

**Photochemische Umsetzungen
zweikerniger, fulvenverbrückter Eisenkomplexe
mit Alkinen**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"
genehmigte Dissertation

(D386)

vorgelegt von

Dipl. Chem. Joachim Krakehl

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. C. G. Kreiter
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 16. 12. 1999

Dekan:

Prof. Dr. S. Ernst

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. H.-G. Kuball

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. C. G. Kreiter

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. H. Sitzmann

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen September 1996 und Juli 1999 im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern.

Herrn Prof. Dr. C. G. Kreiter danke ich recht herzlich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, seine wohlwollende Unterstützung während der gesamten Promotionszeit und den mir gewährten Freiraum bei der Gestaltung dieser Arbeit.

meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Präparative Ergebnisse	6
2.1.	Ausgangsverbindungen	6
2.1.1.	Synthese von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>1</u>)	6
2.1.2.	Synthese von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>2</u>)	7
2.1.3.	Synthese von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(<i>E</i> -prop-1-enyl)fulven]-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>5</u>)	8
2.2.	Photochemische Umsetzungen von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>1</u>) mit Alkinen	9
2.2.1.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>1</u>) mit 2-Butin (<u>A</u>)	9
2.2.2.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>1</u>) mit 3,3-Dimethyl-1-butin (<u>B</u>)	10
2.2.3.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>1</u>) mit 1-Pentin (<u>C</u>)	10
2.2.4.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>1</u>) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (<u>D</u>)	10
2.2.5.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>1</u>) mit Acetylendicarbonsäurediethylester (<u>E</u>)	11
2.3.	Photochemische Umsetzungen von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>2</u>) mit Alkinen	12
2.3.1.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>2</u>) mit 2-Butin (<u>A</u>)	12
2.3.2.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>2</u>) mit 3,3-Dimethyl-1-butin (<u>B</u>)	13
2.3.3.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>2</u>) mit 1-Pentin (<u>C</u>)	13

2.3.4.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>2</u>) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (<u>D</u>)	14
2.3.5.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>2</u>) mit Acetylendicarbonsäurediethylester (<u>E</u>)	14
2.3.6.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>2</u>) mit Kohlenmonoxid	14
2.4.	Photochemische Umsetzungen von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(<i>E</i> -prop-1-enyl)fulven]dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>5</u>) mit Alkinen	15
2.4.1.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(<i>E</i> -prop-1-enyl)fulven]dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>5</u>) mit 2-Butin (<u>A</u>)	15
2.4.2.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(<i>E</i> -prop-1-enyl)fulven]dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>5</u>) mit 3,3-Dimethyl-1-butin (<u>B</u>)	16
2.5.	Liste der Verbindungen	17
3.	Spektroskopische Untersuchungen	19
3.1.	IR-Spektroskopie	19
3.1.1.	Der Hexacarbonyldieisenkomplex Hexacarbonyl(μ - $\eta^{5:1}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>3</u>)	19
3.1.2.	Pentacarbonyldieisenkomplexe	20
3.1.3.	Der Tetracarbonyldieisenkomplex Tetracarbonyl(μ - $\eta^{5:5}$ -1,2-dicyclopentadiendiyl-1,2-dimethyl-1,2-diphenylethan)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>4</u>)	24
3.2.	¹ H-NMR-Spektroskopie	25
3.2.1.	¹ H-NMR-Spektrum von Hexacarbonyl(μ - $\eta^{5:1}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>3</u>)	26
3.2.2.	¹ H-NMR-Spektrum von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>2</u>)	28
3.2.3.	¹ H-NMR-Spektrum von Tetracarbonyl(μ - $\eta^{5:5}$ -1,2-dicyclopentadiendiyl-1,2-dimethyl-1,2-diphenylethan)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>4</u>)	34
3.2.4.	¹ H-NMR-Spektrum von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>1</u>)	40

3.2.5.	¹ H-NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ-η ^{5:3} -6(<i>E</i> -prop-1-enyl)fulven]-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>5</u>)	45
3.2.6.	¹ H-NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ-3,4,1"-η:1,2,1',1",2"-η-5(3",3"-dimethylbut-1"-en-1",2"-diyl)-2-diphenylmethylencyclopent-3-en-1-yl]-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>7</u>)	47
3.2.7.	¹ H-NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ-3,4,2"-η:1,2,1',1",2"-η-5(1",2"-dimethoxycarbonyleth-1"-en-1",2"-diyl)-2-diphenylmethylencyclopent-3-en-1-yl]dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>9</u>)	49
3.2.8.	¹ H-NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ-3,4,1"-η:1,2,1',1",2"-η-5(3",3"-dimethylbut-1"-en-1",2"-diyl)-2(1'-phenylethyliden)cyclopent-3-en-1-yl]-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>12</u>)	51
3.2.9.	¹ H-NMR-Spektrum von Pentacarbonyl-1κ ³ C,2κ ² C-[η ⁵ -cyclopentadiendiyl-(3'- <i>tert</i> -butyl-5'-methylcyclopent-3'-en-2'-on-1'-yl-1κ ¹ O)methyl-1κ ¹ C]-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>19</u>)	53
3.2.10.	¹ H-NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ-1,2,3,4,5-η:1',2',5'-η-cyclopentadienyl-1(3',4'-dimethylhexa-1',4'-dien-1',5'-diyl)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>16</u>)	55
3.3.	¹³ C-NMR-Spektroskopie	57
3.3.1.	¹³ C-NMR-Spektrum von Hexacarbonyl(μ-η ^{5:1} -6-methyl-6-phenylfulven)-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>3</u>)	58
3.3.2.	¹³ C-NMR-Spektrum von Pentacarbonyl(μ-η ^{5:3} -6-methyl-6-phenylfulven)-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>2</u>)	60
3.3.3.	¹³ C-NMR-Spektrum von Tetracarbonyl(μ-η ^{5:5} -1,2-dicyclopentadiendiyl-1,2-dimethyl-1,2-diphenylethan)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>4</u>)	62
3.3.4.	¹³ C-NMR-Spektrum von Pentacarbonyl(μ-η ^{5:3} -6,6-diphenylfulven)-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>1</u>)	64
3.3.5.	¹³ C-NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ-η ^{5:3} -6(<i>E</i> -prop-1-enyl)fulven]-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>5</u>)	66
3.3.6.	¹³ C-NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ-3,4,1"-η:1,2,1',1",2"-η-5(3",3"-dimethylbut-1"-en-1",2"-diyl)-2-diphenylmethylencyclopent-3-en-1-yl]-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>7</u>)	68

3.3.7.	^{13}C -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ -3,4,2"- η :1,2,1',1",2"- η -5(1",2"-dimethoxycarbonyl-1"-en-1",2"-diyl)-2-diphenylmethylencyclopent-3-en-1-yl]dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (9)	70
3.3.8.	^{13}C -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ -3,4,3"- η :1,2,1',2",3"- η -5(but-2"-en-2",3"-diyl)-2(1'-phenylethyliden)cyclopent-3-en-1-yl]dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (11)	73
3.3.9.	^{13}C -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl- $1\kappa^3\text{C},2\kappa^2\text{C}$ -[η^5 -cyclopentadiendiyl-(3'- <i>tert</i> -butyl-5'-methylcyclopent-3'-en-2'-on-1'-yl- $1\kappa\text{O}$)methyl- $1\kappa^1\text{C}$]-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (19)	75
3.3.10.	^{13}C -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ -1,2,3,4,5- η :1',2',5'- η -cyclopentadienyl-1(3',4'-dimethylhexa-1',4'-dien-1',5'-diyl)]dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (16)	78
3.4.	Röntgenographische Molekül- und Strukturbestimmung	80
3.4.1.	Molekül und Kristallstruktur von Pentacarbonyl[μ -3,4,1"- η :1,2,1',1",2"- η -5(3",3"-dimethylbut-1"-en-1",2"-diyl)-2-diphenylmethylencyclopent-3-en-1-yl]dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (7)	80
3.4.2.	Molekül und Kristallstruktur von Pentacarbonyl- $1\kappa^3\text{C},2\kappa^2\text{C}$ -[η^5 -cyclopentadiendiyl-(3'- <i>tert</i> -butyl-5'-methylcyclopent-3'-en-2'-on-1'-yl- $1\kappa\text{O}$)methyl- $1\kappa^1\text{C}$]dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (19)	83
4.	Diskussion	86
4.1.	Photoreaktivität von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (1) gegenüber Alkinen	86
4.2.	Photoreaktivität von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (2) gegenüber Alkinen	89
4.3.	Photoreaktivität von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(<i>E</i> -prop-1-enyl)fulven]-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (5) gegenüber Alkinen	91
4.4.	Umsetzung von 6-Methyl-6-phenylfulven mit Enneacarbonyldieisen	94
4.5.	Untersuchung dynamischer Phänomene	96
4.5.1.	Dynamik in Verbindung 1 und 2	96
4.5.2.	Dynamik in Verbindung 4	101

5.	Experimenteller Teil	104
5.1.	Allgemeine Arbeitsbedingungen	104
5.2.	Analytische Methoden	105
5.3.	Darstellung der Ausgangsverbindungen	105
5.3.1.	Synthese von Hexacarbonyl(μ - $\eta^{5:1}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (3), Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (2) sowie Tetracarbonyl(μ - $\eta^{5:5}$ -1,2-dicyclopentadienyl-1,2-dimethyl-1,2-diphenylethylen)dieisen (4)	106
5.3.2.	Synthese von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (1)	110
5.3.3.	Synthese von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(<i>E</i> -prop-1-enyl)fulven]-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (5)	113
5.4.	Photochemische Umsetzungen	115
5.4.1.	Photochemische Umsetzungen von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (1) mit Alkinen	115
5.4.1.1.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (1) mit 2-Butin (A)	115
5.4.1.2.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (1) mit 3,3-Dimethylbutin (B)	117
5.4.1.3.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (1) mit 1-Pentin (C)	118
5.4.1.4.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (1) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (D)	120
5.4.1.5.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (1) mit Acetylendicarbonsäurediethylester (E)	121
5.4.2.	Photochemische Umsetzungen von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (2) mit Alkinen	123
5.4.2.1.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (2) mit 2-Butin (A)	123
5.4.2.2.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (2) mit 3,3-Dimethylbutin (B)	125

5.4.2.3.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenyl-fulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>2</u>) mit 1-Pentin (<u>C</u>)	126
5.4.2.4.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenyl-fulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>2</u>) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (<u>D</u>)	128
5.4.2.5.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenyl-fulven)dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>2</u>) mit Acetylendicarbonsäurediethylester (<u>E</u>)	129
5.4.2.6.	Photochemische Umsetzung von <u>2</u> mit Kohlenmonoxid	131
5.4.3.	Photochemische Umsetzungen von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(<i>E</i> -prop-1-enyl)-fulven]dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>5</u>) mit Alkinen	132
5.4.3.1.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(<i>E</i> -prop-1-enyl)-fulven]dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>5</u>) mit 2-Butin (<u>A</u>)	132
5.4.3.2.	Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(<i>E</i> -prop-1-enyl)-fulven]dieisen(<i>Fe-Fe</i>) (<u>5</u>) mit 3,3-Dimethyl-1-butin (<u>B</u>)	135
6.	Zusammenfassung	137
7.	Literaturverzeichnis	143
8.	Anhang	149

1. Einleitung

Zweifelloos nimmt die metallorganische Chemie eine bedeutende Stellung in der chemischen Industrie und deren Forschung ein. So sind metallorganische Verbindungen für viele technische Anwendungen von immenser Relevanz und v. a. bei ihrem Einsatz als Katalysatoren für eine Vielzahl chemischer Synthesen nicht mehr wegzudenken. Zum einen ermöglichen sie neuartige Reaktionen oder beschleunigen bekannte Synthesen.

Wichtige industrielle Prozesse, bei denen Katalysatoren eine entscheidende Rolle spielen, sind z. B. der *Wacker-Prozeß*, das *Monsanto-Verfahren*, die *Heck-Reaktion*, sowie katalytische Olefinpolymerisationen, Cyclisierungen und Hydrierungen ^[1-10]. Ein guter Katalysator zeichnet sich dabei durch eine hohe Umsatzfrequenz, eine lange Lebensdauer, Produktselektivität und sogar Stereoselektivität aus.

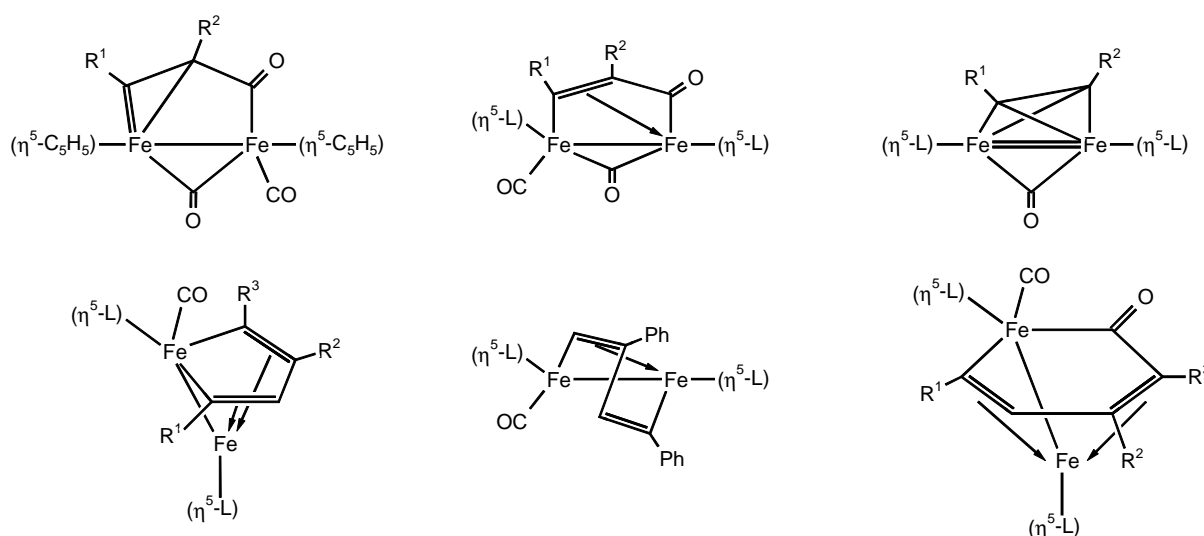
Um den wachsenden Bedarf an effektiveren Katalysatoren mit spezifischen Eigenschaften decken zu können, ist es notwendig, eine breite Grundlagenforschung zu betreiben, um die Mechanismen vieler Katalysereaktionen, die noch nicht völlig verstanden sind, aufzuklären. Weiterhin wurde durch Grundlagenforschung bereits eine Vielzahl neuer ungewöhnlicher Verbindungsstrukturen und Reaktionsweisen entdeckt ^[11].

