem Komplex **7**, von dem zufriedenstellende Elementaranalysen und Spektren erhalten wurden, 20%. Es ist erstaunlich, daß **7** trotz seiner Ladung von +9 wie **3** in mäßig polaren Lösungsmitteln gut löslich ist.

Die Cyclovoltammogramme von **7** zeigen in $\text{DMF}/0.1\text{ M} (\text{Bu}_4\text{N})\text{BF}_4$ eine reversible Reduktionswelle^[15] (Abb. 2) für $\text{Fe}^{II}(18\text{e}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{I}(19\text{e})$ bei -1.37 V [versus gesättigte Kalomelektrode (SCE); $\Delta E_p = 100\text{ mV}$, bleibt bei Änderung der Spannungsvorschubgeschwindigkeit konstant, $I_A/I_C = 0.8$, -30°C , 0.8 Vs^{-1} , Diffusionskontrolle (I vs. Scangeschwindigkeit war eine Gerade)]. Komplex **7** ist also ein Speicher für

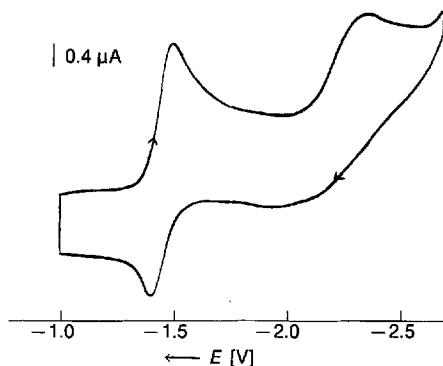


Abb. 2. Cyclovoltammogramm von **7** in DMF , $0.1\text{ M} (\text{nBu}_4\text{N})\text{BF}_4$, Hg -Elektrode, -30°C , Vorschubgeschwindigkeit: 0.4 Vs^{-1} (intern Standard: Ferrocen/Ferrocenyl-Kation).

neun Elektronen und 27 Benzylprotonen (die zweite Reduktionswelle bei $E_p = -2.3\text{ V}$ vs. SCE^[15] ist irreversibel). Der Elektronentransfer (ET) in großen Molekülen wie diesem kann mit dem ET in Proteinen^[16] verglichen werden. Der heterogene ET von der Kathode zu den nächstgelegenen Redoxzentren sollte schneller sein als der zu den weiter entfernten. Die ermittelte Kinetik zeigt jedoch, daß die Geschwindigkeitskonstanten für den ET so ähnlich sind, daß keine Unterschiede auf der Zeitskala beobachtet werden können. Aus der Intensität der Welle im Cyclovoltammogramm wurde die Zahl der übertragenen Elektronen n_p zu 8 ± 1 berechnet^[17]. Mit zwei unterschiedlichen Gleichungen^[18] wurde für den Diffusionskoeffizienten von **7** ein Wert von $D_p = 4 \pm 0.4 \times 10^{-7}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ermittelt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Mesitylen erstmals in einer Eintopfreaktion neunfach funktionalisiert werden konnte. Durch wiederholte Umsetzung von Organometallverbindungen stellten wir den molekularen Baum **7** mit quasiäquivalenten Redoxzentren durch eine sehr effektive Phasentransferkatalysierte Arylmetallierung her.

Experimentelles

2: 2.00 g (5.58 mmol) **1** wurden in 20 mL (223 mmol) Allylbromid mit 12.54 g (223 mmol) KOH versetzt und 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde an Aluminiumoxid chromatographiert, worauf **2** als harzartiges, gelber Feststoff erhalten wurde. Ausbeute: 1.59 g (60%).

