

Anisotropieeffekte konjugierter cyclischer Systeme, VI¹⁾

Struktur und magnetische Anisotropie mesitylsubstituierter Ferrocene

Bernhard Fuchs^a, Roland Fröhlich^b und Hans Musso ^{*a}

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe^a,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe 1, und

Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe^b,
Engesser-Straße, D-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 7. Mai 1984

Aus 2-(2-Ethyl-4,6-dimethylphenyl)-1,3-dimethylcyclopentadien (**22a**) werden zwei isomere Ferrocenderivate erhalten. Durch Röntgenstrukturanalysen wird deren *exo,exo*- (**9**) bzw. *endo,endo*-Konfiguration (**10**) bestimmt. Anhand der ¹H-NMR-Spektren dieser Ferrocene ist die Zuordnung der Methylgruppensignale im ¹H-NMR-Spektrum des 1,1',3,3'-Tetramethyl-2,2'-dimesitylferrocens (**7**) bewiesen. Signale von Methylgruppen in *exo*-Stellung des Mesitylferrocens werden um -0.74 ppm nach hohem Magnetfeld und solche von zum Eisenatom gerichteten in *endo*-Stellung um $+0.71$ ppm nach tiefem Feld verschoben. Daraus leitet sich für Ferrocen eine dem Benzol ähnliche diamagnetische Anisotropieverteilung ab.

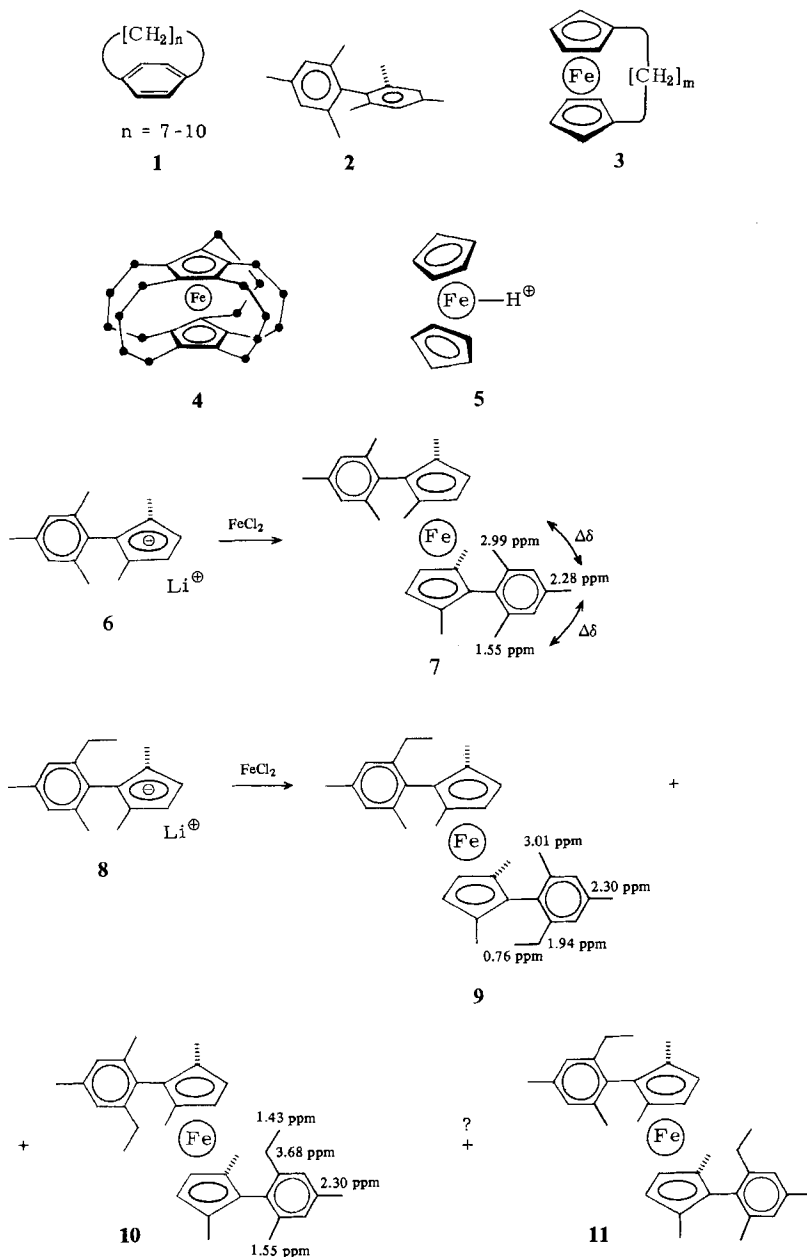
Anisotropy Effects of Conjugated Cyclic Systems, VI¹⁾

Structure and Magnetic Anisotropy of Mesityl-substituted Ferrocenes

Two isomeric ferrocene derivatives have been obtained from 2-(2-ethyl-4,6-dimethylphenyl)-1,3-dimethylcyclopentadiene (**22a**). The *exo,exo*- (**9**) as well as the *endo,endo*-configuration (**10**) of these were determined by X-ray structure analysis. The assignment of the ¹H NMR signals of the methyl groups in the spectrum of 1,1',3,3'-tetramethyl-2,2'-dimesitylferrocene (**7**) is derived from the spectra of **9** and **10**. Signals of methyl groups in *exo*-position of the mesitylferrocene are shifted by -0.74 ppm to higher magnetic field. Signals of methyl groups in *endo*-position directed towards the iron atom are shifted downfield by $+0.71$ ppm. Therefore, ferrocene develops a diamagnetic anisotropy which is similar to that of benzene.

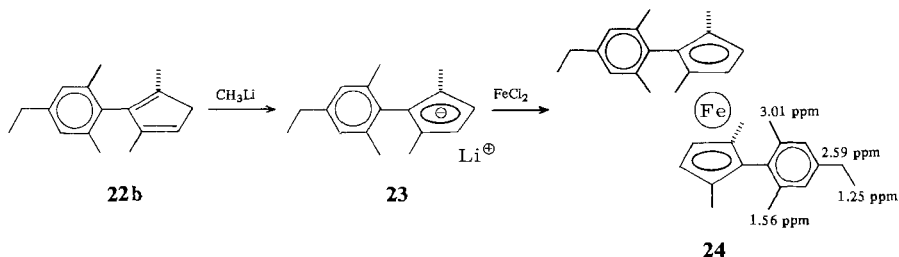
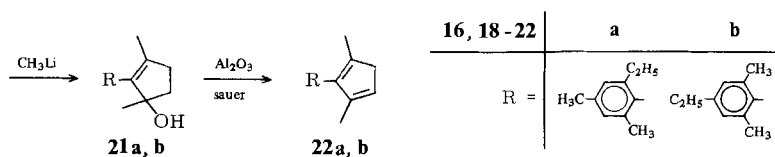
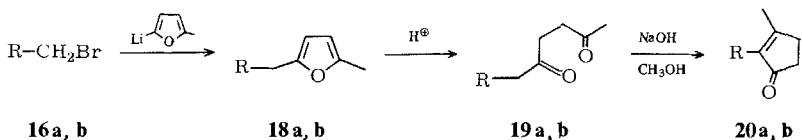
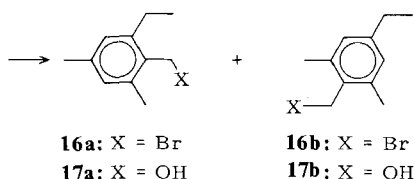
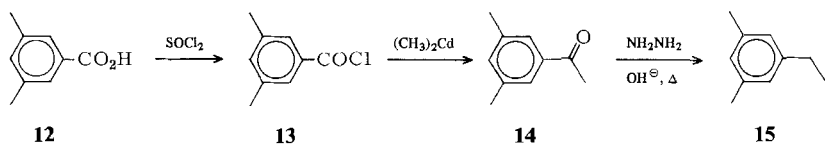
Die magnetische Anisotropie des Ferrocens wurde von Mulay und Fox²⁾ und kürzlich von Ritchie et al.³⁾ bestimmt und in Richtung der Molekülachse um $\Delta\chi = -56 \cdot 10^{-5} |JT^{-2} \text{ mol}^{-1}|$ größer gefunden als in Richtung parallel zu den Fünfringebenen. Da dieser Wert dem für Benzol ($-64 \cdot 10^{-5}$) nahe kommt, ist zu erwarten, daß Ferrocen im Magnetfeld einen zum Benzol analogen Ringstromeffekt aufweist. Das sollte sich in den ¹H-NMR-Spektren solcher Derivate prüfen lassen, in denen intramolekular gebundene H-Atome ober- und unterhalb der Ringebenen (*exo*) oder zwischen den Ringebenen zum Eisenatom hin (*endo*) angeordnet sind.