Als interessantes Forschungsgebiet ist die Untersuchung der Reaktivität ungesättigter organischer Verbindungen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallcarbonylkomplexen zu nennen ^[12-22]. Hierbei ist ein signifikanter Reaktivitätsunterschied der entsprechenden koordinierten organischen Verbindungen im Vergleich zum freien System zu verzeichnen, wodurch neue Reaktionswege eröffnet oder bekannte Synthesen erleichtert werden können. Durch die milden Bedingungen photochemischer Reaktionen bei tiefen Temperaturen können teilweise sogar thermolabile Zwischenstufen abgefangen und charakterisiert werden, wodurch das Verständnis der Mechanismen der ablaufenden Reaktionen weiter verbessert werden kann.

Im eigenen Arbeitskreis wurden hierzu bereits eine Vielzahl detaillierter Studien angefertigt ^[23-35], wobei v. a. zweikernige Übergangsmetallkomplexe ein attraktives Arbeitsgebiet darstellen ^[36-50]. So konnte z. B. bei den photochemischen Umsetzungen von zweikernigen Eisenkomplexen mit Alkinen, Dienen sowie Allenen eine Fülle neuer Verbindungen isoliert werden.

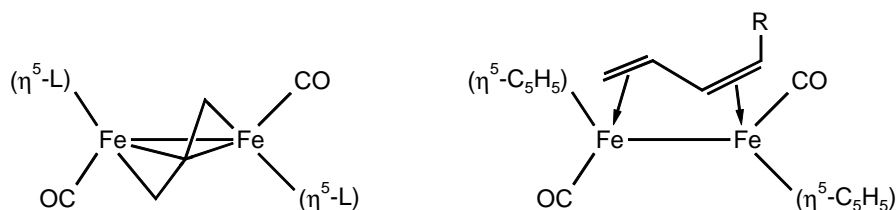
So gelang es *W. Baumann* bei seinen Umsetzungen von Tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dieisen bzw. Tetracarbonyl-bis(η^5 -indenyl)dieisen mit Alkinen, die Bildung von Produkten nachzuweisen, bei deren Genese eine CC-Bindungsknüpfung in der Koordinationssphäre des Metalls vorausgegangen sein muß ^[51]. Diese Bindungsknüpfung erfolgte dabei entweder mit einem zweiten Äquivalent des eingesetzten Alkins oder mit Kohlenmonoxid. Somit wurden neben Oxopropyliden-2,3-diyl-, Oxopropen-1,3-diyl- und μ - $\eta^{2:2}$ -Alkin-Komplexen, Ferrole, "Fly-over-" und Ferracyclohexadienon-Komplexe gebildet (siehe Abb. 1.1).

Abb. 1.1:



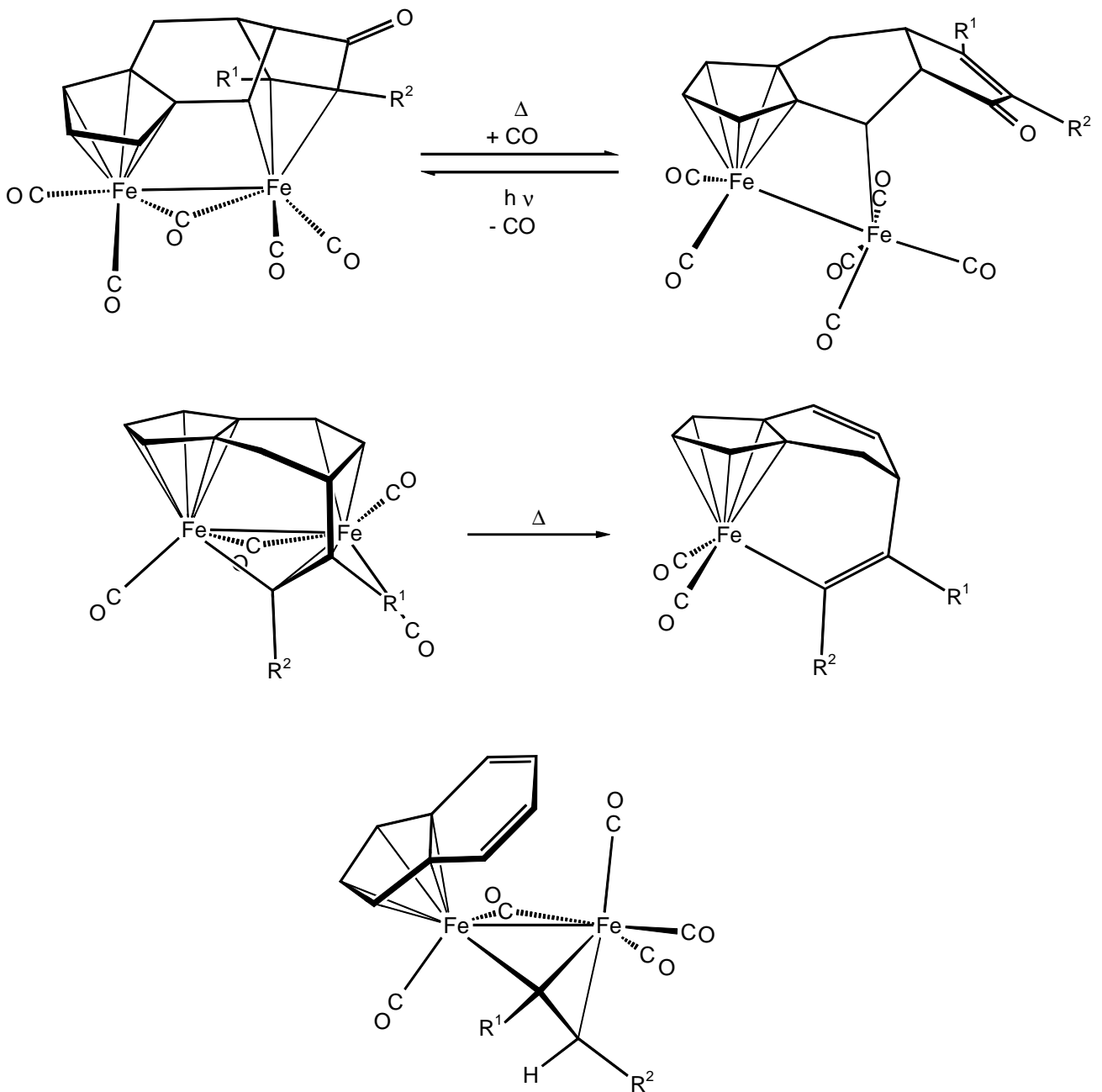
L = Cyclopentadienyl, Indenyl

Ausschließlich Substitutionsreaktionen der Carbonylliganden durch den zugegebenen organischen Reaktionspartner waren jedoch bei den photochemischen Umsetzungen mit Allenen bzw. 1,3-Dienen zu verzeichnen, bei welchen μ - $\eta^{2:2}$ -Allen- bzw. μ - $\eta^{2:2}$ -Dienkomplexe isoliert werden konnten.



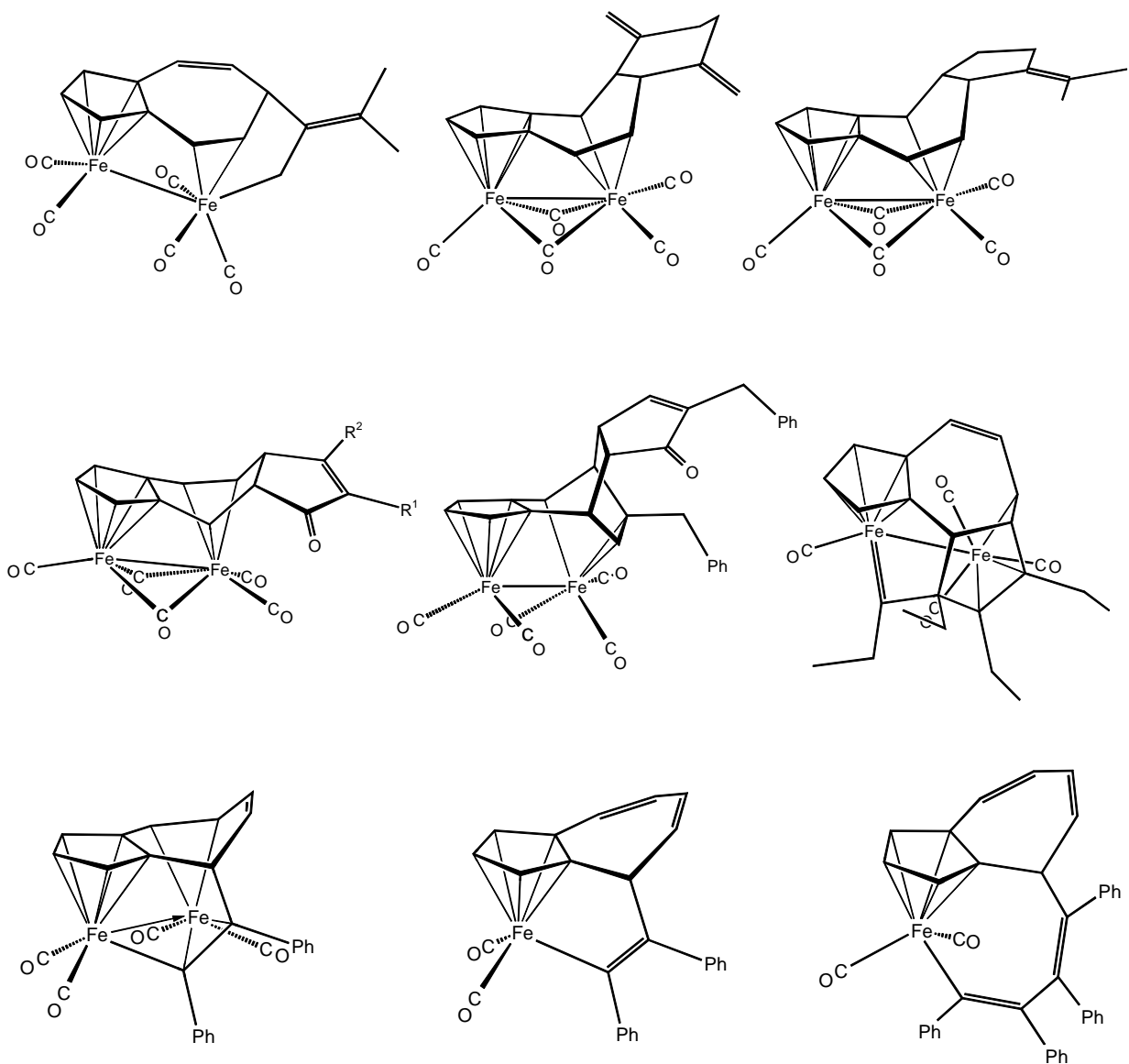
Photoreaktionen, bei denen ein größeres organisches System zwei Eisenzentren verbrückt, wurden von *M. Packheiser* an Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -4*H*-indenyl)dieisen durchgeführt [52]. Hierbei zeigt sich, daß CC-Bindungsknüpfungen auch zwischen dem eingesetzten organischen Reaktionspartner und dem bereits koordinierten organischen Ligandensystem der Ausgangsverbindung möglich sind. Die fünf Klassen der synthetisierten Produkte können Abb. 1.2 entnommen werden.

Abb. 1.2:



Erst kürzlich beschäftigte sich *C. Ulrich* detailliert mit Photoreaktionen zwischen (μ - $\eta^{5:3}$ -Azulen)pentacarbonyldieisen und Allenen bzw. Alkinen ^[53]. Neben einfachen CC-Bindungsknüpfungen konnten hierbei mehrere verschiedenartige Cyclisierungsreaktionen mit einem Aufbau von tri- und überdies tetracyclischen Ligandenkäfigen beobachtet werden. Die Vielzahl der neuen Verbindungstypen, welche bei diesen Reaktionen isoliert werden konnten, ist in Abb. 1.3 dargestellt.

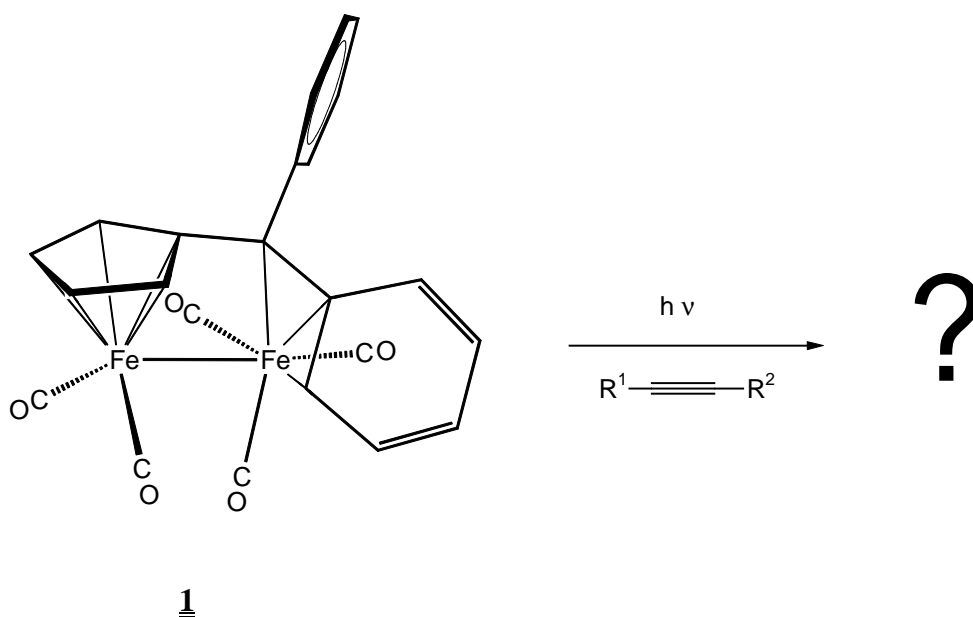
Abb. 1.3:



Bei den oben genannten Ausgangsverbindungen besitzen sowohl Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -4*H*-indenyl)dieisen(*Fe-Fe*) als auch (μ - $\eta^{5:3}$ -Azulen)pentacarbonyldieisen(*Fe-Fe*) ein Fulvensystem als Strukturelement im koordinierten organischen Ligandensystem. Da beide Komplexarten darüber hinaus ein hohes Reaktionspotential aufweisen, erschien es reizvoll, zweikernige Eisenkomplexe mit substituiertem Fulvensystem direkt als Reaktionspartner einzusetzen. Verbindungen dieser Art sind bereits seit den 60-er Jahren literaturbekannt und konnten dabei in diversen Variationen, jedoch meist nur mit geringer Ausbeute, synthetisiert werden ^[54-85]. Einkernige Vertreter sind dagegen meist leichter zugänglich ^[86-99].

Ein hohes Reaktionsvermögen ließ hierbei Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) vermuten ^[56]. Das koordinierte Fulven besitzt bei dieser Verbindung in 6-Position zwei Phenylsubstituenten, von denen einer mit zwei Elektronen an der Koordination des Eisenfragmentes beteiligt ist. Das dadurch gestörte aromatische System besitzt somit eine hohe Tendenz zur Rearomatisierung. Letztere sollte sich photochemisch leicht anregen lassen, wodurch eine koordinative und elektronische Lücke am Eisentricarbonylfragment geschaffen würde. Durch Komplexierung von ungesättigten organischen Verbindungen könnte diese geschlossen werden und Folgereaktionen wären möglich.

Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) und verwandte Verbindungen lassen daher gegenüber ausgesuchten Alkinen eine interessante photochemisch induzierte Reaktivität erwarten, die näher untersucht werden sollte. Von besonderem Interesse ist hierbei die Frage, ob CC-Bindungsknüpfungen und Cyclisierungsreaktionen zwischen dem Fulvenliganden und dem eingesetzten Alkin möglich sind.

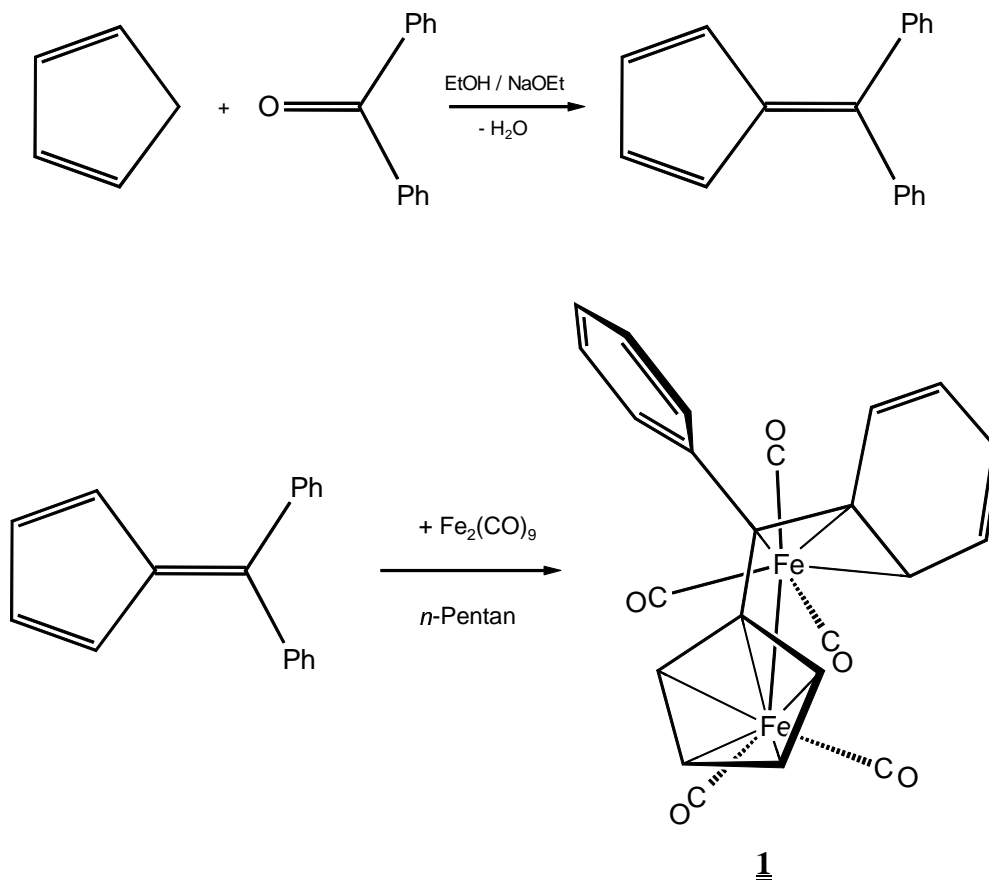


2. Präparative Ergebnisse

2.1. Ausgangsverbindungen

2.1.1. Synthese von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (1)

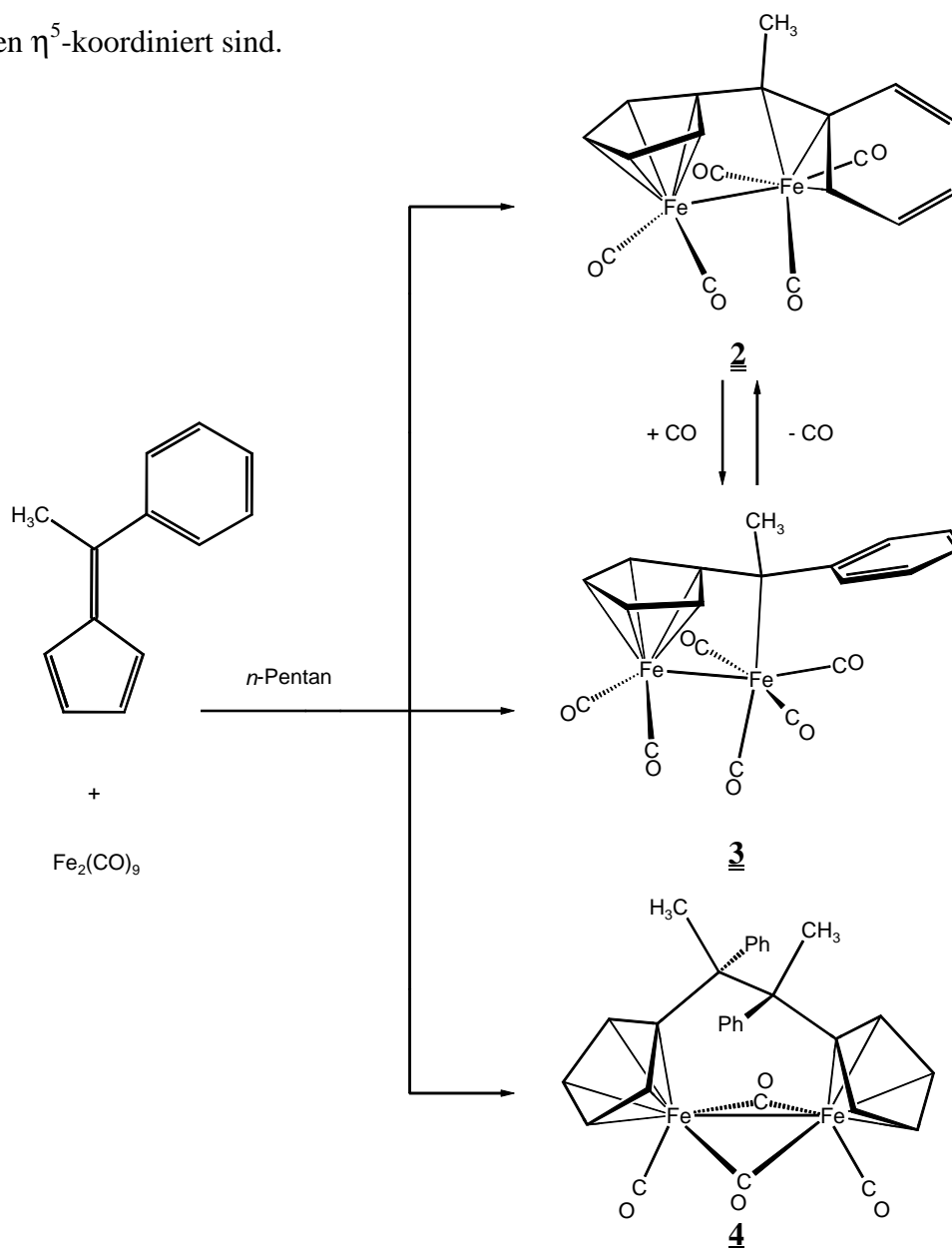
Das literaturbekannte Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (1) wurde nach leicht modifizierter Literaturvorschrift synthetisiert. Hierbei wird im ersten Schritt in einer Kondensationsreaktion frisch monomerisiertes Cyclopentadien^[100] mit Benzophenon in frisch hergestellter Natriumethanolatlösung zu Diphenylfulven kondensiert und nach Kristallisation aus *n*-Pentan/Diethylether in hoher Ausbeute und Reinheit isoliert^[101]. Durch Umsetzung des Diphenylfulvens mit Enneacarbonyldieisen in *n*-Pentan bei Raumtemperatur kann Komplex 1 nach mehrmaliger säulenchromatographischer Aufarbeitung in geringer Ausbeute erhalten werden^[56].



2.1.2. Synthese von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (**2**)

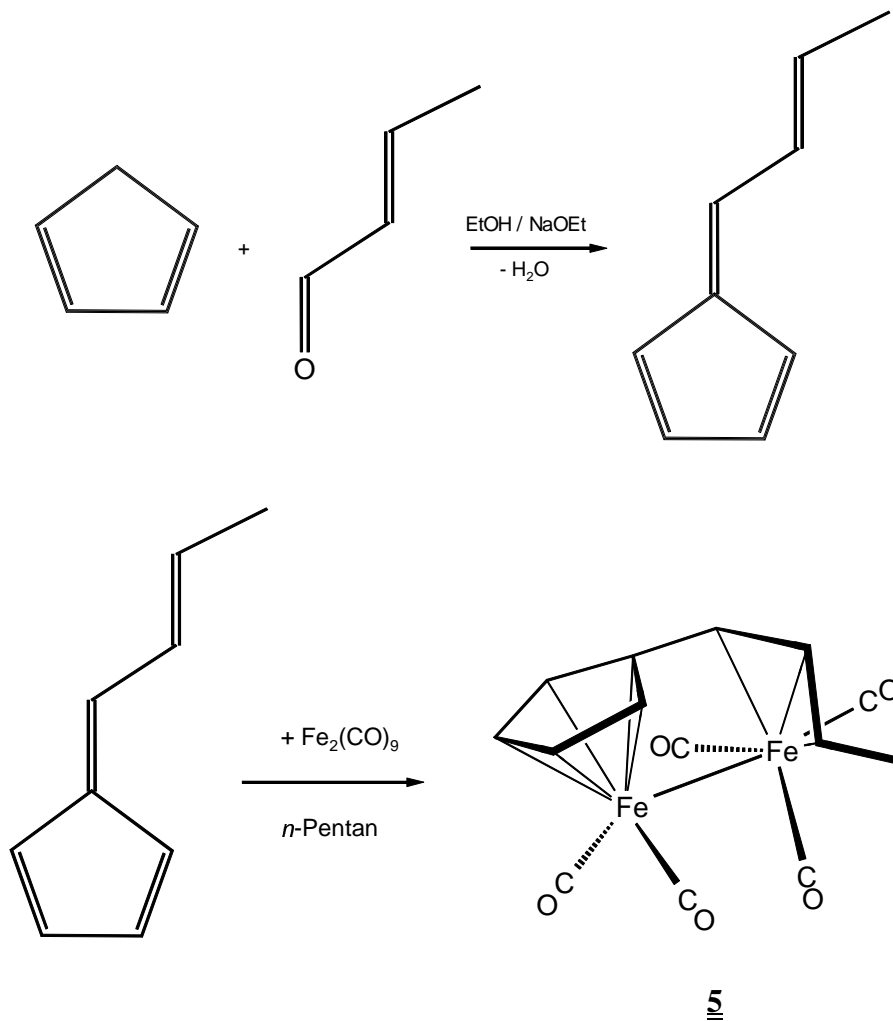
Die Ausgangsverbindung Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (**2**) wurde bislang in der Literatur nicht beschrieben. Wie zuvor in 2.1.1. dargestellt, wird das substituierte Fulven aufgebaut ^[102] und an das Dieisenpentacarbonylfragment komplexiert. Interessanterweise kann bei dieser Reaktion neben der Pentacarbonyldieisenverbindung **2** auch der analoge Komplex **3** mit sechs Carbonylliganden, im Verhältnis von etwa 40:60, isoliert werden.

Ein weiteres Produkt der Umsetzung von Methylphenylfulven mit Enneacarbonyldieisen stellt Verbindung **4** dar. In dieser ist ein organischer Ligand enthalten, der durch Kopf-Kopf-Dimerisierung zweier Fulvene in 6-Position gebildet wird. Er verbrückt eine Tetracarbonyldieiseneinheit, wobei die beiden Cyclopentadienylsysteme an den beiden Eisenatomen η^5 -koordiniert sind.

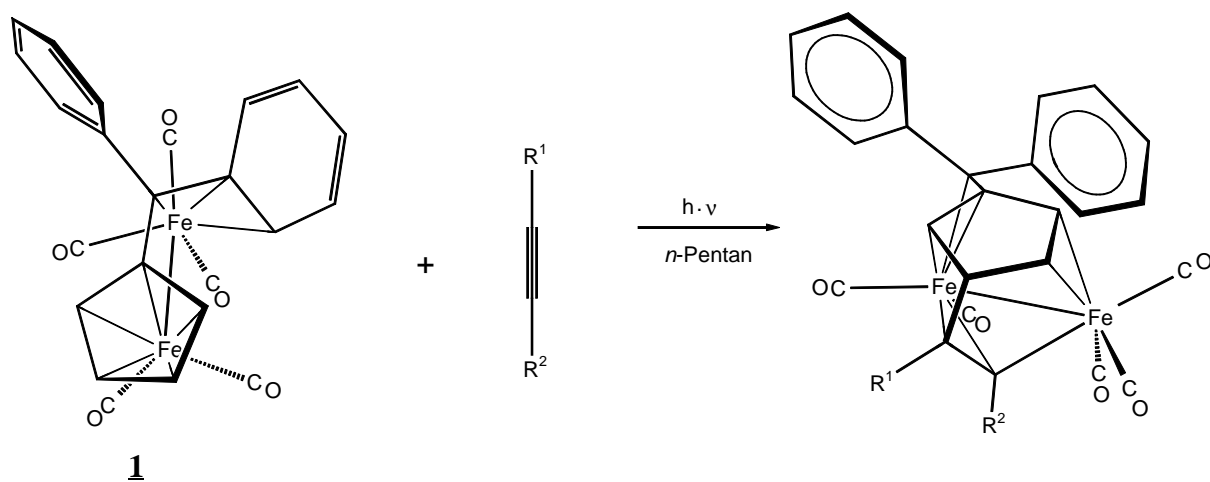


2.1.3. Synthese von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(*E*-prop-1-enyl)fulven]dieisen(*Fe-Fe*) (**5**)

Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(*E*-prop-1-enyl)fulven]dieisen(*Fe-Fe*) (**5**) ist literaturbekannt [64]. Aufgrund der Polymerisationsempfindlichkeit wird das Fulvenderivat unter milderen Bedingungen wie zuvor synthetisiert und durch Wasserdampfdestillation aufgearbeitet [103]. Bei der folgenden Umsetzung mit Enneacarbonyldieisen kann nach kurzer Heizphase in *n*-Hexan unter Rückfluß und anschließender, mehrfach durchgeführter säulenchromatographischer Aufarbeitung, Komplex **5** aus der Reaktionslösung isoliert werden.