Eingegangen am 15. Februar 1993 [Z 5870]

- [1] Vorhersage der Kaskadengrenze: P.-G. de Gennes, H. J. Hervet, *Phys. Lett.* **1983**, *44*, 351.
- [2] Pionierarbeiten und neueste Erfolge: E. Buhleier, E. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155; F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 753; H. Bernhard, M. Ponrges, W. Jaworek, F. Vögtle, *ibid.* **1992**, *104*, 1609 bzw. **1992**, *31*, 1571.
- [3] Arborole, Dendrimere: a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, R. K. Behera, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1205; *Angew.*

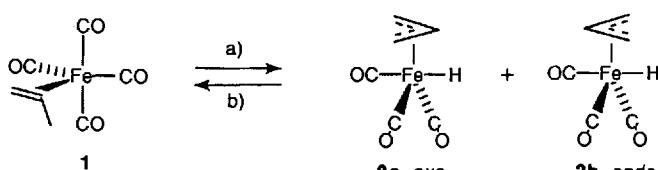
- Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1176; b) Umfassende Übersicht: D. A. Tomalia, A. M. Taylor, W. A. Goddard III, *ibid.* **1990**, *102*, 119 bzw. **1990**, *29*, 138; c) C. J. Hawker, J. M. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638; d) H. Uchida, Y. Kabe, K. Yoshino, A. Kawamata, T. Tsumuraya, S. Masamuno, *ibid.* **1990**, *112*, 7077.
- [4] a) S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1493; b) S. Denti, S. Campagna, M. Serroni, V. Ciano, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2944.
- [5] a) M. F. Semmelhack, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2379; *J. Organomet. Chem. Libr.* **1976**, *1*, 361; *Annu. N.Y. Acad. Sci.* **1977**, *295*, 36; b) G. Jaouen, *ibid.* **1977**, *295*, 29; c) V. N. Kundig, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1855; d) V. N. Kalinin, *Russ. Chem. Rev.* **1987**, *56*, 682; e) M. Brookhardt, A. Lukacs, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4161; f) D. M. La Brush, D. Eyman, N. C. Baenziger, L. M. Mallis, *Organometallics* **1991**, *10*, 1026; g) K. Kirchner, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7039.
- [6] a) A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, I. N. Bolesova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1967**, *175*, 301; b) J. F. Helling, W. A. Hendrickson, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *168*, 87; c) C. C. Lee, U. S. Gill, M. Iqbal, C. I. Azogu, R. G. Sutherland, *ibid.* **1982**, *231*, 151.
- [7] a) D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 377; b) D. Astruc, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *160*, 47; c) D. Astruc in *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 4 (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, New York, **1987**, S. 625–731.
- [8] a) R. J. Card, W. S. Trahanovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2897; b) J. W. Johnson, P. M. Treichel, *ibid.* **1976**, *98*, 688; *ibid.* **1977**, *99*, 1427; c) C. C. Lee, B. R. Steele, K. J. Demchuk, R. G. Sutherland, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 946; *J. Organomet. Chem.* **1979**, *181*, 411.
- [9] a) D. Astruc, J.-R. Hamon, G. Althoff, E. Román, P. Batail, P. Michaud, J.-P. Mariot, F. Varret, D. Cozak, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5445; b) J.-R. Hamon, J.-Y. Saillard, A. Le Beuze, M. McGlinchey, D. Astruc, *ibid.* **1982**, *104*, 7549; c) F. Moulaines, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1347; d) F. Moulaines, B. Gloaguen, D. Astruc, *ibid.* **1992**, *104*, 452 bzw. **1992**, *31*, 458; e) J.-L. Fillaut, R. Boese, D. Astruc, *Synlett* **1992**, 55.
- [10] a) **2**: ¹H-NMR (250 MHz, CD₃COCD₃, TMS) δ = 6.4 (d, aromat. H, 5H), 5.93 (m, Allyl-CH, 3H), 5.26 (d, Allyl-CH₂, 6H), 5.10 (s, C₅H₅, 5H), 2.65 (d, CH₂, 6H); ¹³C-NMR (62.38 MHz, CD₃COCD₃) δ = 134.22 (Allyl-CH), 120.05 (Allyl-CH₂), 116 (quart. aromat. C), 88.29, 87.93, 86.17 (aromat. CH), 77.56 (C₅H₅), 44.1 (quart. aliphatic C), 42.91 (CH₂); korrekte C,H,Fe-Analyse; b) **4**: ¹H-NMR (250 MHz, CD₃COCD₃, TMS) δ = 6.30 (s, komplexiertes aromat. CH, 3H), 5.99–5.86 (m, Allyl-CH, 9H), [5.32–5.19 (m, Allyl-CH₂, 18H), 5.24 (s, Cp, 5H)], 2.75 (d, CII₂, 18H); ¹³C-NMR (62.38 MHz, CD₃COCD₃) δ = 134.52 (Allyl-CH), 120.04 (Allyl-CH₂), 113.90 (komplexiertes