Beim Benzol sind Derivate wie [7]- bis [10]Cyclophane (1)⁴⁾ und Bimesityl (2)^{5,6)} bekannt, deren ¹H-NMR-Spektren den von *Johnson* und *Bovey*⁷⁾ berechneten Anisotropiepegel beweisen. Entsprechende Modelle sind beim Ferrocen noch nicht untersucht worden. Die Ferrocenophane 3⁸⁾ und 4⁹⁾ sind dafür nur bedingt geeignet, denn die



Zuordnung der wenig nach tiefem Magnetfeld verschobenen Signale der Brückenprotonen im ^1H -NMR-Spektrum ist nicht vollständig vorgenommen worden. Im protonierten Ferrocenium-Kation **5** wird die Resonanz des an das Eisenatom gebundenen Protons mit -2 bis -3 ppm angegeben¹⁰⁾.

Ausgehend vom Mesitylcyclopentadienyl-Anion **6** konnte kürzlich das 2,2'-Dimethylferrocen **7** erhalten werden¹⁾, in dessen ^1H -NMR-Spektrum die Methylgruppensignale des Mesitylrestes die Anisotropie des Ferrocens deutlich zeigen, vorausgesetzt, daß die in Formel **7** angegebene Zuordnung richtig ist. Diese Zuordnung wurde aus der eingangs erwähnten Analogie zu Benzol so vorgenommen, daß den *exo*-Methylgruppen ober- und unterhalb des Ferrocenkerns das Signal bei hohem Feld (1.55 ppm) zukommt und denen, die in *endo*-Stellung auf das Eisenatom hingerichtet sind, das Signal bei tiefem Magnetfeld (2.99 ppm)¹⁾. Es galt nun, diese Zuordnung zu beweisen.



Dazu sollte ein Derivat des Cyclopentadienyl-Anions **6**, das statt der einen *o*-Methylgruppe eine Ethylgruppe trägt, mit Eisen(II)-chlorid zum Gemisch der drei möglichen isomeren Ferrocene *exo,exo* (**9**), *endo,endo* (**10**) und *exo,endo* (**11**) umgesetzt werden. Mindestens eines der beiden Isomeren **9** und **10** müßte dann rein abgetrennt werden und dessen Konfiguration durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum dieses in der Konfiguration gesicherten Ferrocens **9** oder **10** würde den oben benötigten Beweis liefern.

Die Synthese des dem Anion **8** zugrunde liegenden Cyclopentadiens **22a** sollte wie bei **6** erfolgen. Das dazu benötigte 1-Ethyl-3,5-dimethylbenzol (**15**)¹¹ konnte in guter Ausbeute aus dem Chlorid **13** der Benzoesäure **12** hergestellt werden. Die Brommethylierung lieferte erwartungsgemäß ein 1:1-Gemisch der beiden isomeren Benzylbromide **16a, b**, das nicht getrennt werden konnte. Nach der Hydrolyse aber ergab die HPLC die reinen Alkohole **17a** und **17b**, die dann mit Phosphortribromid in **16a** und **16b** zurückverwandelt wurden. Die weitere Synthese gelang mit den getrennten Isomeren in Analogie zu Lit.¹⁾ über die Zwischenstufen **18a, b**–**21a, b**. Das *p*-ethyl-substituierte Phenylcyclopentadien **22b** wurde mit Methyllithium zum Anion **23** umgesetzt, das mit Eisen(II)-chlorid das einheitliche, zunächst nutzlose Ferrocen **24** ergab. Das aus dem *o*-Ethyl-analogen **22a** erhaltene Anion **8** ergab das erwartete Gemisch aus den drei Isomeren **9**, **10** und **11**, die sich chromatographisch nicht trennen ließen.

Schließlich führte eine noble¹²⁾ fraktionierte Kristallisation von 180 mg Gemisch aus *n*-Pentan/Methanol zu 9 mg ganz reinem **9** in der Spitzenfraktion und zu 8 mg etwa 99proz. **10** aus der Mutterlauge nach sechs Kristallisationsschritten. Röntgenstrukturanalysen ergaben die Konfiguration von **9** und **10** (Abb. 2 und 3), die nun unproblematische Zuordnung der ^1H -NMR-Signale für die Methyl-Ethylgruppen ist an den Formeln **9**, **10** und **24** angegeben. Die Signale der *p*-Methylgruppen an den Mesitylresten liegen zwischen 2.28 und 2.30 ppm und werden wie bei der Mesitylsondenmethode üblich als Referenz für die Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ benutzt. Die Signale der *exo*-Methylgruppen werden um -0.74 ppm nach hohem Magnetfeld verschoben, also magnetisch abgeschirmt, während die *endo*-Methylgruppensignale um $+0.71$ ppm zu tiefem Feld verschoben werden (Tab. 1). Die *exo*-Ethylreste verhalten sich analog, die $\Delta\delta$ -Werte dieser CH_2 -Gruppen betragen -0.68 ppm, die $\Delta\delta$ -Werte der *endo*-Ethyl- CH_2 -Gruppen sind mit $+1.09$ ppm deutlich größer. Das liegt sicherlich an der behinderten Rotation der *endo*-Ethylgruppen; deren Methylgruppe ist vom Eisenatom weg-

Tab. 1. Mittlere Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\delta$, ppm)

| | | |
|--|-----------|--|
| $\Delta\delta_{\text{exo-CH}_3}$ | $= -0.74$ | $(\delta_{\text{exo-CH}_3} - \delta_{p\text{-CH}_3})$ |
| $\Delta\delta_{\text{endo-CH}_3}$ | $= +0.71$ | $(\delta_{\text{endo-CH}_3} - \delta_{p\text{-CH}_3})$ |
| $\Delta\delta_{\text{exo-CH}_2}$ | $= -0.68$ | $(\delta_{\text{exo-CH}_2} - \delta_{p\text{-CH}_2})$ |
| $\Delta\delta_{\text{endo-CH}_2}$ | $= +1.09$ | $(\delta_{\text{endo-CH}_2} - \delta_{p\text{-CH}_2})$ |
| $\Delta\delta_{\text{exo-CH}_2\text{CH}_3}$ | $= -0.49$ | $(\delta_{\text{exo-CH}_2\text{CH}_3} - \delta_{p\text{-CH}_2\text{CH}_3})$ |
| $\Delta\delta_{\text{endo-CH}_2\text{CH}_3}$ | $= +0.18$ | $(\delta_{\text{endo-CH}_2\text{CH}_3} - \delta_{p\text{-CH}_2\text{CH}_3})$ |

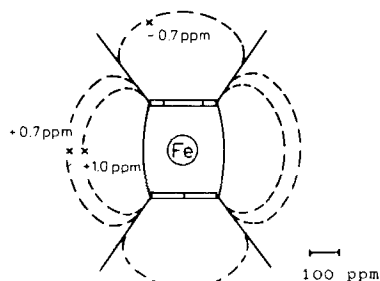


Abb. 1. Magnetischer Anisotropiekegel des Ferrocens

gerichtet, wodurch die kleineren H-Atome im zeitlichen Mittel länger um ca. 50 pm näher am Eisenatom verharren müssen als die H-Atome der fast frei rotierenden *endo*-Methylgruppen.