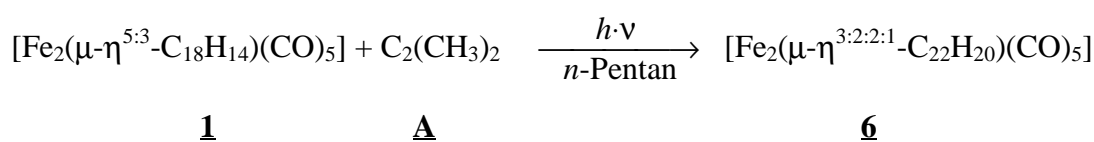
2.2. Photochemische Umsetzungen von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (1) mit Alkinen



Alkin	R ¹	R ²	Produkt
<u>A</u>	CH ₃	CH ₃	<u>6</u>
<u>B</u>	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	<u>7</u>
<u>C</u>	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	<u>8</u>
<u>D</u>	COOCH ₃	COOCH ₃	<u>9</u>
<u>E</u>	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	<u>10</u>

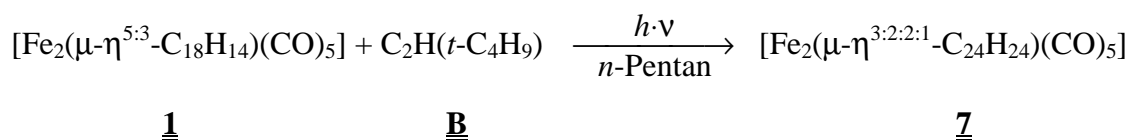
2.2.1. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (1) mit 2-Butin (A)

Die Bestrahlung von 1 mit UV-Licht in Gegenwart von 2-Butin (A) findet bei 243 K in *n*-Pentan statt. Die anfangs rotviolette Lösung verfärbt sich im Verlauf der Photolyse nach orangebraun und die in regelmäßigen Zeitabständen durchgeführte IR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt nach 75 Minuten den vollständigen Verbrauch der Ausgangsverbindung an. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wird aus dem Reaktionsgemisch die orangebraune Verbindung 6 isoliert.



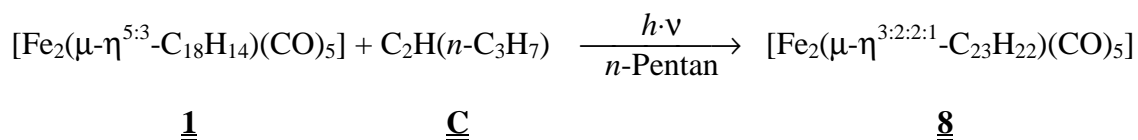
2.2.2. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(*Fe-Fe*) (1) mit 3,3-Dimethyl-1-butin (B)

Die photochemische Umsetzung von 1 mit 3,3-Dimethyl-1-butin (B) wurde in *n*-Pentan bei 243 K durchgeführt. Die IR-spektroskopische Reaktionskontrolle sowie eine Verfärbung der Lösung von rotviolett nach orangebraun zeigen den Fortgang der Reaktion an. Nach 45 Minuten wird die Bestrahlung abgebrochen und die säulenchromatographische Aufarbeitung an Aluminiumoxid/*n*-Pentan durchgeführt. Nach Kristallisation aus *n*-Pentan/Dichlormethan wird ausschließlich Komplex 7 als analysenreines Produkt isoliert. Von Verbindung 7 konnte darüber hinaus eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden.



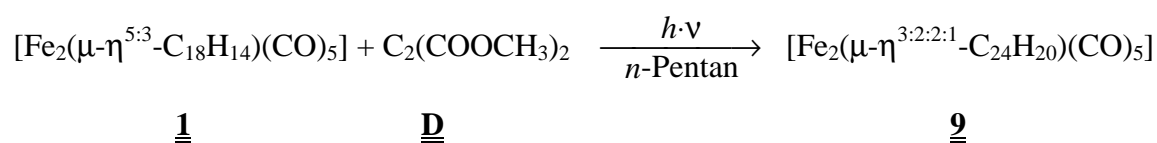
2.2.3. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(*Fe-Fe*) (1) mit 1-Pentin (C)

Auch bei der photochemischen Umsetzung von 1 mit 1-Pentin (C) ist eine Aufhellung der Reaktionslösung von rotviolett nach orangebraun zu verzeichnen. Die Reaktionsdauer bis zum vollständigen Verbrauch der Ausgangsverbindung beträgt hierbei 30 Minuten. Da starke Zersetzung bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung der Reaktionslösung zu beobachten ist, wurde in einem weiteren Versuch auf diese verzichtet und die Reaktionslösung nach Einengen am Hochvakuum, direkt zur Kristallisation bei 243 K gebracht. Hierbei konnte Komplex 8 in Form dunkelbrauner Kristalle erhalten werden.



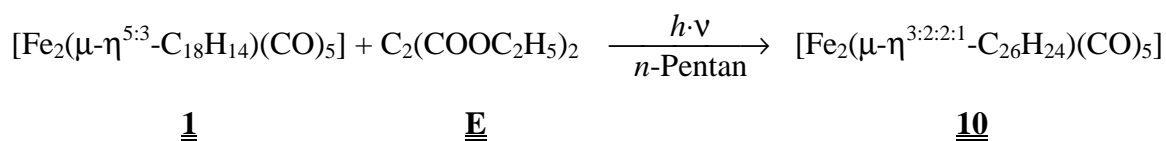
2.2.4. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(*Fe-Fe*) (1) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (D)

Die photochemische Umsetzung von 1 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (D) wird nach 55 Minuten beendet, da im IR-Spektrum die Intensität der Produktbanden zurückzugehen beginnt. Hierbei ist eine Aufhellung der Reaktionslösung von rotviolett nach orangerot zu verzeichnen. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung kann Verbindung 9 als orangeroter Feststoff isoliert werden.

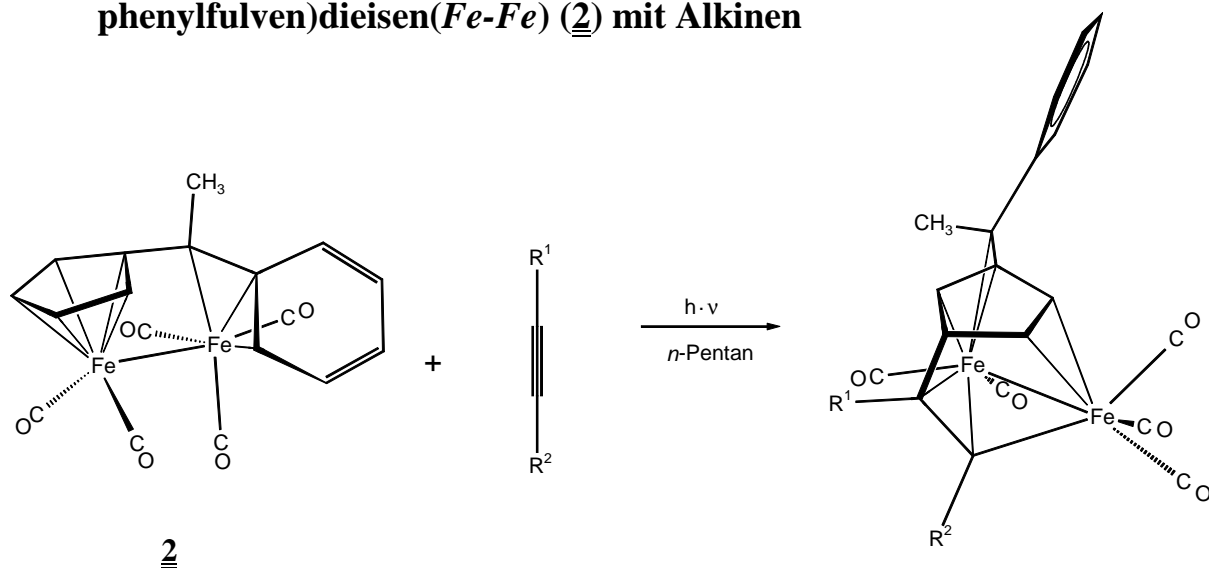


2.2.5. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(*Fe-Fe*) (1) mit Acetylendicarbonsäurediethylester (E)

Die photochemische Umsetzung von 1 mit Acetylendicarbonsäurediethylester (E) wird nach 30 Minuten beendet, da ab diesem Zeitpunkt ein Rückgang der IR-Banden der neu gebildeten Verbindung detektiert wird. Im Verlauf der Reaktion verfärbt sich die Lösung nach orangerot. Die chromatographische Aufarbeitung an Aluminiumoxid/*n*-Pentan liefert Komplex 10 als orangeroten Feststoff.



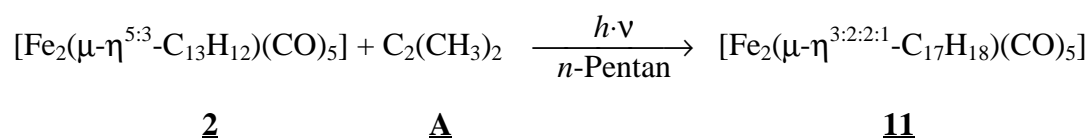
2.3. Photochemische Umsetzungen von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (2) mit Alkinen



Alkin	R ¹	R ²	Produkt
<u>A</u>	CH ₃	CH ₃	<u>11</u>
<u>B</u>	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	<u>12</u>
<u>C</u>	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	<u>13</u>
<u>D</u>	COOCH ₃	COOCH ₃	<u>14</u>
<u>E</u>	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	<u>15</u>

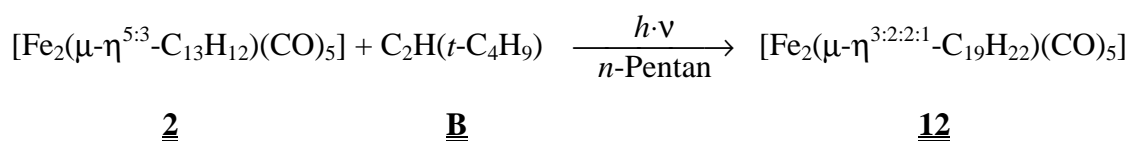
2.3.1. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (2) mit 2-Butin (A)

Um Reste der Hexacarbonylverbindung 3 in Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -methylphenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (2) zu überführen, wird die Reaktionslösung zu Beginn für 7 Minuten bei 243 K bestrahlt. Das Alkin A wird im Anschluß daran zugegeben und die IR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt bereits nach 10 Minuten weiterer Bestrahlung mit UV-Licht den vollständigen Verbrauch der Ausgangsverbindung an. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes kann die orangebraune Verbindung 11 isoliert werden.



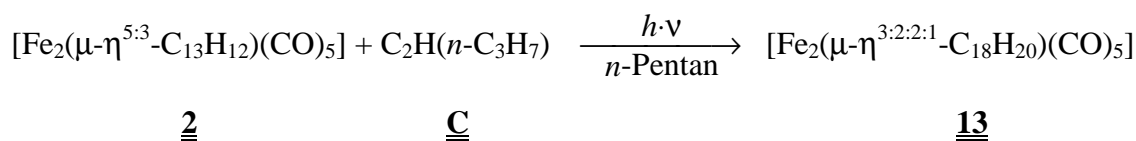
2.3.2. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)-dieisen(*Fe-Fe*) (2) mit 3,3-Dimethyl-1-butin (B)

Auch die Photoreaktion von 2 mit *tert*-Butylacetylen (B) verläuft schneller als die entsprechende Umsetzung von Komplex 1. Sie wird bereits nach 20 Minuten beendet, nachdem ein Rückgang der Intensitäten der IR-Produktbanden zu verzeichnen ist. Bei der Reaktionslösung ist eine Farbaufhellung von violett nach orange zu beobachten. Die säulenchromatographische Aufarbeitung liefert die orangebraune Verbindung 12.



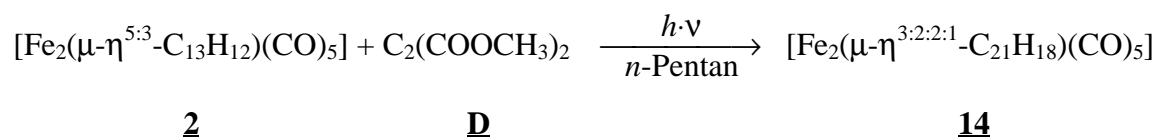
2.3.3. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)-dieisen(*Fe-Fe*) (2) mit 1-Pentin (C)

Nach 10 Minuten wird die photochemische Umsetzung von 2 mit 1-Pentin (C) beendet, da zu diesem Zeitpunkt bereits Zersetzung der neu synthetisierten Verbindung zu beobachten ist. Nachdem auch die säulenchromatographische Aufarbeitung lediglich zu starker Zersetzung führt und kein reines Produkt isoliert werden kann, wird in einem weiteren Bestrahlungsversuch die Reaktionslösung direkt eingengt und zur Kristallisation bei 243 K angesetzt. Hierbei werden dunkelbraune Kristalle von Verbindung 13 erhalten.



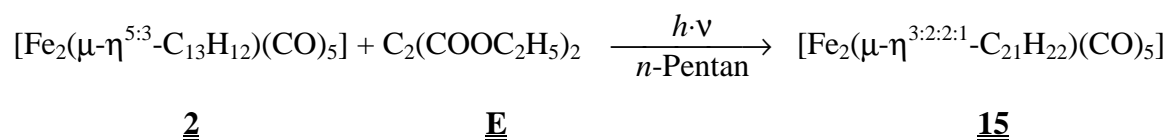
2.3.4. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)-dieisen(*Fe-Fe*) (2) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (D)

40 Minuten beträgt die Dauer der Photoreaktion von 2 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (D). Hierbei ist eine Aufhellung der Reaktionslösung von violett nach orange zu verzeichnen. Die säulenchromatographische Aufarbeitung liefert die Verbindung 14 in Form eines orangeroten Feststoffes.



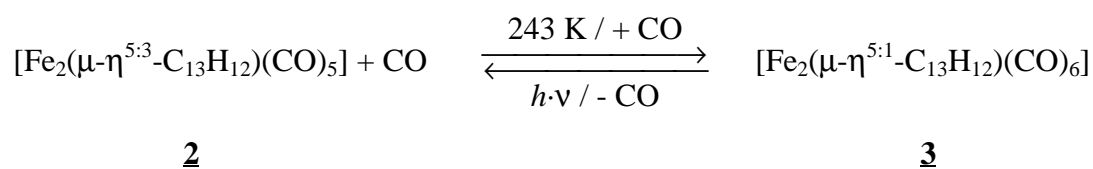
2.3.5. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl($\mu\text{-}\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)-dieisen(*Fe-Fe*) (2) mit Acetylendicarbonsäurediethylester (E)

Die photochemische Umsetzung von 2 mit Acetylendicarbonsäurediethylester (E) wird nach 40 Minuten beendet, nachdem die IR-spektroskopische Reaktionskontrolle den vollständigen Verbrauch der Ausgangsverbindung anzeigt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung kann die orangerote Verbindung 15 erhalten werden.