quart. aromat. C), 81.90 (komplexiertes aromat. CH), 77.67 (Cp), 44.55 (quart. aliphatic C), 43.12 (CH₂); korrekte C,H,Fe-Analyse; c) **5**: ¹H-NMR (250 MHz, CD₃COCD₃, TMS) δ = 7.19 (s, C₆H₃, 3H), 5.53–5.69 (m, CH=CH₂, 9H), 4.96–5.05 (m, CH=CH₂, 18H), 2.52 (d, CH₂, 18H); ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 62.38 MHz) δ = 42.43 (CH₂), 44.30 (quart. Benzyl-C), 117.79 (CH=CH₂), 123.5 (CH=CH₃), 135.58 (aromat. CH), 145.21 (quart. aromat. C); korrekte C,H,Fe-Analyse; d) **6**: ¹H-NMR (D₂O, 250 MHz, TMS) δ = 7.22 (s, C₆H₃, 3H), 3.52 (t, CH₂OH, 18H), 1.75 (m, CH₂-CH₂OH, 18H), 1.34 (m, CH₂-C, 18H); ¹³C-NMR (D₂O, 62.38 MHz) δ = 27.47 (CH₂-CH₂OH), 34.35 (CH₂-C), 43.79 (quart. Benzyl-C), 63.84 (CH₂OH), 123.59 (aromat. CH), 147.47 (quart. aromat. C); korrekte C,H,O-Analyse; e) **7**: ¹H-NMR (CD₃COCD₃, 250 MHz, TMS) δ = 7.51 (s, C₆H₃, 3H), 6.11 (s, C₆H₄, komplexiertes aromat. H, 36H), 5.01 (s, Cp, 45H), 4.21 (m, CH₂O, 18H), 2.37 (s, CH₂, 27H), 2.09 (m, CH₂-CH₂O, 18H), 1.76 (m, C-CH₂, 18H); ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 62.9 MHz) δ = 147.00 (quart. C von C₆H₃), 134.14 (komplexiertes quart. aromat. C von C-O), 123.43 (aromat. CH von C₆H₃), 100.38 (komplexiertes quart. aromat. C von C-CH₃), 87.59 (komplexiertes aromat. CH nahe O), 77.76 (C₅H₅), 74.57 (komplexiertes aromat. CH nahe CH₃), 71.21 (komplexiertes CH₂O), 43.84 (quart. aliphatic C), 34.13, 24.39 (CH₂), 19.81 (komplexiertes CH₃); korrekte C,H,P-Analyse.
- [11] a) T. P. Gill, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1986; b) D. Catheline, D. Astruc, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 417.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von **5**: Kristallabmessungen: 0.41 × 0.36 × 0.29 mm³, Nicolet-R3m/V-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, *T* = 110 K, Bestimmung der Elementarzelle nach 50 zentrierten Reflexen, *a* = 8.306(1), *b* = 17.419(2), *c* = 21.224(3) Å, *α* = 90, *β* = 97.68(1), *γ* = 90°, *V* = 304.32(5) Å³, *Z* = 4, *ρ_{ber.}* = 1.029 g m⁻³, *μ* = 0.06 mm⁻¹, Raumgruppe *P2₁/c*, 4059 gemessene Reflexe (*θ_{max}* = 46°), davon 3012 beobachtet [*F₀* > 4σ(*F*)], Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für *F* mit 336 Parametern, Reitermodell für Wasserstoffatome, gemeinsame isotrope *U*-Werte für die Atome jeder Gruppe und isotrope *U*-Werte für die fehlgeordneten Atome C23a, C23b, C35a und C35b (SOF jeweils 0.5), *R* = 0.060, *R_w* = 0.063, *w⁻¹* = *σ²(*F₀*)* + 0.0004 *F₀²*. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57238, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] H. C. Brown, *Organic Synthesis via Boranes*, Wiley, New York, **1975**, S. 52.
- [14] Die erste Arylmetallierung von Alkoholen durch [FeCp(*η*⁶-C₆H₅Cl)]⁺: Lit. [6a]. Dort wurde für mehrere Stunden in Ethanol unter Rückfluß erhitzt. Zur effektiven Arylmetallierung der neu Arme ohne Dekomplexierung mußten viel milder Bedingungen gesucht werden.
- [15] a) A. N. Nesmeyanov, L. I. Denisovitch, S. P. Gubin, N. A. Vol'kenau, F. I. Sirotnina, I. N. Bolesova, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *20*, 169; b) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.* **1984**, *23*, 1.
- [16] *Electron Transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems* (Hrsg.: J.-R. Bolton, V. Mataga, G. Me Lendon), *Adv. Chem. Ser.* **228**, ACS Washington, DC, **1991**.
- [17] a) Zur Bestimmung der Zahl der Elektronen *n_p*, die am Redoxprozeß beteiligt sind, wurde folgende Gleichung [17b] verwendet:
- $$n_p = \frac{I_p/c_p}{I_m/c_m} \left(\frac{M_p}{M_m} \right)^{0.275},$$
- wobei *I*, *c* und *M* die Intensität, die Konzentration bzw. die Molmasse bedeuten; die Indizes *p* und *m* beziehen sich auf 7 bzw. Ferrocen; b) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248.
- [18] a) F. G. Bordwell, G. D. Cooper, H. Morita, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 376; b) T. W. Smith, J. E. Kuder, D. Wychick, *J. Polym. Sci.* **1976**, *14*, 2433.