Die umgekehrte Größe für die $\Delta\delta$ -Werte der Methylgruppen in den Ethylresten (*exo* -0.49 , *endo* $+0.18$ ppm) ergibt sich analog aus der Beweglichkeit dieser Gruppen. Daraus läßt sich Abb. 1 für die hier bestimmten Punkte und Verschiebungswerte im Anisotropiequerschnitt des Ferrocens konstruieren.

Röntgenstrukturanalysen der Ferrocene 9 und 10

In beiden Verbindungen enthalten die Elementarzellen je zwei Moleküle (Tab. 3 und 7). Beide Strukturen wurden vollständig gelöst und für Kohlenstoff und Eisen

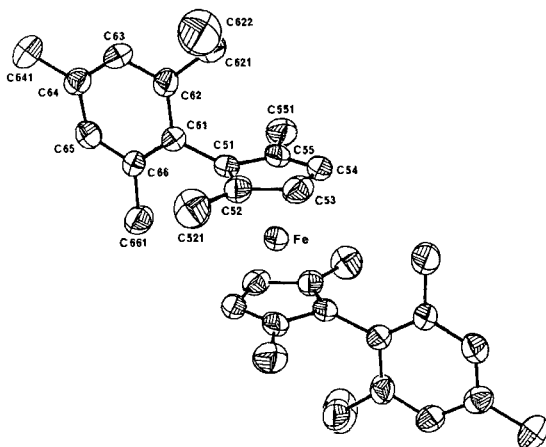


Abb. 2. Struktur von 9. Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

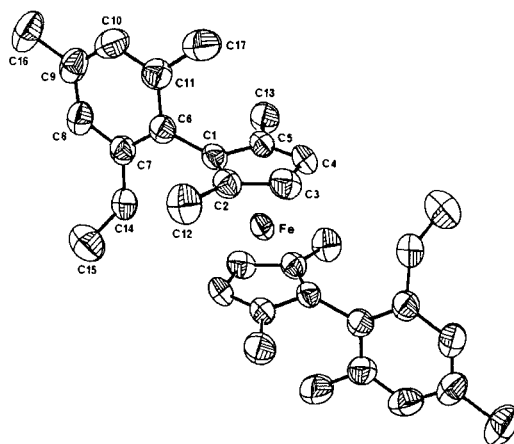


Abb. 3. Struktur von 10 (Molekül I). Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

anisotrop, für Wasserstoff isotrop ohne Absorptionskorrektur bis zu R -Werten für **9** $R = 0.053$, $R_w = 0.033$ und **10** $R = 0.056$, $R_w = 0.048$ verfeinert. Die Ergebnisse sind in den Abb. 2 und 3 zu sehen und in den Tab. 3–10 enthalten.

Die Fünf- und Sechsringe in den beiden Strukturen **9** und **10** sind wie bei **7** praktisch eben und die Interplanarwinkel γ betragen wie erwartet auch ca. 90° , nur in **10** ist $\gamma = 87$ und 88° (Tab. 2). Bemerkenswert ist auch, daß sich die Ethylgruppen gegenüber den Methylgruppen sterisch kaum bemerkbar machen, denn die Winkel α und β , um welche die Verknüpfungsachse zwischen Mesityl- und Cyclopentadienylring geknickt ist, stimmen sehr genau mit **7** überein (Tab. 2). Auch der Betrag von $\Delta = 17$ pm*), um den die beiden Senkrechten auf den Mittelpunkten der Fünfringe durch die *endo*-Methylgruppen gegeneinander verschoben sind, ist bei den *endo*-ständigen Ethylresten in **10** nicht erkennbar vergrößert. Somit ist es auch nicht verwunderlich, daß bei der Synthese **9** und **10** in gleicher Menge entstehen. Die Ethylgruppen drehen sich, wie man aus den Kristallstrukturen erkennen kann, soweit zur Seite ab, daß sie räumlich nicht anspruchsvoller wirken als die Methylgruppen.

Tab. 2. Deformationswinkel (α, β, γ) (Abb. 4) und Abstände Δ (s. Text) in den Ferrocenen

| | 7 | 9 | 10a | 10b |
|----------|------------|--------------|--------------|--------------|
| α | 20° | 20.0° | 20.1° | 19.8° |
| β | 6° | 6.5° | 7.1° | 5.9° |
| γ | 90° | 90.6° | 86.6° | 88.1° |
| Δ | 16.8 pm*) | 18.8 pm | 15.6 pm | 18.7 pm |

*) Dieser Wert wurde in Lit.¹⁾ mit 40 falsch angegeben.

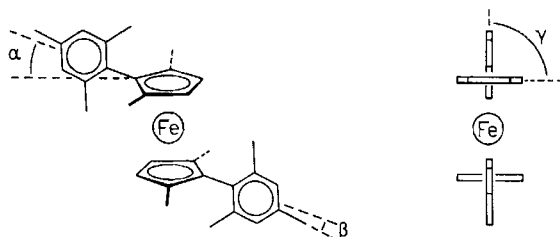


Abb. 4. Deformations- und Interplanarwinkel zu Tab. 2

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmp., unkorrt.: Kofler-Heiztischmikroskop (Reichert). – IR: Acculab 8 (Beckman). – UV/VIS: Cary 14 (Varian). – $^1\text{H-NMR}$: Bruker 250 MHz, δ [ppm], TMS intern. – MS: MAT CH-5 (Varian). – SC: Kieselgel 60 für die SC, Korngröße 0.040–0.063 mm (Merck), Aluminiumoxid, sauer für die SC (Macherey-Nagel), Aluminiumoxid, neutral für die SC (Macherey-Nagel). – HPLC (analytisch): Chromatograph 100 (Siemens). – HPLC (präparativ): PrepLC/System 500 A (Waters).

3,5-Dimethylbenzoylchlorid (13): 50.0 g (0.33 mol) 3,5-Dimethylbenzoesäure (**12**) ergaben nach Lit.¹³⁾ 52.5 g (0.31 mol, 93%) einer farblosen klaren Flüssigkeit mit Sdp. 102°C/10 Torr. – IR (Film): 1760 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.38 (s, 6H, 2 *m*-CH₃), 7.27 (s, 1H, 1 *p*-Phenyl-H), 7.71 (s, 2H, 2 *o*-Phenyl-H).

3,5-Dimethylacetophenon (14): Zu einer Grignard-Lösung aus 9.2 g (0.38 mol) Mg-Spänen und 53.4 g (0.56 mol) Methylbromid in 190 ml Diethylether gab man innerhalb von 10 min und unterhalb 0°C 36.8 g (0.20 mol) Cadmium(II)-chlorid, ließ auf Raumtemp. erwärmen und erhitze 1 h unter Rückfluß¹⁴⁾. Der Diethylether wurde abdestilliert und der Rückstand in 260 ml trockenem, thiophenfreiem Benzol aufgenommen. Danach tropfte man innerhalb von 10 min eine Lösung von 50.6 g (0.30 mol) **13** in 60 ml Benzol zu und erhitze 1 h unter Rückfluß. Die abgekühlte Mischung wurde auf 250 g Eis gegossen und mit soviel 20proz. Schwefelsäure versetzt, daß sich zwei Phasen bildeten. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige mit Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit je 75 ml Wasser, 5proz. Natriumcarbonat-Lösung, Wasser und gesätt. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand destilliert. Die bei 102°C/10 Torr übergende Fraktion ergab 37.9 g (0.26 mol, 86%) eines farblosen, klaren Öls. $n_D^{20} = 1.4975$ (Lit.¹¹⁾ 1.4981). – IR (Film): 1610 (Aryl-H), 1680 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.37 (s, 6H, 2 *m*-CH₃), 2.58 (s, 3H, CH₃CO), 7.18 (s, 1H, *p*-Phenyl-H), 7.54 (s, 2H, 2 *o*-Phenyl-H).