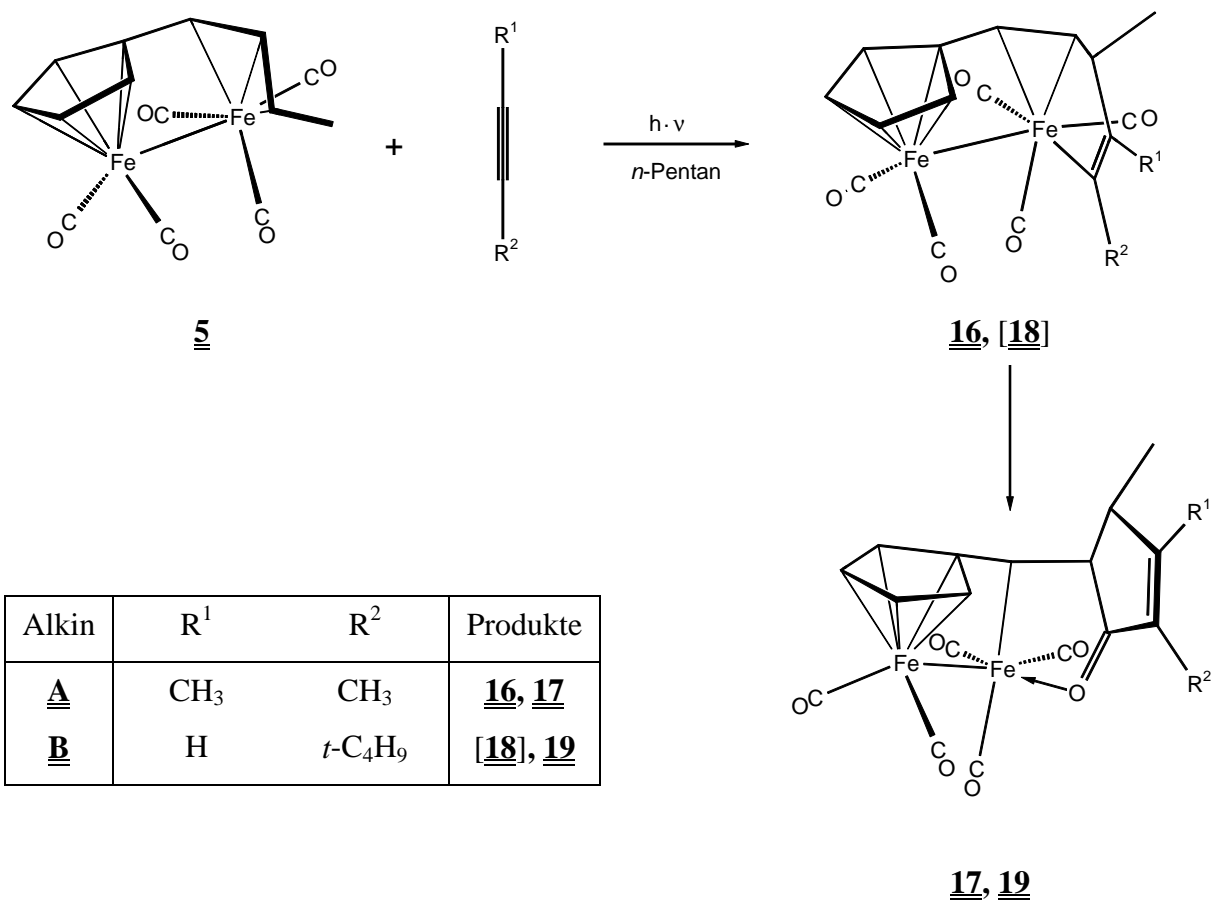


2.3.6. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl($\mu\text{-}\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)-dieisen(*Fe-Fe*) (2) mit Kohlenmonoxid

Um Reste der Verbindung 3 in die entsprechende Pentacarbonylverbindung 2 zu überführen wird die Reaktionslösung für 7 Minuten bei 243 K mit UV-Licht bestrahlt. Im Anschluß daran wird die Lösung ohne Fortführung der Bestrahlung mit Kohlenmonoxid durchperlt, wobei Komplex 2 innerhalb 12 Minuten quantitativ in 3 rückgewandelt wird. Dieser Prozeß kann mehrmals wiederholt werden.

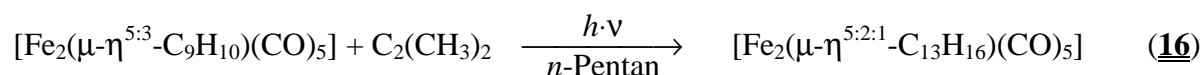


2.4. Photochemische Umsetzungen von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(*E*-prop-1-enyl)fulven]dieisen(*Fe-Fe*) (5) mit Alkinen



2.4.1. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(*E*-prop-1-enyl)fulven]dieisen(*Fe-Fe*) (5) mit 2-Butin (A)

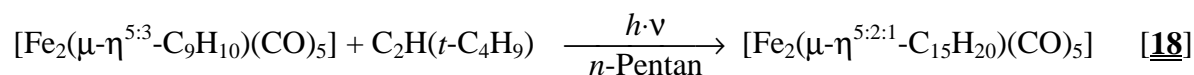
Bei der Photoreaktion von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(*E*-prop-1-enyl)fulven]dieisen(*Fe-Fe*) (5) mit 2-Butin (A) bei 243 K in *n*-Pentan können zwei Produkte isoliert werden. Im Verlauf der Bestrahlung ist eine Intensivierung der roten Färbung der Reaktionslösung zu verzeichnen, wobei nach etwa 85 Minuten die Intensität der neu gebildeten IR-Banden abnimmt und die Reaktion beendet wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Aufarbeitung an Aluminiumoxid/*n*-Pentan kann Verbindung 16 als Hauptprodukt isoliert werden, während 17 nur in geringen Mengen anfällt. 16 stellt hierbei ein Zwischenprodukt auf dem Wege der Bildung von Verbindung 17 dar, bei welcher ein Cyclopentenonsystem aus dem ehemaligen exocyclischen Enylsystem von 5, dem eingesetzten Alkin sowie einem Äquivalent Kohlenmonoxid generiert wird.



2.4.2. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl[$\mu\text{-}\eta^{5:3}$ -6(*E*-prop-1-enyl)-fulven]dieisen(*Fe-Fe*) (5) mit 3,3-Dimethyl-1-butin (B)

Auch bei der photochemischen Umsetzung von 5 mit 3,3-Dimethyl-1-butin (B) ist eine Intensivierung der roten Farbe der Reaktionslösung zu verzeichnen, jedoch kann hierbei lediglich ein Produkt isoliert werden. Hinweise auf das Entstehen einer analogen Verbindung zu 16 können ausschließlich bei der IR-spektroskopischen Reaktionskontrolle aufgrund des kurzzeitigen Auftretens entsprechender Bandenmuster gefunden werden.

Bereits nach 20 Minuten ist der Rückgang der neu entstandenen IR-Banden zu verzeichnen, daher wird die Reaktion beendet. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung und Kristallisation aus *n*-Heptan kann Verbindung 19 isoliert werden, von welcher eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte.



2.5. Liste der Verbindungen

- 1 Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*)
- 2 Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*)
- 3 Hexacarbonyl(μ - $\eta^{5:1}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*)
- 4 Tetracarbonyl(μ - $\eta^{5:5}$ -1,2-dicyclopentadiendiyl-1,2-dimethyl-1,2-diphenylethan)dieisen(*Fe-Fe*)
- 5 Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(*E*-prop-1-enyl)fulven]dieisen(*Fe-Fe*)
- 6 Pentacarbonyl[μ -3,4,3''- η :1,2,1',2'',3''- η -5(but-2''-en-2'',3''-diyl)-2-diphenylmethylencyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*)
- 7 Pentacarbonyl[μ -3,4,1''- η :1,2,1',1'',2''- η -5(3'',3''-dimethylbut-1''-en-1'',2''-diyl)-2-diphenylmethylencyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*)
- 8 Pentacarbonyl[μ -3,4,1''- η :1,2,1',1'',2''- η -5(pent-1''-en-1'',2''-diyl)-2-diphenylmethylencyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*)
- 9 Pentacarbonyl[μ -3,4,2''- η :1,2,1',1'',2''- η -5(1'',2''-dimethoxycarbonyleth-1''-en-1'',2''-diyl)-2-diphenylmethylencyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*)
- 10 Pentacarbonyl[μ -3,4,2''- η :1,2,1',1'',2''- η -5(1'',2''-diethoxycarbonyleth-1''-en-1'',2''-diyl)-2-diphenylmethylencyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*)
- 11 Pentacarbonyl[μ -3,4,3''- η :1,2,1',2'',3''- η -5(but-2''-en-2'',3''-diyl)-2(1'-phenylethyliden)cyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*)

- 12** Pentacarbonyl[μ -3,4,1''- η :1,2,1',1'',2''- η -5(3'',3''-dimethylbut-1''-en-1'',2''-diyl)-2-(1'-phenylethyliden)cyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*)
- 13** Pentacarbonyl[μ -3,4,1''- η :1,2,1',1'',2''- η -5(pent-1''-en-1'',2''-diyl)-2(1'-phenylethyliden)cyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*)
- 14** Pentacarbonyl[μ -3,4,2''- η :1,2,1',1'',2''- η -5(1'',2''-dimethoxycarbonyleth-1''-en-1''-yl)-2(1'-phenylethyliden)cyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*)
- 15** Pentacarbonyl[μ -3,4,2''- η :1,2,1',1'',2''- η -5(1'',2''-diethoxycarbonyleth-1''-en-1''-yl)-2(1'-phenylethyliden)cyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*)
- 16** Pentacarbonyl[μ -1,2,3,4,5- η :1',2',5'- η -cyclopentadienyl-1(3',4'-dimethylhexa-1',4'-dien-1',5'-diyl]dieisen(*Fe-Fe*)
- 17** Pentacarbonyl-1 κ^3 C,2 κ^2 C-[η^5 -cyclopentadiendiyl-(3',4',5'-trimethylcyclopent-3'-en-2'-on-1'-yl-1 κ O)methyl-1 κ^1 C]dieisen(*Fe-Fe*)
- 18** Pentacarbonyl[μ -1,2,3,4,5- η :1',2',5'- η -cyclopentadienyl-1(3',6',6'-trimethylhepta-1',4'-dien-1',5'-diyl]dieisen(*Fe-Fe*)
- 19** Pentacarbonyl-1 κ^3 C,2 κ^2 C-[η^5 -cyclopentadiendiyl-(3'-*tert*-butyl-5'-methylcyclopent-3'-en-2'-on-1'-yl-1 κ O)methyl-1 κ^1 C]dieisen(*Fe-Fe*)

3. Spektroskopische Untersuchungen

3.1. IR-Spektroskopie

Übergangsmetallcarbonylkomplexe weisen in ihrem IR-Spektrum im Bereich zwischen 2200 bis 1600 cm^{-1} intensive Absorptionsbanden auf ^[11]. Anhand von Lage, Anzahl und Intensität dieser Absorptionsbanden können Rückschlüsse auf Anzahl, Bindungsart und räumliche Anordnung der Carbonylliganden getroffen werden.

Hierbei kann als typischer Absorptionsbereich für terminale Carbonylliganden der Bereich zwischen 2150 und 1850 cm^{-1} festgelegt werden, wohingegen halbverbrückende CO-Liganden im Bereich zwischen 1850 und 1750 cm^{-1} und verbrückende CO-Liganden im Bereich zwischen 1800 und 1700 cm^{-1} absorbieren.

Die genaue Lage der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden hängt hierbei im Besonderen von der Stärke der M-CO-Rückbindung ab. In dem Maße wie die Rückbindung vom Metall zum Carbonylliganden zunimmt, wird die M-C-Bindung gestärkt und die C-O-Bindung geschwächt, so daß die IR-Absorption bei niedrigeren Wellenzahlen erfolgt. Gleichermaßen wird hierbei die M-C-Bindung verkürzt und die C-O-Bindung verlängert.

Mit folgenden Abkürzungen wird die Intensität der IR-Banden angegeben:

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter

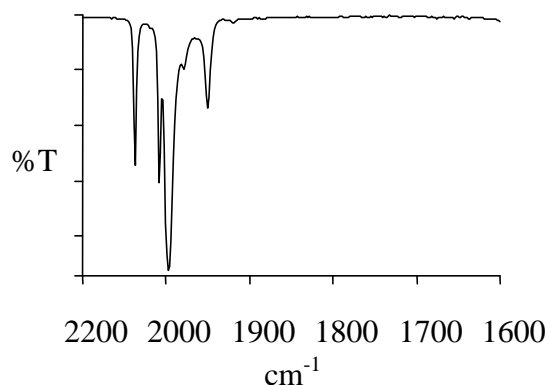
3.1.1. Der Hexacarbonyldieisenkomplex Hexacarbonyl(μ - $\eta^{5:1}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (**3**)

Komplex **3** besitzt in seinem IR-Spektrum fünf charakteristische Banden im Bereich für terminale Carbonylgruppen. Neben der stärksten Absorptionsbande bei 1996 cm^{-1} sind zwei intensive Banden bei 2074 sowie 2015 cm^{-1} zu verzeichnen, während die beiden Banden bei 1950 und 1978 cm^{-1} nur schwach bzw. sehr schwach ausgeprägt sind.

Das Spektrum stimmt bezüglich Frequenzlage

Abb. 3.1.1:

IR-Spektrum von **3**



und Bandenmuster gut mit Spektren von bekannten Hexacarbonyldieisenkomplexen überein, bei denen ein Dicarboxyleisenfragment η^5 - und ein Tetracarbonylisenfragment η^1 -koordiniert an einem Fulvenliganden vorliegt [56].

Tab. 3.1.1: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Frequenzen des Hexacarbonyldieisenkomplexes **3** (gemessen in *n*-Pentan).

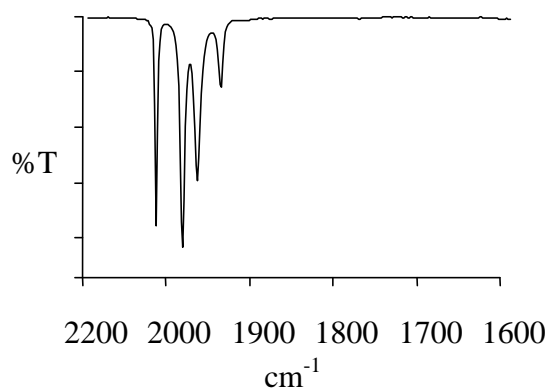
Komplex	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}]				
3	2074 (s)	2015 (s)	1996 (vs)	1978 (w)	1950 (m)

3.1.2. Pentacarbonyldieisenkomplexe

Die IR-Spektren der drei Ausgangsverbindungen **1**, **2** und **5** weisen große Übereinstimmungen in ihrem Bandenmuster auf. Bei allen können drei intensive Banden bei ca. 2040, 1988 und 1970 cm^{-1} detektiert werden, während die Absorptionsbande bei etwa 1940 cm^{-1} nur schwach ausfällt. Darüber hinaus besitzt **2** eine Schulter bei 1965 cm^{-1} , was auf eine Überlagerung zweier $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden hinweist. Diese liegen bei Verbindung **1** bzw. **5** zufällig entartet vor.

Die Komplexe **1** und **5** waren literaturbekannt und konnten somit bereits anhand ihrer IR-Spektren identifiziert werden [56,64].

Abb. 3.1.2:
IR-Spektrum von **1**



Die Komplexe **6**, **7** und **8** bzw. **11**, **12** und **13** entstehen bei der photochemischen Umsetzung von **1** bzw. **2** mit Alkinen. Sie besitzen annähernd identische IR-Spektren mit zwei intensiven Banden bei ca. 2040 und 1992 cm^{-1} . Die beiden Absorptionsbanden bei 1978 und 1970 cm^{-1} sind bei Verbindung **6** noch gut separiert zu beobachten, überlagern sich jedoch bei den übrigen Verbindungen zunehmend, wie an den Werten in Tabelle 3.1.2, 3.1.3 und 3.1.4 zu erkennen ist. Durchgängig schwach fällt die Absorptionsbande bei etwa 1940 cm^{-1} aus.