Struktur und Reaktivität von $[\text{HFe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^{**}$

Von Terence M. Barnhart, James De Felippis und Robert J. McMahon*

η^3 -Allyl(hydrido)übergangsmetall-Komplexe wurden erstmals 1962 von Pettit et al.^[1] und Manuel^[2] als Schlüsselintermediate bei der $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -katalysierten Alkenisomerisierung vorgeschlagen. Trotz anhaltenden Interesses am Mechanismus dieses wichtigen Prozesses^[3] hat die äußerst hohe Reaktivität von η^3 -Allyl(hydrido)-Komplexen von Übergangsmetallen der ersten Reihe die direkte Charakterisierung katalytisch wichtiger Spezies in Lösung verhindert^[4]. Wir berichten hier über die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Charakterisierung des hochreaktiven Komplexes $[\text{HFe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)]$ **2** in $[\text{D}_{14}]$ Methylcyclohexan bei 160 K. Wir konnten somit erstmals einen katalytisch wichtigen η^3 -Allyl(hydrido)-Komplex in Lösung beobachten, wodurch weiterführende Untersuchungen bezüglich des Mechanismus der Alkenisomerisierung möglich werden.

Durch Photolyse ($\lambda > 280$ nm) von **1** in glasartig erstarrtem $[\text{D}_{14}]$ Methylcyclohexan wird Komplex **2**^[5] gebildet, der beim Erwärmen des Glases über seinen Schmelzpunkt hinaus (ca. 140 K) stabil ist. Bei 160 K zeigt die photolierte Probe vier neue ¹H-NMR-Signale (δ = 5.19, 2.56, 1.80, –12.20, Integrationsverhältnis 1:2:2:1) und ein fünftes, nur wenig intensives Signal (δ = –12.0) (Abb. 1). Wir ordnen die vier intensiven Signale einem pseudooktaedrischen π -Al-



Schema 1. Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) $h\nu$, –CO, $[\text{D}_{14}]$ Methylcyclohexan, 77 K; b) +CO, $[\text{D}_{14}]$ Methylcyclohexan, *T* > 170 K. **2a** ist das Hauptprodukt der Hinreaktion.

[*] Prof. R. J. McMahon, T. M. Barnhart, Dr. J. De Felippis
Department of Chemistry
University of Wisconsin
Madison, WI 53706 (USA)
Telefax: Int. + 608/262-0381

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und den Firmen 3M, Rohm, Haas und DuPont gefördert. Prof. C. R. Landis, Prof. C. P. Casey und Prof. M. Brookhart danken wir für hilfreiche Diskussionen.