1-Ethyl-3,5-dimethylbenzol (15): 60.0 g (0.40 mol) **14** wurden nach Lit.¹⁵⁾ mit 71.0 g (ca. 1.20 mol) mindestens 85proz. Hydrazinhydrat-Lösung und 90.0 g feingepulvertem Kaliumhydroxid in 400 ml Triglykol umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde der Rückstand i. Vak. destilliert. Die bei 55°C/10 Torr übergende Fraktion lieferte 44.3 g (0.33 mol, 82%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit. $n_D^{25} = 1.5269$ (Lit.¹¹⁾ 1.5276). – IR (Film): 1610 cm⁻¹ (Aryl-H). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.21 (t, 3H, Ethyl-CH₃), 2.28 (s, 6H, 2 *m*-CH₃), 2.58 (q, 2H, Ethyl-CH₂), 6.81 (s, 3H, 3 Phenyl-H).

2-Ethyl-4,6-dimethylbenzylbromid (16a) und 4-Ethyl-2,6-dimethylbenzylbromid (16b)

a) Aus **15**: 20.0 g (0.15 mol) **15** wurden mit 5.0 g (0.17 mol) Paraformaldehyd, 18.6 g (0.18 mol) wasserfreiem Natriumbromid und 7 ml Eisessig auf 80°C erwärmt. Unter kräftigem Rühren tropfte man innerhalb 4 h eine Mischung von 30.3 g konz. Schwefelsäure und 17 ml Eisessig zu¹⁶⁾. Anschließend wurde weitere 4 h bei 80°C gerührt; dann ließ man über Nacht abkühlen. Es wurde mit 60 ml Wasser verdünnt und nach Abtrennen der organischen Phase die wäßrige dreimal mit je 20 ml *n*-Hexan extrahiert; die vereinigten organischen Phasen wurden mit 20 ml Wasser gewaschen, mit 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, mit 20 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand i. Vak. destilliert. Die bei 61–63°C/0.2 Torr übergende Fraktion ergab 25.0 g (0.11 mol, 73%) einer farblosen, klaren Flüssigkeit, die etwa gleiche Teile der beiden Isomeren **16a** und **b** enthielt. Es gelang jedoch nicht, die Isomeren zu trennen. IR- und ¹H-NMR-Spektren stimmen mit der Konstitution überein.

b) Aus den Benzylalkoholen **17a, b**: Zu einer Lösung von 10.0 g (60.0 mmol) **17a, b** in 120 ml trockenem, thiophenfreiem Benzol wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 10.9 g (2.8 ml, 40.0 mmol) Phosphortribromid in 20 ml Benzol getropft¹⁷⁾. Anschließend wurde 60 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde das überschüssige Phosphortribromid mit Eiswasser zersetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, mit Wasser und gesätt. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

16a: Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand destilliert. Die bei 72°C/0.3 Torr übergehende Fraktion ergab 10.8 g (47.0 mmol, 79%) einer farblosen, öligen Flüssigkeit. $n_D^{20} = 1.5635$. – IR (Film): 1585, 1615 cm^{-1} (Aryl–H). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.27$ (t, 3H, Ethyl- CH_3), 2.28 (s, 3H, *p*- CH_3), 2.38 (s, 3H, *o*- CH_3), 2.73 (q, 2H, Ethyl- CH_2), 4.58 (s, 2H, 2 Benzyl-H), 6.87 (s, 2H, 2 Phenyl-H). – MS: $m/e = 228$ (6%, M^+), 226 (6, M^+), 147 (100).

16b: Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisierte der Rückstand allmählich. Umkristallisation aus *n*-Pentan liefert 10.0 g (44.0 mmol, 73%) farblose Kristalle mit Schmp. 32°C. – IR (CHCl_3): 1580, 1615 cm^{-1} (Aryl–H). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.20$ (t, 3H, Ethyl- CH_3), 2.39 (s, 6H, 2 *o*- CH_3), 2.56 (q, 2H, Ethyl- CH_2), 4.57 (s, 2H, 2 Benzyl-H), 6.88 (s, 2H, 2 Phenyl-H). – MS: $m/e = 228$ (4%, M^+), 226 (4, M^+), 147 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Br}$ (227.1) Ber. C 58.17 H 6.66 Br 35.18 **16a:** Gef. C 58.05 H 6.86 Br 35.03

16b: Gef. C 58.15 H 6.76 Br 35.07

2-Ethyl-4,6-dimethylbenzylalkohol (17a) und 4-Ethyl-2,6-dimethylbenzylalkohol (17b): Eine Lösung von 7.5 g (33.0 mmol) der Isomerenmischung **16a, b** und 5.5 g (66.0 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 30 ml Aceton und 10 ml Wasser wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt¹⁸. Die abgekühlte Lösung wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert, die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 5.2 g eines kristallinen Rohproduktes, das einer präparativen HPLC-Trennung an Kieselgel mit Tetrachlormethan/Essigester (10:1, v/v) unterworfen wurde. Aus der schnell laufenden Zone erhielt man nach Abdampfen des Laufmittels 2.3 g noch leicht verunreinigtes **17a**, das als langsam kristallisierendes Öl anfiel. Umkristallisation aus *n*-Hexan lieferte 2.1 g (12.8 mmol, 38%) farblose, faserige Kristalle mit Schmp. 46°C. Aus der langsam laufenden Zone erhielt man nach Abdampfen des Elutionsmittels 2.2 g noch leicht verunreinigtes **17b**, das kristallin anfiel. Umkristallisation aus Diethylether ergab 2.0 g (12.2 mmol, 36%) farblose Nadeln mit Schmp. 99°C (im abgeschmolzenen Röhrchen).

17a: IR (CHCl_3): 1580, 1615 (Aryl–H), 3440 (OH in intermol. Brücke), 3610 cm^{-1} (freies OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.22$ (t, 3H, Ethyl- CH_3), 1.30 (s, 1H, OH), 2.28 (s, 3H, *p*- CH_3), 2.40 (s, 3H, *o*- CH_3), 2.72 (q, 2H, Ethyl- CH_2), 4.70 (s, 2H, Benzyl- CH_2), 6.88 (s, 2H, 2 Phenyl-H). – MS: $m/e = 164$ (34%, M^+), 146 (100).

17b: IR (CHCl_3): 1585, 1615 (Aryl–H), 3460 (OH in intermol. Brücke), 3620 cm^{-1} (freies OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.21$ (t, 3H, Ethyl- CH_3), 1.34 (s, 1H, OH), 2.40 (s, 6H, 2 *o*- CH_3), 2.56 (q, 2H, Ethyl- CH_2), 4.68 (s, 2H, Benzyl- CH_2), 6.88 (s, 2H, 2 Phenyl-H). – MS: $m/e = 164$ (46%, M^+), 146 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ (164.2) Ber. C 80.44 H 9.82 **17a:** Gef. C 79.96 H 9.71

17b: Gef. C 79.92 H 9.71

2-(2-Ethyl-4,6-dimethylbenzyl)-5-methylfuran (18a) und 2-(4-Ethyl-2,6-dimethylbenzyl)-5-methylfuran (18b): Zu einer 5-Methyl-2-furanyllithium enthaltenden Lösung aus 6.7 g (82.0 mmol) 2-Methylfuran und 52.2 ml einer ca. 15proz. *n*-Butyllithium-Lösung (ca. 82.0 mmol *n*-Butyllithium) in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran¹⁹ tropfte man bei –15°C unter Stickstoff und Rühren innerhalb 20 min eine Lösung von 18.0 g (79.0 mmol) **16a, b** in 20 ml Tetrahydrofuran und rührte weitere 2 h bei der gleichen Temperatur. Das Reaktionsgemisch wurde in 25 ml Eiswasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige mehrmals mit Diethylether extrahiert; die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesätt. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

18a: Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand destilliert. Die bei 93°C/0.4 Torr übergehende Fraktion ergab 14.1 g (61.0 mmol, 77%) eines klaren, gelben Öls. –

IR (Film): 1020, 1225 ($=C-O-C=$), 1570, 3110 (Furyl-H), 1615 cm^{-1} (Aryl-H). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.17 (t, 3H, Ethyl- CH_3), 2.24 (s, 3H, Furyl- CH_3), 2.27–2.29 (2 s, 6H, *o*-, *p*- CH_3), 2.64 (q, 2H, Ethyl- CH_2), 3.90 (s, 2H, 2 Benzyl-H), 5.53–5.55 (m, 1H, Furyl-3-H, J = 3 Hz), 5.76–5.78 (m, 1H, Furyl-4-H, J = 3 Hz), 6.86–6.89 (2 s, 2H, 2 Phenyl-H). – MS: m/e = 228 (27%, M^+), 146 (100).