Für die IR-Spektren der Verbindungen **9**, **10**, **14** und **15** zeigt sich ein leicht differenziertes Bild.

Sämtliche $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden sind zu höheren Wellenzahlen hin verschoben und stärker ausgeprägt. Dies kann mit einer schwächeren Rückbindung des Metalls zum CO-Liganden erklärt werden. Die stark elektronenziehenden Alkoxy-carbonylgruppen verringern die Elektronendichte am Zentralmetall, was eine Stärkung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung der Carbonylliganden zur Folge hat.

Darüber hinaus sind im Bereich um 1720 cm^{-1} die zwei schwachen Absorptionsbanden der Alkoxy-carbonylgruppen zu beobachten.

Abb. 3.1.3:

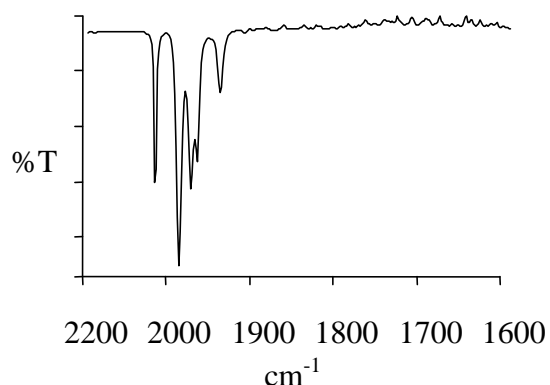
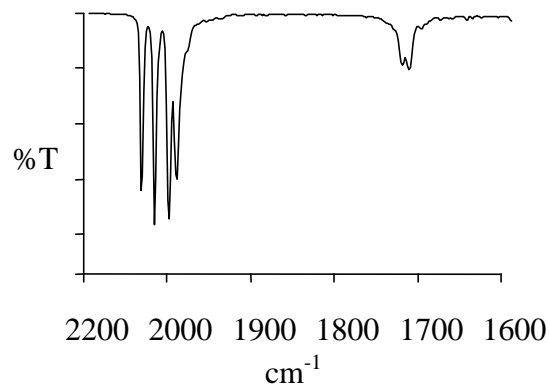
IR-Spektrum von **6**

Abb. 3.1.4:

IR-Spektrum von **9**

Tab. 3.1.2: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Frequenzen des Pentacarbonyldieisenkomplexes **1** sowie der Produkte **6** - **10** (gemessen in *n*-Pentan).

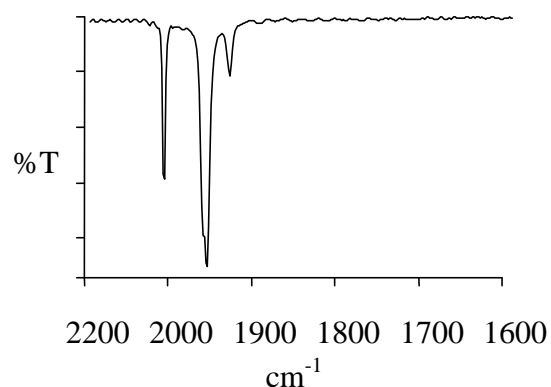
Komplex	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm ⁻¹]					
1	2038 (s)	1988 (vs)	1970 (s)	1942 (m)		
6	2040 (s)	1992 (vs)	1978 (s)	1970 (m)	1943 (w)	
7	2043 (s)	1992 (vs)	1980 (s)	1978 (sh)	1941 (w)	
8	2044 (s)	1994 (vs)	1979 (s)	1944 (w)		
9	2075 (s)	2044 (vs)	2011 (vs)	1996 (s)	1729 (w)	1721 (w)
10	2074 (s)	2043 (vs)	2010 (vs)	1995 (s)	1726 (w)	1716 (w)

Tab. 3.1.3: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Frequenzen des Pentacarbonyldieisenkomplexes **2** sowie der Produkte **11** - **15** (gemessen in *n*-Pentan).

Komplex	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm ⁻¹]					
2	2038 (s)	1988 (vs)	1968 (s)	1965 (sh)	1940 (w)	
11	2040 (s)	1990 (vs)	1975 (s)	1972 (sh)	1940 (w)	
12	2042 (s)	1992 (vs)	1976 (s)	1938 (w)		
13	2044 (s)	1993 (vs)	1976 (s)	1942 (w)		
14	2075 (s)	2042 (vs)	2007 (vs)	1995 (s)	1728 (w)	1722 (w)
15	2073 (s)	2040 (vs)	2007 (vs)	1994 (s)	1724 (w)	1716 (w)

Komplex **16** entsteht bei der Umsetzung von **5** mit 2-Butin unter photochemischen Bedingungen. Er weist ein anderes Bandenmuster im Vergleich zu den bislang vorgestellten Verbindungen auf, was auf eine abweichende Symmetrie der Ligandensphäre schließen läßt. Das IR-Spektrum von **16** zeigt drei Banden bei 2024, 1961 und 1934 cm⁻¹; die intensivste Bande läßt eine Schulter bei 1966 cm⁻¹ erkennen.

Abb. 3.1.5:
IR-Spektrum von **16**



Bei der Umsetzung von **5** mit 3,3-Dimethyl-1-butin kann lediglich kurzzeitig bei der IR-spektroskopischen Reaktionskontrolle ein Hinweis auf den zu **16** analogen Komplex gefunden werden.

Zu Anfang der Reaktionskontrolle sind drei IR-Absorptionsbanden bei 2020, 1960 sowie 1932 cm^{-1} zu verzeichnen, die mit drei Banden des Komplexes **16** übereinstimmen. Eine Isolierung und somit eindeutige Identifizierung des Komplexes konnte jedoch nicht bewerkstelligt werden.

Verbindung **17** kann als ein Folgeprodukt von **16** im Sinne einer *Pauson-Khand-Reaktion* aufgefaßt werden, da sie einen Cyclopentenring enthält. Im IR-Spektrum ist eine schwache Absorptionsbande bei 1610 cm^{-1} für die insertierte Carbonylfunktion zu verzeichnen. Die Komplexe **17** und **19** besitzen eine ähnliche IR-Bandenstruktur wie die Pentacarbonyl-eisenkomplexe **6** - **8** und **11** -**13**, woraus auf Tri- und Dicarbonyleisenfragmente in diesen Verbindungen geschlossen werden kann.

Abb. 3.1.6:

IR-Spektrum der Reaktionslösung

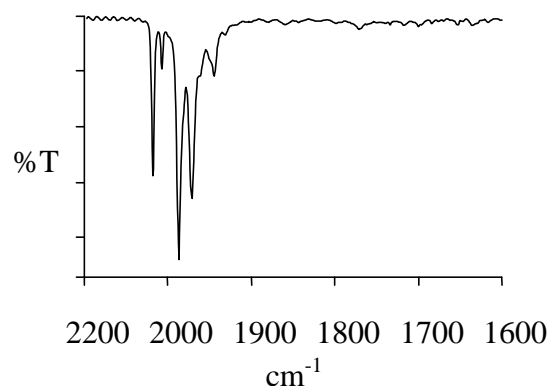
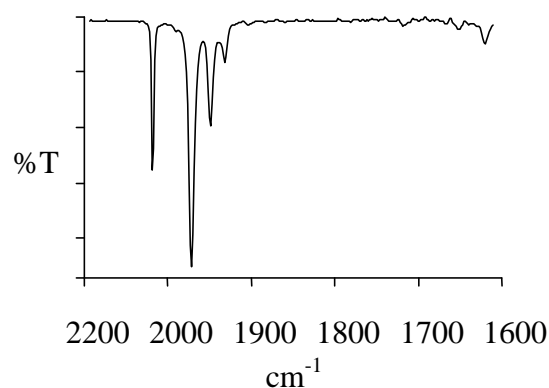


Abb. 3.1.7:

IR-Spektrum von **17**

Tab. 3.1.4: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Frequenzen des Pentacarbonyldieisenkomplexes **5** sowie der Produkte **16** - **19** (gemessen in *n*-Pentan).

Komplex	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm ⁻¹]				
5	2040 (s)	1988 (vs)	1972 (s)	1946 (m)	
16	2024 (vs)	1966 (sh)	1961 (vs)	1934 (w)	
17	2043 (s)	1974 (vs)	1950 (m)	1932 (w)	1610 (w)
18	2020		1960	1930	
19	2044 (s)	1974 (vs)	1951 (m)	1932 (w)	1630 (w)

3.1.2. Der Tetracarbonyldieisenkomplex Tetracarbonyl(μ - $\eta^{5:5}$ -1,2-dicyclopentadiendiyl-1,2-dimethyl-1,2-diphenylethan)dieisen(*Fe-Fe*) (**4**)

Verbindung **4** entsteht als Nebenprodukt bei der Synthese der Ausgangsverbindung **2**. Die IR-Absorptionsbanden bei 2042, 1998 und 1781 cm⁻¹ besitzen das gleiche Bandenmuster wie Tetracarbonyl-di(η^5 -cyclopentadienyl)dieisenkomplexe mit cisoider Anordnung der Cyclopentadienylliganden [104-112]. Zwei der vier Carbonylliganden sind terminal koordiniert und verursachen die Absorptionsbanden bei 1998 und 2042 cm⁻¹, während den beiden verbrückenden Carbonylgruppen die starke Absorptionsbande bei 1781 cm⁻¹ zugeordnet werden kann.

Tab. 3.1.5: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Frequenzen des Tetracarbonyldieisenkomplexes **4** (gemessen in *n*-Pentan).

Komplex	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm ⁻¹]		
4	2042 (s)	1998 (vs)	1781 (vs)

3.2. ^1H -NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektroskopie stellt ein bedeutendes Hilfsmittel bei der Konstitutionsaufklärung von Organometallverbindungen dar. Anhand der Analyse der chemischen Verschiebungen, Aufspaltungsmuster und Intensitäten der Signale ist oftmals eine zuverlässige Aussage über die Konstitution der untersuchten Verbindungen möglich. Die Zuordnung der Signale kann durch homonukleare Spin-Kopplungsexperimente sowie Spektrensimulationen erleichtert werden. Der Einsatz des Spektrensimulationsprogrammes *gNMR* ist darüber hinaus zur Bestimmung der Aktivierungsparameter temperaturabhängiger Molekülbewegungen erforderlich ^[113].

Die Spektren wurden bei einer Meßfrequenz von 400.13 MHz aufgenommen, wobei die chemischen Verschiebungen der Signale in ppm, relativ zu TMS angegeben werden, mit dem Lösungsmittel als internem Standard. Die Angabe der Kopplungen erfolgt in Hertz.

Die Daten der Spektren, die nicht explizit in diesem Kapitel besprochen werden, sind im Experimentellen Teil aufgelistet.

Für die Charakterisierung der Signalmultiplizitäten gelten folgende Abkürzungen:

s	= Singulett
d	= Dublett
t	= Triplett
q	= Quartett
m	= Multiplett
br	= verbreitertes Signal
dd	= Doppeldublett
dq	= Doppelquartett
ddd	= Doppeldoppeldublett
usw.	

3.2.1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Hexacarbonyl(μ - $\eta^{5:1}$ -6-methyl-6-phenylfulven)- dieisen(Fe-Fe) (**3**)

Im Protonenresonanzspektrum von **3** kann man acht klar voneinander separierte Signale erkennen. Hiervon repräsentieren drei mit komplizierter Struktur das Phenylsystem. Die beiden Protonen in *ortho*-Position treten bei 7.59 ppm, die beiden Protonen in *meta*-Position bei 7.30 ppm und das Proton in *para*-Position bei 7.15 ppm in Resonanz. Die Kopplungskonstanten konnten hierbei nur durch Spektrensimulation bestimmt werden und sind aus dem Kopplungskonstantendiagramm ersichtlich.

Die Protonen am Fünfring bilden ein 4-Spinsystem mit Signalen bei 5.24 ppm, 4.97 ppm, 4.21 ppm und 4.11 ppm. Aufgrund der Nähe zum Tetracarbonyleisenfragment sowie des fulvenartigen Charakters des Liganden sind die Signale der Protonen in α -Position zu kleineren ppm-Werten verschoben. Anhand des Kopplungsdiagramms kann diese Zuordnung weiter untermauert werden, da die Kopplung zwischen 1-H und 4-H mit 1.9 Hz aufgrund der größeren Entfernung deutlich kleiner ausfällt als die Kopplungen von etwa 2.8 Hz zwischen den anderen jeweils benachbarten Protonen. Darüber hinaus kann die Methylgruppe als scharfes Singulett bei 1.90 ppm detektiert werden.

Abb. 3.2.1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** in CD_2Cl_2 bei 298 K

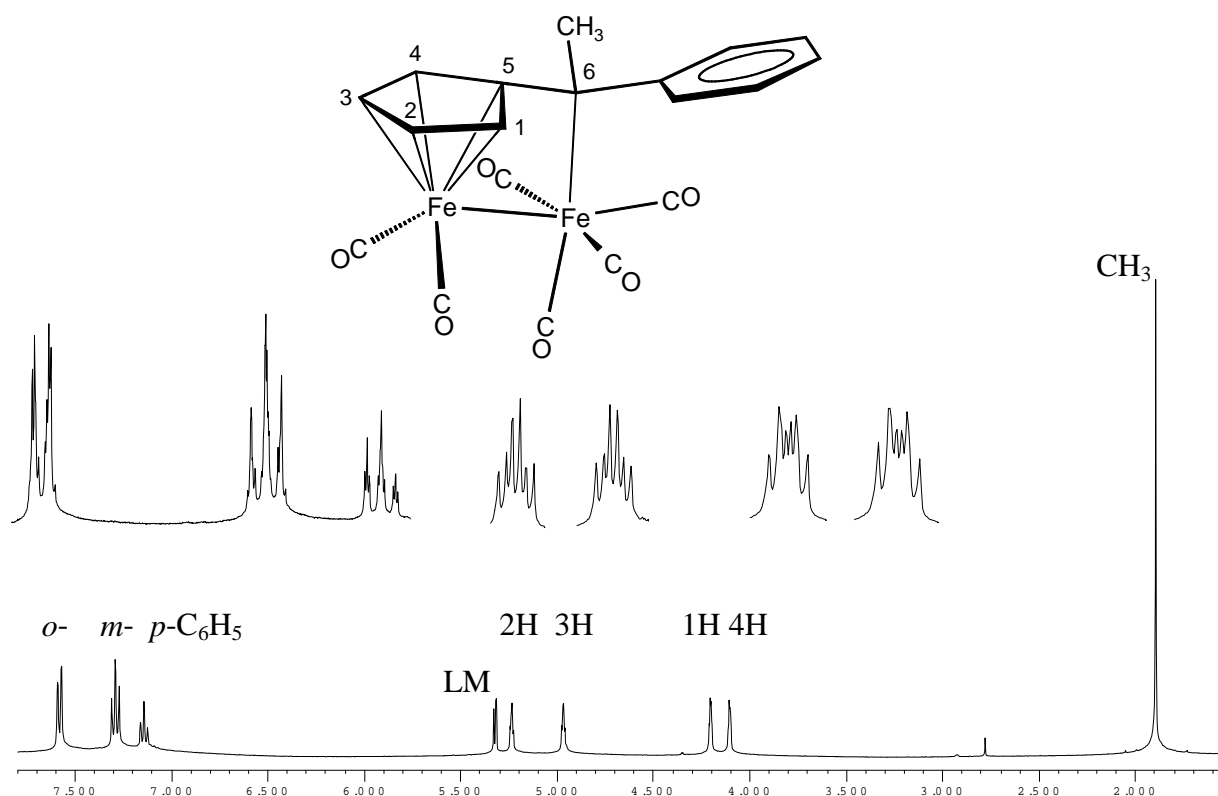
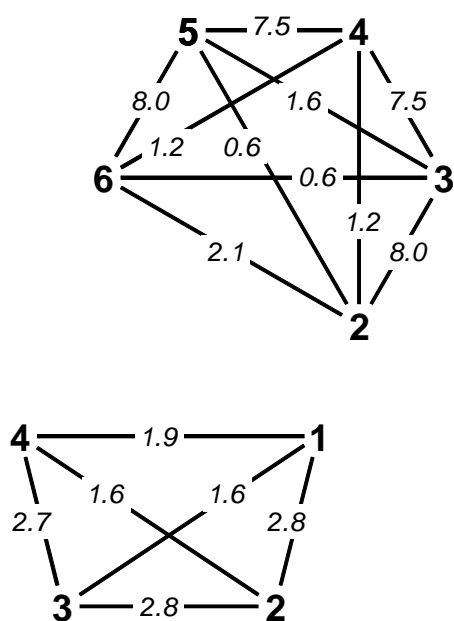


Abb. 3.2.2: Kopplungskonstantendiagramm
von **3**Tab. 3.2.1: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **3**

δ [ppm]	Form	Intensität	Zuordnung
7.59	d	2	<i>o</i> -C ₆ H ₅
7.30	t	2	<i>m</i> -C ₆ H ₅
7.15	t	1	<i>p</i> -C ₆ H ₅
5.24	ddd	1	2-H
4.97	ddd	1	3-H
4.21	ddd	1	1-H
4.11	ddd	1	4-H
1.90	s	3	6-CH ₃

3.2.2. ^1H -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)- dieisen(Fe-Fe) (2)

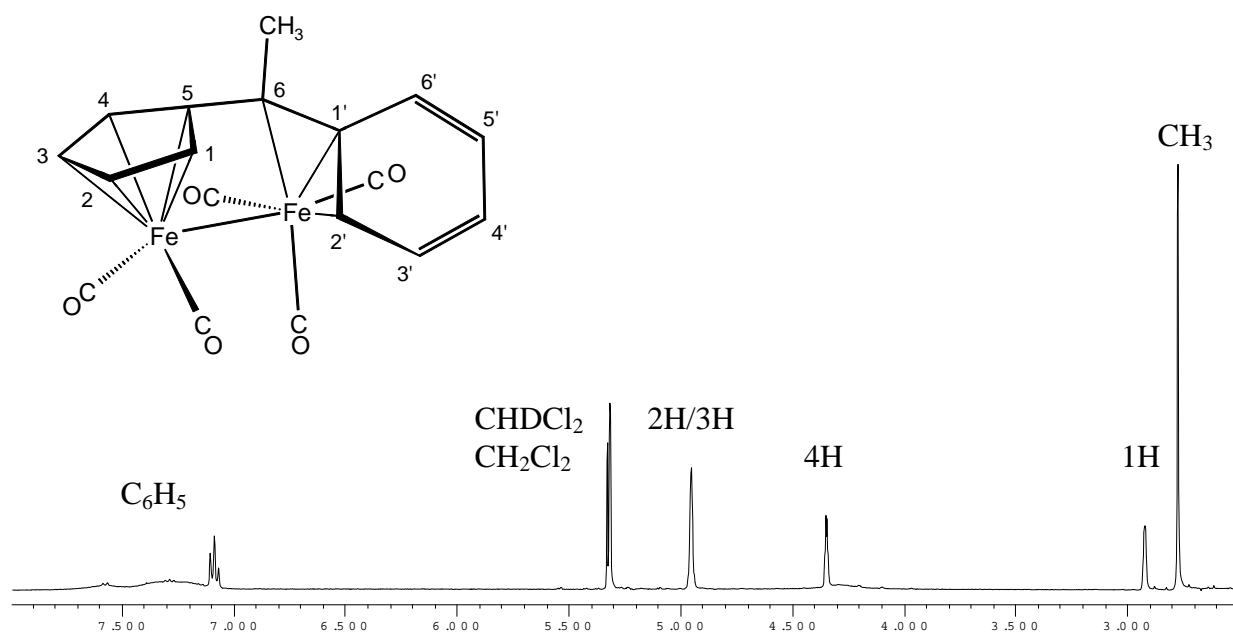
Die beiden Eisenatome in Komplex 2 besitzen im Vergleich zu Komplex 3 in ihrer Koordinationssphäre lediglich fünf statt sechs Carbonylliganden. Aus diesem Grund bezieht das Tricarbonylisenfragment in 2 zur elektronischen Stabilisierung eine der Doppelbindungen des aromatischen Systems am Phenylsubstituenten in die Koordination mit ein, woraus eine $\eta^{5:3}$ -Koordination des organischen Liganden resultiert.

Ein im ersten Moment überraschendes Ergebnis erhält man bei der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung von Komplex 2 bei Raumtemperatur in CD_2Cl_2 . Zwar sind die Signale der vier Protonen des Cyclopentadienylsystems und der Methylgruppe deutlich zu erkennen, für das Phenylsystem kann jedoch nur ein Signal mit Tripletstruktur im erwarteten Bereich detektiert werden.

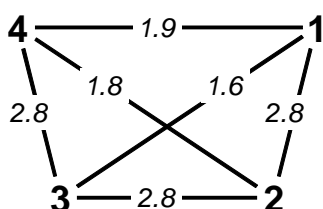
Die vier Protonen der Cyclopentadienyleinheit bilden ein 4-Spinsystem, bei welchem sich die Signale der beiden Protonen in β -Position am Cyclopentadienylsystem bei 4.96 ppm überlagern. Die beiden Protonen in α -Position treten mit 2.93 ppm und 4.36 ppm in Resonanz, wobei der starke Hochfeldshift des einen auf die räumliche Nähe zum Tricarbonylisenfragment zurückgeführt werden kann. Darüber hinaus wird die Methylgruppe durch ein scharfes Singulett bei 2.78 ppm repräsentiert.

Für das Phenylsystem liefern neben dem Triplet des Protons in *para*-Position bei 7.09 ppm, die Protonen in *ortho*- und *meta*-Position lediglich austauschverbreiterte Resonanzen bei 7.60, 7.25 und 4.30 ppm. Dies weist auf ein dynamisches Verhalten des Phenylrings in 2 hin, wobei die Aktivierungsparameter mit Hilfe der d-NMR-Spektroskopie ermittelt werden können.

Bei einer Meßtemperatur von 243 K kann für jedes Proton des Phenylsubstituenten ein separiertes Signal erhalten werden. Die beiden *meta*-Protonen treten bei 7.39 ppm und 7.13 ppm in Resonanz, während die beiden *ortho*-Protonen bei 7.56 ppm bzw. 4.14 ppm Signale mit Dublettstruktur bilden. Hierbei kann der starke Hochfeldshift eines der *ortho*-Protonen durch die Koordination des Tricarbonylisenfragmentes an den Phenylsubstituenten erklärt werden.

Abb. 3.2.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** in CD_2Cl_2 bei 298 K

Tab. 3.2.4: Kopplungskonstantendiagramm

von **2** bei 303 KAbb.3.2.2: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **2** bei 303 K

δ [ppm]	Form	Intensität	Zuordnung
7.60	40^{a}	1	<i>o</i> - C_6H_5
7.25	120^{a}	2	<i>m,m'</i> - C_6H_5
7.09	t	1	<i>p</i> - C_6H_5
4.96	ddd	1	3-H
4.95	ddd	1	2-H
4.30	60^{a}	1	<i>o'</i> - C_6H_5
4.36	ddd	1	4-H
2.93	ddd	1	1-H
2.79	s	3	6- CH_3

^{a)} Ungefähre Halbwertsbreite

Bei Erhöhung der Meßtemperatur beginnen die Signale der Phenylprotonen sich zu verbreitern, wobei bei ca. 293 K der Koaleszenzpunkt der *meta*-Protonen erreicht wird. Bei weiterer Erhöhung der Meßtemperatur wird die Tripletstruktur des ausgemittelten Signals der *meta*-Protonen sichtbar. Für die *ortho*-Protonen am Phenylsubstituenten hebt sich bei diesen Temperaturen noch kein ausgemitteltes Signal aus dem Grundrauschen heraus. Weitere Temperaturerhöhungen haben die Zersetzung von **2** zur Folge und vereiteln die Aufnahme des Hochtemperaturgrenzspektrums.

Die Dynamik im Komplex 2 ist in Abb. 3.2.6 verdeutlicht. Der Fulvenligand liegt im Grundzustand $\eta^{5:3}$ -koordiniert vor. Eine Rotation des Phenylsubstituenten kann nur im Übergangszustand nach einem Wechsel in die $\eta^{5:1}$ -Koordination erfolgen. Dabei können jeweils die *ortho*- bzw. die *meta*-Protonen ihre Plätze tauschen und werden somit im Zeitmittel scheinbar magnetisch äquivalent.

Die Geschwindigkeitskonstanten k für diesen Prozeß bei den gewählten Meßtemperaturen wurden durch vollständige Linienformanalyse bestimmt. Aus den Geschwindigkeitskonstanten kann durch Auftragen von $\ln k$ gegen $1/T$, anhand der Steigung der Ausgleichsgeraden ($-E_A/R$), für die Aktivierungsenergie ein Wert von $E_A = 51.3 \text{ kJ/Mol}$ errechnet werden. Als mathematische Grundlage diente dabei die Arrhenius-Gleichung ^[114,115].

$$k = k_0 e^{-(E_A/RT)}$$

$$T = \text{Temperatur in K}; \quad k_0 = \text{Frequenzfaktor}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$$

$$R = \text{allgemeine Gaskonstante} = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Abb. 3.2.5: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von 2 im Bereich von 243 K bis 343 K

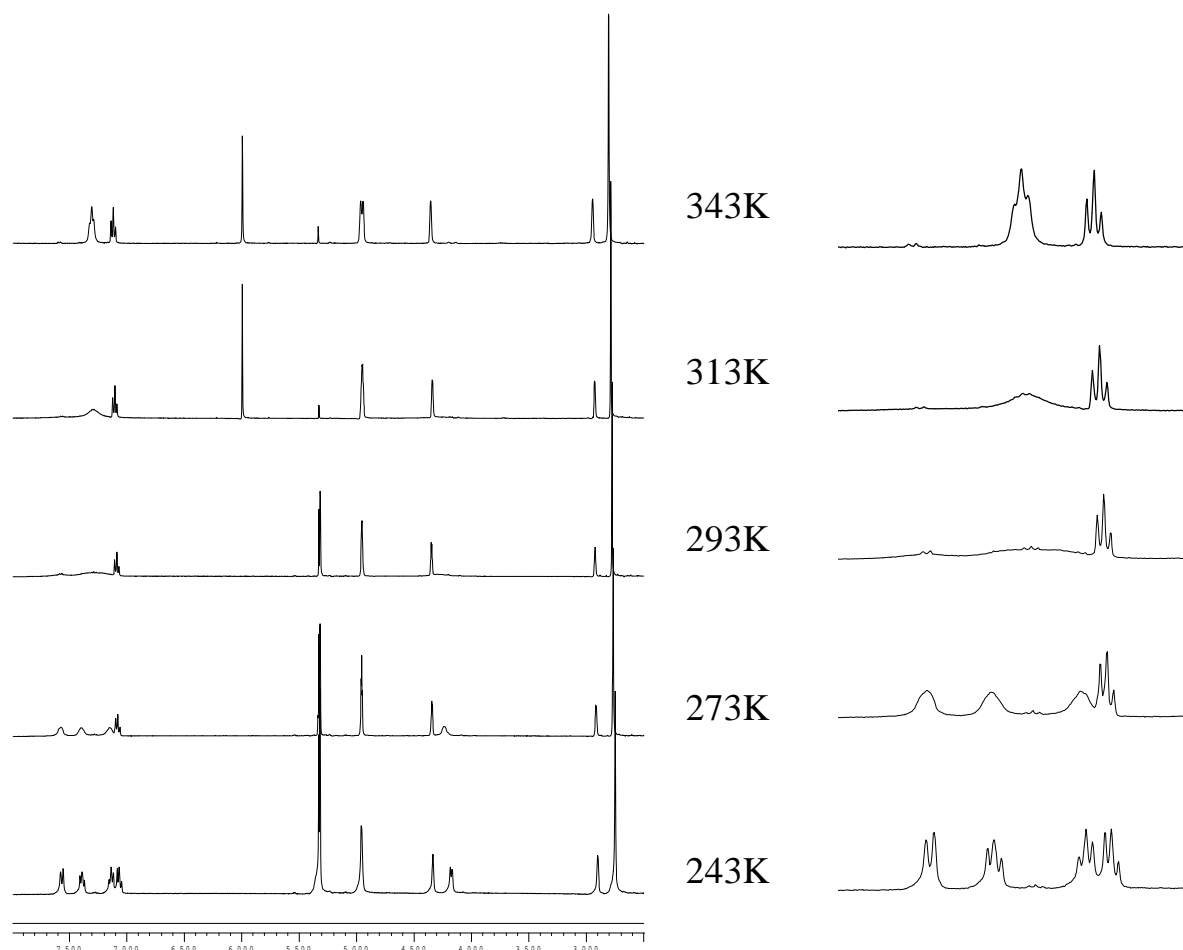
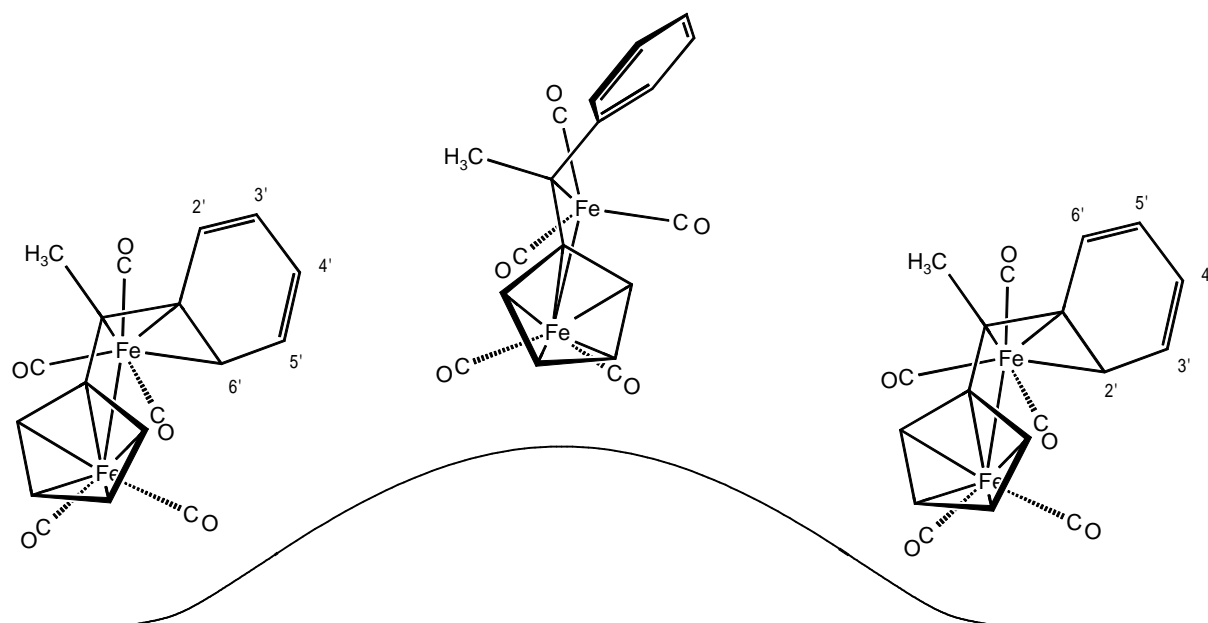
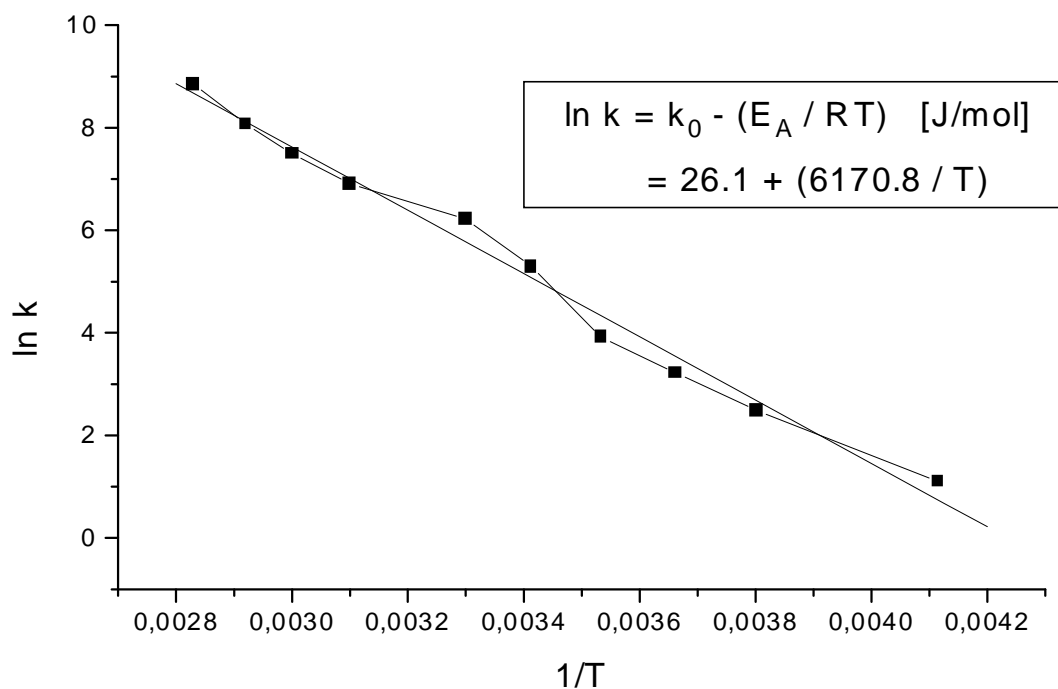