18b: Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand destilliert. Die bei 85–90°C/0.2 Torr übergende Fraktion lieferte 14.0 g (61.0 mmol, 77%) eines klaren, gelblichen Öls. n_D^{20} = 1.5351. – IR (Film): 1020, 1225 ($=C-O-C=$), 1570, 3110 (Furyl-H), 1615 cm^{-1} (Aryl-H). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.21 (t, 3H, Ethyl- CH_3), 2.23 (s, 3H, Furyl- CH_3), 2.31 (s, 6H, 2 *o*- CH_3), 2.56 (q, 2H, Ethyl- CH_2), 3.88 (s, 2H, 2 Benzyl-H), 5.57–5.59 (m, 1H, Furyl-3-H, J = 3 Hz), 5.76–5.78 (m, 1H, Furyl-4-H, J = 3 Hz), 6.87 (s, 2H, 2 Phenyl-H). – MS: m/e = 228 (41%, M^+), 146 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$ (228.3) Ber. C 84.17 H 8.83 **18a**: Gef. C 84.55 H 8.74

18b: Gef. C 84.42 H 8.98

1-(2-Ethyl-4,6-dimethylphenyl)-2,5-hexandion (19a) und 1-(4-Ethyl-2,6-dimethylphenyl)-2,5-hexandion (19b): 11.4 g (50.0 mmol) **18a, b** wurden mit 20 ml Eisessig, 10 ml Wasser und 2 ml 20proz. Schwefelsäure unter Rühren 2 h auf 120°C erhitzt¹⁹⁾. Die abgekühlte Lösung wurde auf 20 ml Eiswasser gegossen und die Mischung mit Diethylether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, mit gesätt. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

19a: Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand destilliert. Die bei 113 bis 118°C/0.06 Torr übergende Fraktion ergab 9.8 g (39.8 mmol, 79%) eines gelblichen, klaren Öls, das spontan kristallisierte. Ein Teil wurde aus *n*-Pentan/Diethylether (8:3, v/v) umkristallisiert und ergab farblose Nadeln mit Schmp. 72°C. – IR (CHCl_3): 1615 (Aryl-H), 1715 cm^{-1} ($C=O$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.16 (t, 3H, Ethyl- CH_3), 2.17 (s, 3H, COCH_3), 2.20 (s, 3H, *o*- CH_3), 2.28 (s, 3H, *p*- CH_3), 2.54 (q, 2H, Ethyl- CH_2), 2.64–2.72 (m, 4H, CH_2CH_2), 3.80 (s, 2H, 2 Benzyl-H), 6.88 (s, 2H, 2 Phenyl-H). – MS: m/e = 246 (23%, M^+), 99 (100).

19b: Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand destilliert. Die bei 130°C/0.3 Torr übergende Fraktion ergab 9.9 g (40.1 mmol, 80%) eines klaren, gelblichen Öls, das allmählich kristallisierte. Ein Teil wurde aus *n*-Pentan umkristallisiert und ergab farblose Kristalle mit Schmp. 33°C. – IR (CHCl_3): 1610 (Aryl-H), 1715 cm^{-1} ($C=O$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.21 (t, 3H, Ethyl- CH_3), 2.17 (s, 3H, COCH_3), 2.23 (s, 6H, 2 *o*- CH_3), 2.56 (q, 2H, Ethyl- CH_2), 2.63–2.73 (m, 4H, CH_2CH_2), 3.78 (s, 2H, 2 Benzyl-H), 6.88 (s, 2H, 2 Phenyl-H). – MS: m/e = 246 (15%, M^+), 99 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (246.3) Ber. C 78.01 H 9.01 **19a**: Gef. C 77.98 H 9.00

19b: Gef. C 78.30 H 8.92

2-(2-Ethyl-4,6-dimethylphenyl)-3-methyl-2-cyclopenten-1-on (20a) und 2-(4-Ethyl-2,6-dimethylphenyl)-3-methyl-2-cyclopenten-1-on (20b): Eine Mischung von 7.0 g (28.4 mmol) **19a, b** und 70 ml 0.5 *N* methanolischer Natriumhydroxid-Lösung wurde 9 h unter Stickstoff und Rückfluß erhitzt¹⁹⁾. Nach Abkühlen wurde mit 40 ml Wasser verdünnt und mehrmals mit Diethylether extrahiert, der Extrakt mit gesätt. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

20a: Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand destilliert. Die bei 106°C/0.2 Torr übergende Fraktion ergab 5.0 g (21.8 mmol, 76%) eines klaren, gelblichen Öls. – IR (Film): 1615 (Aryl-H), 1645 ($C=C$), 1705 cm^{-1} ($C=O$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.04 (t, 3H, Ethyl- CH_3), 1.91 (s, 3H, Fünfring- CH_3), 1.99 (s, 3H, *o*- CH_3), 2.24–2.35 (m, 5H,

p-CH₃ und Ethyl-CH₂), 2.55–2.60 (m, 2H, Fünfring-CH₂), 2.69–2.74 (m, 2H, Fünfring-CH₂), 6.89–6.92 (2 s, 2H, 2 Phenyl-H). – MS: *m/e* = 228 (34%, M⁺), 147 (100).

20b: Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand destilliert. Die bei 98°C/0.1 Torr übergehende Fraktion lieferte 4.1 g (17.9 mmol, 63%) eines klaren farblosen Öls. Ein Teil wurde aus kaltem *n*-Pentan umkristallisiert und ergab farblose Kristalle mit Schmp. 33°C. – IR (CHCl₃): 1615 (Aryl–H), 1645 (C=C), 1695 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.22 (t, 3H, Ethyl-CH₃), 1.91 (s, 3H, Fünfring-CH₃), 2.01 (s, 6H, 2 *o*-CH₃), 2.58 (q, 2H, Ethyl-CH₂), 2.55–2.59 (m, 2H, Fünfring-CH₂), 2.69–2.74 (m, 2H, Fünfring-CH₂), 6.90 (s, 2H, 2 Phenyl-H). – MS: *m/e* = 228 (56%, M⁺), 147 (100).

C₁₆H₂₀O (228.3) Ber. C 84.17 H 8.83 **20a:** Gef. C 84.26 H 9.11

20b: Gef. C 84.53 H 8.76

2-(2-Ethyl-4,6-dimethylphenyl)-1,3-dimethyl-1,3-cyclopentadien (22a) und *2-(4-Ethyl-2,6-dimethylphenyl)-1,3-dimethyl-1,3-cyclopentadien (22b)*: Zu einer Lösung von 2.26 g (10.0 mmol) **20a, b** in 60 ml trockenem Diethylether spritzte man bei Raumtemp. unter Stickstoff 25 ml einer ca. 1.6 M Methyllithium-Lösung in Diethylether (ca. 40 mmol Methyllithium) und erhitze 2 h unter Rückfluß; hierauf gab man nochmals 12 ml einer ca. 1.6 M Methyllithium-Lösung in Diethylether (ca. 19.2 mmol Methyllithium) zu und erhitze weitere 2 h unter Rückfluß¹⁾. Nach Abkühlen hydrolysierte man vorsichtig mit 100 ml Eiswasser und extrahierte mit Diethylether. Die eingeeengte organische Phase wurde in möglichst wenig *n*-Pentan aufgenommen und einer SC an saurem Aluminiumoxid mit *n*-Pentan/Diethylether (10:1, v/v) als Laufmittel unterworfen. Aus der ersten schnell laufenden Zone erhielt man nach Abdampfen des Lösungsmittels eine gelbliche, klare Flüssigkeit, die durch Destillation gereinigt wurde.

22a: Die bei 100°C/0.6 Torr übergehende Fraktion ergab 1.13 g (5.0 mmol, 50%) einer farblosen, klaren Flüssigkeit, die allerdings noch geringfügig verunreinigt war. – IR (Film): 1610 (Aryl–H), 1640 (C=C), 3060 cm⁻¹ (=C–H). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05 (t, 3H, Ethyl-CH₃), 1.63 (pq, 3H, 3-CH₃), 1.75 (s, 3H, 1-CH₃), 2.01 (s, 3H, *o*-CH₃), 2.28–2.42 (m, 5H, Ethyl-CH₂ und *p*-CH₃), 2.98 (pquint, 2H, Fünfring-CH₂), 5.97 (psext, 1H, Fünfring-CH), 6.75–6.77 (2 s, 2H, 2 Phenyl-H). – MS: *m/e* = 226 (100%, M⁺).

22b: Die bei 110°C/0.7 Torr (Ölbadtemp.) übergehende Fraktion ergab 1.07 g (4.7 mmol, 47%) einer farblosen, klaren Flüssigkeit, die allerdings noch geringfügig verunreinigt war. – IR (Film): 1615 (Aryl–H), 1640 (C=C), 3060 cm⁻¹ (=C–H). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.27 (t, 3H, Ethyl-CH₃), 1.64 (pq, 3H, 3-CH₃), 1.74 (s, 3H, 1-CH₃), 2.03 (s, 6H, 2 *o*-CH₃), 2.61 (q, 2H, Ethyl-CH₂), 2.98 (pquint, 2H, Fünfring-CH₂), 5.95 (psext, 1H, Fünfring-CH), 6.90 (s, 2H, 2 Phenyl-H). – MS: *m/e* = 226 (100%, M⁺).

C₁₇H₂₂ (226.3) Ber. C 90.20 H 9.80 **22a:** Gef. C 89.98 H 9.84

22b: Gef. C 90.25 H 9.93

Lithium-2-(4-ethyl-2,6-dimethylphenyl)-1,3-dimethylcyclopentadienid (23): Zu einer Lösung von 120 mg (0.53 mmol) frisch destilliertem **22b** in 1.20 ml trockenem Diethylether spritzte man unter trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff 0.45 ml einer ca. 1.6 M Methyllithium-Lösung in Diethylether (ca. 0.72 mmol Methyllithium) und rührte 1 h bei Raumtemp.¹⁾. Beim Abziehen des Lösungsmittels mit der Ölpumpe kristallisierte das Anion **23** farblos aus. Der Rückstand wurde in [D₈]THF aufgenommen und in ein NMR-Röhrchen übergeführt: ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 1.21 (t, 3H, Ethyl-CH₃), 1.76 (s, 6H, 2 Fünfring-CH₃), 1.99 (s, 6H, 2 *o*-CH₃), 2.54 (q, 2H, Ethyl-CH₂), 5.47 (s, 2H, 2 Fünfring-H), 6.83 (s, 2H, 2 Phenyl-H).

2,2'-Bis(4-ethyl-2,6-dimethylphenyl)-1,1',3,3'-tetramethylferrocen (24): Zu einer aus 452 mg (2.00 mmol) **22b** hergestellten Lösung des Anions **23** in 1.70 ml trockenem Tetrahydrofuran¹⁾

spritzte man 0.82 ml einer ca. 2.5 M Eisen(II)-chlorid-Lösung in Tetrahydrofuran (ca. 2.10 mmol FeCl_2) und rührte die braunschwarze Lösung 1 h bei Raumtemperatur. SC des Reaktionsgemisches an neutralem Aluminiumoxid mit *n*-Pentan ergab eine einzige, orangefarbene Zone, die nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. 458 mg eines zähen, orangefarbenen Öls lieferte, das allmählich kristallisierte. Umkristallisation aus *n*-Pentan/Methanol ergab 338 mg (0.66 mmol, 66%) orangefarbene Kristalle mit Zers.-P. 146°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.25 (t, 6H, 2 Ethyl- CH_3), 1.56 (s, 6H, 2 *exo-o*- CH_3), 1.61 (s, 12H, 4 Fünfring- CH_3), 2.59 (q, 4H, 2 Ethyl- CH_2), 3.01 (s, 6H, 2 *endo-o*- CH_3), 4.02 (s, 4H, 4 Fünfring-H), 6.79 (s, 2H, 2 Phenyl-H), 6.97 (s, 2H, 2 Phenyl-H). – UV/VIS (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 198 (4.93), 220 (4.67), 478 nm (2.37). – MS: m/e = 506 (100%, M^+).

$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{Fe}$ (506.5) Ber. C 80.62 H 8.36 Gef. C 80.75 H 8.50

exo,exo- und *endo,endo*-2,2'-Bis(2-ethyl-4,6-dimethylphenyl)-1,1',3,3'-tetramethylferrocen (**9** und **10**): Zu einer wie bei **23** hergestellten Lösung des Anions **8** aus 207 mg (0.91 mmol) **22a** in 0.80 ml trockenem Tetrahydrofuran¹⁾ spritzte man 0.40 ml einer ca. 2.5 M Eisen(II)-chlorid-Lösung in Tetrahydrofuran (ca. 1.00 mmol FeCl_2) und rührte die braunschwarze Lösung 1 h bei Raumtemperatur. SC des Reaktionsgemisches an neutralem Aluminiumoxid mit *n*-Pentan lieferte nur eine orangefarbene Zone, die nach Abdampfen des Lösungsmittels 180 mg (0.35 mmol, 78%) eines zähen, orangefarbenen Öls ergab, das allmählich kristallisierte und nicht einheitlich war. Fraktionierendes Umkristallisieren aus *n*-Pentan/Methanol lieferte 9 mg (0.017 mmol, 3%) orangefarbene Kristalle, die einheitlich waren und denen die Struktur des *exo,exo*-Isomeren **9** zukommt. Eine weitere Fraktion lieferte 8 mg (0.015 mmol, 3%) orangefarbene Kristalle, die noch zu 1% verunreinigt waren und denen die Struktur des *endo,endo*-Isomeren **10** zukommt.

9: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.76 (t, 6H, 2 *exo-o*-Ethyl- CH_3), 1.65 (s, 12H, 4 Fünfring- CH_3), 1.94 (q, 4H, *exo-o*-Ethyl- CH_2), 2.32 (s, 6H, 2 *p*- CH_3), 3.01 (s, 6H, 2 *endo-o*- CH_3), 4.02 (s, 4H, 4 Fünfring-H), 6.83 (s, 2H, 2 Phenyl-H), 6.99 (s, 2H, 2 Phenyl-H). – MS: m/e = 506 (100%, M^+).

10: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.45–1.60 (m, 24H, 2 *endo*-Ethyl- CH_3 , 4 Fünfring- CH_3 , 2 *exo-o*- CH_3), 2.32 (s, 6H, 2 *p*- CH_3), 3.68 (q, 4H, 2 *endo*-Ethyl- CH_2), 4.03 (s, 4H, 4 Fünfring-H), 6.79 (s, 2H, 2 Phenyl-H), 7.04 (s, 2H, 2 Phenyl-H). – MS: m/e = 506 (100%, M^+).

Isomerenmischung: UV/VIS (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 198 (4.89), 220 (4.71), 478 nm (2.38).

$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{Fe}$ (506.5) Ber. C 80.62 H 8.36 Gef. C 80.74 H 8.61

Röntgenstrukturanalysen*)

Strukturanalyse von **9**: Orangefarbene, stäbchenförmige Kristalle wurden aus *n*-Pentan/Methanol gewonnen. Präzessionsaufnahmen ergaben ein monoklines Kristallsystem und die Raumgruppe $P2_1/n$. Aus Dichte, Zellvolumen und Molmasse ergeben sich $Z = 2.0$ Moleküle pro Elementarzelle. Da die allgemeine Punktlage in dieser Raumgruppe vierzählig ist, müssen die Eisenatome auf speziellen Lagen mit der Punktsymmetrie $\bar{1}$ liegen. Die Registrierung der Reflexintensitäten (Θ -2 Θ -Scan-Verfahren, $4^\circ < 2\Theta < 50^\circ$) erfolgte mit Hilfe des Syntex-R3-Diffraktometers unter Verwendung von Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 71.07$ pm, Graphitmonochromator). Die Mittelung über symmetrisch äquivalente Reflexe ergab aus 6840 gemessenen 1663 symmetrisch unabhängige Reflexe der Intensität $I \geq 2\sigma(I)$.

Die Strukturanalyse gelang mit Direkten Methoden aus dem SHEL-XTL-Programmsystem²⁰⁾ vollständig, wobei die Lagen der Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt

*) Weitere Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50881, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

wurden. In der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden 1663 Reflexe verwendet, wobei alle Methyl- und die CH_2 -Gruppen der Ethylreste als starre Gruppen und die thermischen Parameter von Eisen und Kohlenstoff anisotrop, die von Wasserstoff isotrop verfein-

Tab. 3. Kristalldaten von **9**
Molmasse 506.55 ($\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{Fe}$), Größe des vermessenen Kristalls $0.10 \times 0.17 \times 0.31 \text{ mm}^3$,
Dichte (pykn.) 1.18 g cm^{-3}

| Zelldaten | Diffraktometer-Messungen | Zelldaten | Diffraktometer-Messungen |
|-----------|--------------------------|-----------|--------------------------------------|
| <i>a</i> | 1183.2(4) pm | β | 101.2(2)° |
| <i>b</i> | 942.8(2) pm | <i>V</i> | $1403.5 \cdot 10^6 (7) \text{ pm}^3$ |
| <i>c</i> | 1282.8(4) pm | ρ | 1.20 g cm^{-3} |

Tab. 4. Bindungslängen in pm und -winkel in Grad von **9** (Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle)

| | | | | | | | |
|----------|----------|---------|----------|--------------|----------|--------------|----------|
| Fe-C51 | 212.9(4) | Fe-C52 | 208.3(4) | C52-C51-C55 | 107.7(3) | C52-C51-C61 | 124.7(3) |
| Fe-C53 | 204.4(4) | Fe-C54 | 203.8(4) | C55-C51-C61 | 123.7(3) | C51-C52-C521 | 125.4(3) |
| Fe-C55 | 207.2(3) | C51-C52 | 144.3(4) | C51-C52-C53 | 107.0(3) | C521-C52-C53 | 127.4(3) |
| C51-C55 | 143.3(5) | C51-C61 | 151.0(5) | C52-C53-C54 | 109.0(3) | C53-C54-C55 | 108.7(3) |
| C52-C521 | 149.8(5) | C52-C53 | 142.0(5) | C51-C55-C54 | 107.5(3) | C51-C55-C551 | 124.9(4) |
| C53-C54 | 140.5(5) | C54-C55 | 141.9(5) | C54-C55-C551 | 127.5(4) | C51-C61-C62 | 114.8(3) |
| C55-C551 | 149.8(4) | | | C51-C61-C66 | 126.1(3) | | |

Tab. 5. Beste Ebenen von **9** mit Winkeln. Abweichungen von besten Ebenen in pm^{a)}

| Fünfring | | Sechsring | |
|--|---------|-----------|---------|
| C51 | 1.75* | C61 | -1.26* |
| C52 | -1.46* | C62 | 0.11* |
| C53 | 0.61* | C63 | 1.07* |
| C54 | 0.49* | C64 | -1.08* |
| C55 | -1.40* | C65 | -0.06* |
| C521 | 4.47 | C66 | 1.22* |
| C551 | -0.41 | C621 | 3.92 |
| C621 | 287.47 | C622 | -125.11 |
| C622 | 361.18 | C641 | -2.78 |
| C661 | -176.35 | C661 | 3.81 |
| Fe | -168.15 | | |
| Winkel zwischen Fünfring-Ebene und Sechsringebe | | | 90.6° |
| Fünfring-Normale und C51 - C61-Bindung | | | 70.0° |
| Sechsring-Normale und C51 - C61-Bindung | | | 87.2° |

a) * = Atome, die die Ebene bestimmen.

Tab. 6. Nichtbindende Abstände von **9** in pm

| | | | |
|----------|-------|----------|-------|
| Fe-C661 | 384.9 | C51-C621 | 288.2 |
| C51-C622 | 376.6 | C51-C661 | 312.2 |

nert wurden. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet ($\mu = 5.54 \text{ cm}^{-1}$). Die endgültigen R -Werte betrugen $R = 0.053$, gewichtet $R_w = 0.033$, wobei als Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2(F)$ benutzt wurde.

Strukturanalyse von 10: Aus *n*-Pentan/Methanol wurden orangefarbene, stäbchenförmige Einkristalle gewonnen. Präzessionsaufnahmen ergaben ein triklinisches Kristallsystem ($Z = 2.0$). Die Mittelung über symmetrisch äquivalente Reflexe ergab aus 5419 gemessenen 3308 symmetrisch unabhängige Reflexe der Intensität $I \geq 2\sigma(I)$.

Mit Hilfe einer Patterson-Synthese konnten die Lagen der beiden Eisenatome zu 0,0,0 und 0.5,0,0.5 bestimmt werden. Dies sind spezielle Lagen der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit der Punktsymmetrie $\bar{1}$.

Tab. 7. Kristalldaten von **10**
Molmasse 506.55 ($\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{Fe}$), Größe des vermessenen Kristalls $0.07 \times 0.15 \times 0.29 \text{ mm}^3$,
Dichte (pykn.) 1.21 g cm^{-3}

| Zelldaten | Diffraktometer-Messungen | Zelldaten | Diffraktometer-Messungen |
|-----------|--------------------------|-----------|--------------------------------------|
| <i>a</i> | 778.0(2) pm | β | 86.3(2)° |
| <i>b</i> | 1082.7(2) pm | γ | 78.4(2)° |
| <i>c</i> | 1722.6(4) pm | <i>V</i> | $1417.3 \cdot 10^6 (8) \text{ pm}^3$ |
| α | 87.0(2)° | ρ | 1.19 g cm^{-3} |

Tab. 8. Bindungslängen in pm und -winkel in Grad von **10** (Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle)

| Molekül 1 | | | | Molekül 2 | | | |
|-----------|----------|---------|----------|-----------|----------|-------------|----------|
| Fe1-C1 | 211.1(4) | Fe2-C18 | 212.5(4) | C2-C1-C5 | 108.0(3) | C19-C18-C22 | 108.2(3) |
| Fe1-C2 | 206.8(4) | Fe2-C19 | 207.1(4) | C2-C1-C6 | 123.9(3) | C19-C18-C23 | 124.6(4) |
| Fe1-C3 | 202.6(4) | Fe2-C20 | 203.0(4) | C5-C1-C6 | 123.8(4) | C22-C18-C23 | 123.3(4) |
| Fe1-C4 | 204.2(4) | Fe2-C21 | 203.8(4) | C1-C2-C3 | 107.3(3) | C18-C19-C20 | 106.9(4) |
| Fe1-C5 | 207.8(4) | Fe2-C22 | 208.7(4) | C1-C2-C12 | 125.2(3) | C18-C19-C29 | 125.8(4) |
| C1-C2 | 142.8(6) | C18-C19 | 142.3(6) | C3-C2-C12 | 127.3(4) | C20-C19-C29 | 127.0(4) |
| C1-C5 | 143.6(5) | C18-C22 | 143.4(6) | C2-C3-C4 | 109.3(4) | C19-C20-C21 | 108.8(4) |
| C1-C6 | 150.4(5) | C18-C23 | 150.5(5) | C3-C4-C5 | 108.3(3) | C20-C21-C22 | 109.0(4) |
| C2-C3 | 140.9(5) | C19-C20 | 141.4(6) | C1-C5-C4 | 107.1(3) | C18-C22-C21 | 107.0(4) |
| C2-C12 | 149.4(6) | C19-C29 | 149.8(7) | C1-C5-C13 | 126.0(3) | C18-C22-C30 | 125.2(4) |
| C3-C4 | 140.6(6) | C20-C21 | 140.2(7) | C4-C5-C13 | 126.6(3) | C21-C22-C30 | 127.7(4) |
| C4-C5 | 142.0(6) | C21-C22 | 140.2(6) | C1-C6-C7 | 127.4(4) | C18-C23-C24 | 127.1(4) |
| C5-C13 | 150.2(6) | C22-C30 | 149.8(7) | C1-C6-C11 | 114.5(3) | C18-C23-C28 | 114.9(3) |
| | | | | C7-C6-C11 | 118.1(4) | C24-C23-C28 | 118.0(4) |

Die Strukturermittlung erfolgte mit dem MULTAN-80-Programmsystem²¹⁾, wobei die Lagen aller Nichtwasserstoffatome bestimmt werden konnten. Anschließend wurde mit dem SHELXTL-Programmsystem²⁰⁾ gerechnet. Die Lagen aller Wasserstoffatome konnten durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt werden. In der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden 3066 Reflexe verwendet, wobei alle Methyl- und die CH_2 -Gruppen der Ethylreste als starre Gruppen und die thermischen Parameter von Eisen und Kohlenstoff anisotrop, die von

Wasserstoff isotrop verfeinert wurden. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet ($\mu = 5.49 \text{ cm}^{-1}$). Die endgültigen R -Werte betrugen $R = 0.056$ und gewichtet $R_w = 0.048$, wobei das Gewichtsschema zu $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00018 \cdot F^2$ verfeinert wurde.

Tab. 9. Beste Ebenen von **10** mit Winkeln. Abweichungen von besten Ebenen in pm^{a)}

| Molekül 1 Fünfringe | | Molekül 2 | | Molekül 1 Sechsringe | | Molekül 2 | |
|---|---------|-----------|---------|-------------------------|--------|-----------|--------|
| C1 | 1.15* | C18 | 1.59* | C6 | -0.94* | C23 | 0.83* |
| C2 | -0.77* | C19 | -1.40* | C7 | 0.45* | C24 | -0.46* |
| C3 | 0.07* | C20 | 0.67* | C8 | 0.45* | C25 | -0.01* |
| C4 | 0.65* | C21 | 0.33* | C9 | -0.81* | C26 | 0.11* |
| C5 | -1.11* | C22 | -1.19* | C10 | 0.31* | C27 | 0.28* |
| C12 | 6.34 | C29 | 7.07 | C11 | 0.55* | C28 | -0.74* |
| C13 | 5.95 | C30 | 4.52 | C14 | -0.82 | C31 | -6.53 |
| C14 | -172.57 | C31 | -173.76 | C15 | 129.20 | C32 | 92.09 |
| C15 | -225.14 | C32 | -240.33 | C16 | -5.25 | C33 | -2.84 |
| C17 | 282.20 | C34 | 282.48 | C17 | 1.93 | C34 | -5.45 |
| Fe1 | -167.39 | Fe2 | -168.33 | | | | |
| Molekül 1: Winkel zwischen | | | | | | | |
| Fünfring- und Sechsring-Ebene | | | | 86.6° | | | |
| Fünfring-Normale und C1 – C6-Bindung | | | | 69.9° | | | |
| Sechsring-Normale und C1 – C6-Bindung | | | | 88.1° | | | |
| Molekül 2: Winkel zwischen | | | | | | | |
| Fünfring- und Sechsring-Ebene | | | | 88.1° | | | |
| Fünfring-Normale und C18 – C23-Bindung | | | | 70.2° | | | |
| Sechsring-Normale und C18 – C23-Bindung | | | | 91.0° | | | |

a) * = Atome, die die Ebene bestimmen.

Tab. 10. Nichtbindende Abstände von **10** in pm

| Molekül 1 | | Molekül 2 | |
|-----------|-------|-----------|-------|
| Fe1 – C14 | 389.1 | Fe2 – C31 | 382.3 |
| C1 – C14 | 314.4 | C18 – C31 | 309.2 |
| C1 – C17 | 282.5 | C18 – C34 | 283.5 |

¹⁾ V. Mittel.: U. Eberhardt, B. Deppisch und H. Musso, Chem. Ber. **116**, 119 (1983).

²⁾ L. N. Mulay und M. E. Fox, J. Chem. Phys. **38**, 760 (1963).

³⁾ G. L. D. Ritchie, M. K. Cooper, R. L. Calvert, G. R. Dennis, L. Phillips und J. Vrbancich, J. Am. Chem. Soc. **105**, 5215 (1983).

⁴⁾ B. J. Cram und M. Goldstein, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1063 (1963); N. L. Allinger, T. J. Walter und M. G. Newton, ebenda **96**, 4588 (1974).

⁵⁾ V. A. Kopfyang, A. I. Rezuikhina, A. P. Krysin und I. S. Isaev, Zh. Strukt. Khim. **8**, 662 (1967) [Chem. Abstr. **68**, 64403 v (1968)].

⁶⁾ B. Bock, M. Kuhr und H. Musso, Chem. Ber. **109**, 1184 (1976).

⁷⁾ C. E. Johnson und F. A. Bovey, J. Chem. Phys. **29**, 1012 (1958).

⁸⁾ T. D. Turbitt und W. E. Watts, Tetrahedron **28**, 1227 (1972); N. Cully, J. Park und W. E. Watts, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1979**, 947, und darin zit. Ref.

- 9) M. Hisatome, Y. Kawajiri, K. Yamakawa, Y. Harada und Y. Iitaka, *Tetrahedron Lett.* **23**, 1713 (1982); M. Hisatome, J. Watanabe, K. Yamakawa, K. Kozawa und T. Ushida, *J. Organomet. Chem.* **262**, 365 (1984).
- 10) T. E. Bitterwolf und A. C. Ling, *J. Organomet. Chem.* **141**, 355 (1977).
- 11) S. F. Birch, R. A. Dean, F. A. Fidler und R. A. Lowry, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1362 (1949).
- 12) Mit Absicht eine geringe Ausbeute in Kauf nehmende, aber auf hohe Reinheit angelegte Umkristallisation.
- 13) M. Weiler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **32**, 1908 (1899).
- 14) J. Cason und F. S. Prout, *Org. Synth., Coll. Vol. 3*, 601 (1955).
- 15) Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Aufl., S. 551, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.
- 16) G. Kubiczek und L. Neugebauer, *Monatsh. Chem.* **81**, 917 (1950).
- 17) Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. V/4, S. 389, Thieme-Verlag, Stuttgart 1960.
- 18) Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. VI/1a/1, S. 161, Thieme-Verlag, Stuttgart 1979.
- 19) T. Kametani, M. Tsubuki und H. Nemoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 758; G. Büchi und H. Wuest, *J. Org. Chem.* **31**, 977 (1966).
- 20) G. M. Sheldrick, „SHEL-XTL – Mini-computer crystal structure solving package“, Göttingen 1981. – NOVA-3-Rechner (Fa. Data-General).
- 21) P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M. M. Woolfson, „MULTAN 80 – A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data“, Universitäten von York, England, und Louvain, Belgien, 1980. – UNIVAC 1106/8-Rechner (Rechenzentrum, Universität Karlsruhe).

[156/84]