Abb. 3.2.6: Dynamik in der Molekülstruktur von 2Tab. 3.2.3: Daten von 2 zur Berechnung der Arrheniusschen Aktivierungsenergie E_A

T [K]	$1/T$ [K^{-1}]	k [s^{-1}]	$\ln k$	E_A [kJ/mol]
243	0.00412	3	1.0986	51.3
263	0.00380	12	2.4849	
273	0.00366	25	3.2189	
283	0.00353	50	3.912	
293	0.00341	200	5.2983	
303	0.00330	500	6.2146	
323	0.00310	1000	6.9078	
333	0.00300	1800	7.4955	
343	0.00292	3200	8.0709	
353	0.00283	7000	8.8537	

Abb. 3.2.7: Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A von 2

Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_T^\ddagger lässt sich mit Hilfe der Eyring-Gleichung berechnen.

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_T^\ddagger}{RT}}$$

$$\Delta G_T^\ddagger = 19.14 (10.32 + \log T/k) \quad [\text{J/mol}]$$

k_B = Boltzmann-Faktor = $1.3805 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

κ = Transmissionskoeffizient (i. a. = 1)

h = Plancksches Wirkungsquantum = $6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

R = allgemeine Gaskonstante = $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = Temperatur

k = Geschwindigkeitskonstante bei der Temperatur T

Unter Verwendung der Gibbs-Helmholz-Gleichung kann durch Auftragen von ΔG_T^\ddagger gegen T die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger sowie die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger ermittelt werden.

$$\Delta G_T^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

Tab. 3.2.4: Daten von **2** zur Berechnung von ΔG_T^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger

T [K]	k [s ⁻¹]	ΔG_T^\ddagger [kJ/mol]	ΔH^\ddagger [kJ/mol]	ΔS^\ddagger [J/mol]
243	3	56.9	49.2	-34.8
263	12	58.7		
273	25	59.3		
283	50	60.0		
293	200	58.8		
303	500	58.6		
323	1000	60.8		
333	1800	61.1		
343	3200	61.4		
353	7000	61.0		

Größenordnung der Fehler:

E_A : ± 0.2 kJ/mol

ΔG_T^\ddagger : ± 0.7 kJ/mol

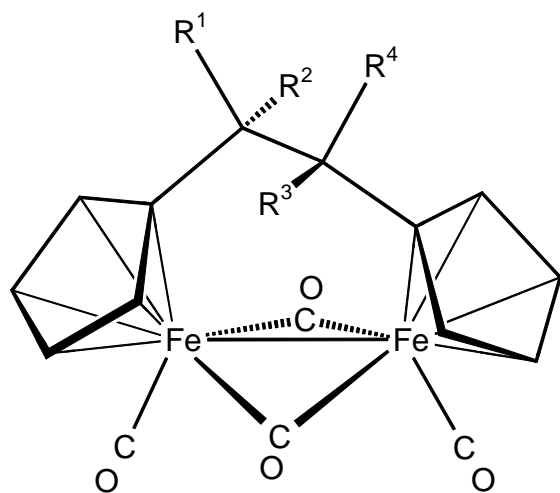
ΔH^\ddagger : ± 2.0 kJ/mol

ΔS^\ddagger : ± 6.7 J/mol

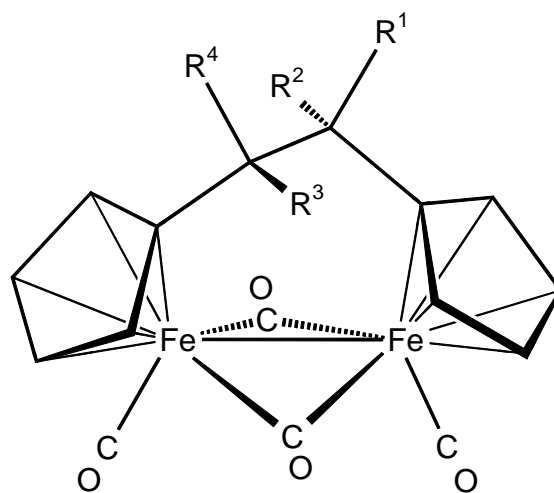
3.2.3. ¹H-NMR-Spektrum von Tetracarbonyl(μ - $\eta^{5:5}$ -1,2-dicyclopentadienyl-1,2-dimethyl-1,2-diphenylethan)dieisen(*Fe-Fe*) (**4**)

Bei der Synthese der Ausgangsverbindung **2** entsteht in geringen Ausbeuten auch der Tetracarbonylkomplex **4**, in welchem die beiden Metallzentren durch zwei in 6-Position dimerisierte Fulveneinheiten verbrückt werden. Analoge Komplexe mit zwei direkt oder durch Ketten verknüpfte Cyclopentadienylreste sind bekannt und konnten bereits kristallstrukturanalytisch untersucht werden ^[107-109,116,117].

Prinzipiell können bei der Kopf-Kopf-Dimerisierung von Methylphenylfulven vier Isomere mit *RS*-, *SR*-, *SS*- und *RR*-Konfiguration gebildet werden. Aufgrund der sterischen Gegebenheiten im Komplex sind die neu geknüpfte CC-Bindung und die Eisen-Eisen-Bindung gegeneinander geneigt. Wird die Eisen-Eisen-Bindung als Achse einer Helix angenommen, so kann nach IUPAC die Stereochemie gemäß der Neigung der CC-Bindung entsprechend einer links- (Δ) bzw. rechtsgängigen (Λ) Helix festgelegt werden ^[119-121].

 Δ -Form

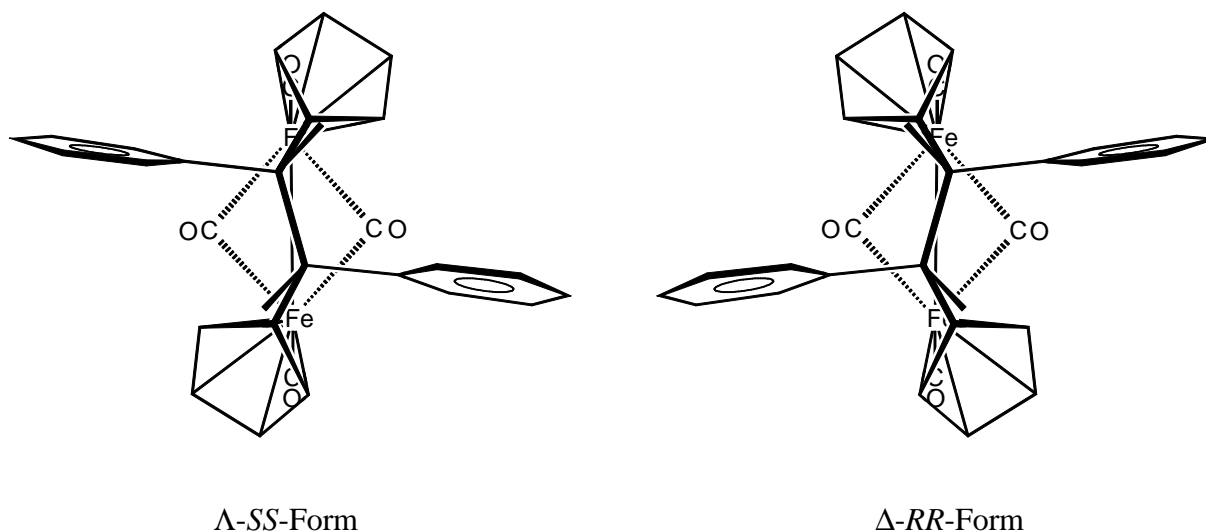
	<i>SS</i>	<i>RR</i>	<i>RS</i>	<i>SR</i>
R ¹	Ph	Me	Me	Ph
R ²	Me	Ph	Ph	Me
R ³	Me	Ph	Me	Ph
R ⁴	Ph	Me	Ph	Me

 Λ -Form

	<i>SS</i>	<i>RR</i>	<i>RS</i>	<i>SR</i>
R ¹	Me	Ph	Me	Ph
R ²	Ph	Me	Ph	Me
R ³	Ph	Me	Me	Ph
R ⁴	Me	Ph	Ph	Me

In den Isomeren mit *RS*- bzw. *SR*- Konfiguration besitzen die Methyl- und Phenylsubstituenten eine unterschiedliche magnetische Umgebung. Im Gegensatz dazu sind die Substituenten der Isomere in *RR*- bzw. *SS*-Konfiguration magnetisch äquivalent was idealisierte C_2 -Symmetrie des Moleküls zur Folge hat. Da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** lediglich eine Verbindung nachgewiesen werden kann und hierbei auch nur der halbe Signalsatz beobachtet wird, muß der Brückenligand in Komplex **4** ausschließlich in *RR*- bzw. *SS*-Konfiguration vorliegen.

Von den möglichen vier Isomeren sollten die beiden Enantiomere mit $R^1 = R^4 = \text{Methyl}$ und $R^2 = R^3 = \text{Phenyl}$ aufgrund sterischer Aspekte bevorzugt werden, was einer Δ -*RR*- bzw. Λ -*SS*-Konfiguration in **4** entspricht. Nur bei diesen ist der ausgeprägte Hochfeldshift der *ortho*-Protonen zu erklären, da sich diese in räumlicher Nähe zu den verbrückenden Carbonylgruppen befinden. Eine übereinstimmende Molekülstruktur, mit den sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten in R^1 - und R^4 -Position, konnte auch bei der analogen Verbindung mit zwei Dimethylaminosubstituenten an der Ethenylbrücke anhand einer Kristallstrukturanalyse nachgewiesen werden ^[108].



Die vier Protonen der äquivalenten Fünfringeinheiten treten im ^1H -NMR-Spektrum bei 5.59 ppm, 5.04 ppm, 4.97 ppm und 4.84 ppm in Resonanz. Durch den Ringstromeffekt der Phenylsubstituenten werden die beiden Protonen in 5'- und 4'-Position entschirmt. Die Methylgruppe wird durch ein scharfes Singulett bei 1.81 ppm repräsentiert.

Wiederum kann für die Signale der Phenylprotonen eine Temperaturabhängigkeit festgestellt werden, welche durch die sterische Behinderung der beiden Phenylgruppen durch das restliche Ligandensystem zu erklären ist. Die Aktivierungsenergie für die gehinderte Phenylrotation beträgt $E_A = 54.7$ kJ/mol und wurde durch vollständige Linienformanalyse ermittelt.

Bei 203 K sind für die Protonen des Phenylsystems vier separierte Signale detektierbar, wobei sich bei 7.10 ppm das Triplett des *para*-Protons mit dem Signal eines der *meta*-Protonen überlagert. Darüber hinaus bewirkt der Anisotropieeffekt der verbrückenden Carbonylliganden eine zusätzliche Abschirmung der ihnen zugewandten Protonen in *ortho*- bzw. *meta*-Position der Phenylsubstituenten, so daß diese bei 5.99 ppm bzw. 6.83 ppm in Resonanz treten. Das Signal bei 7.30 ppm kann den übrigen *ortho*-Protonen zugeordnet werden.

Erhöht man die Meßtemperatur so beginnen die *ortho*- bzw. *meta*-Protonen ihre Position auszutauschen, die Signale verbreitern sich zunehmend. Deutlich sind bei dieser Verbindung für beide austauschende Protonengruppen bereits bei 343 K neue Signale mit Dublett bzw. Triplettstruktur zu beobachten, was dem Hochtemperaturgrenzspektrum entspricht.

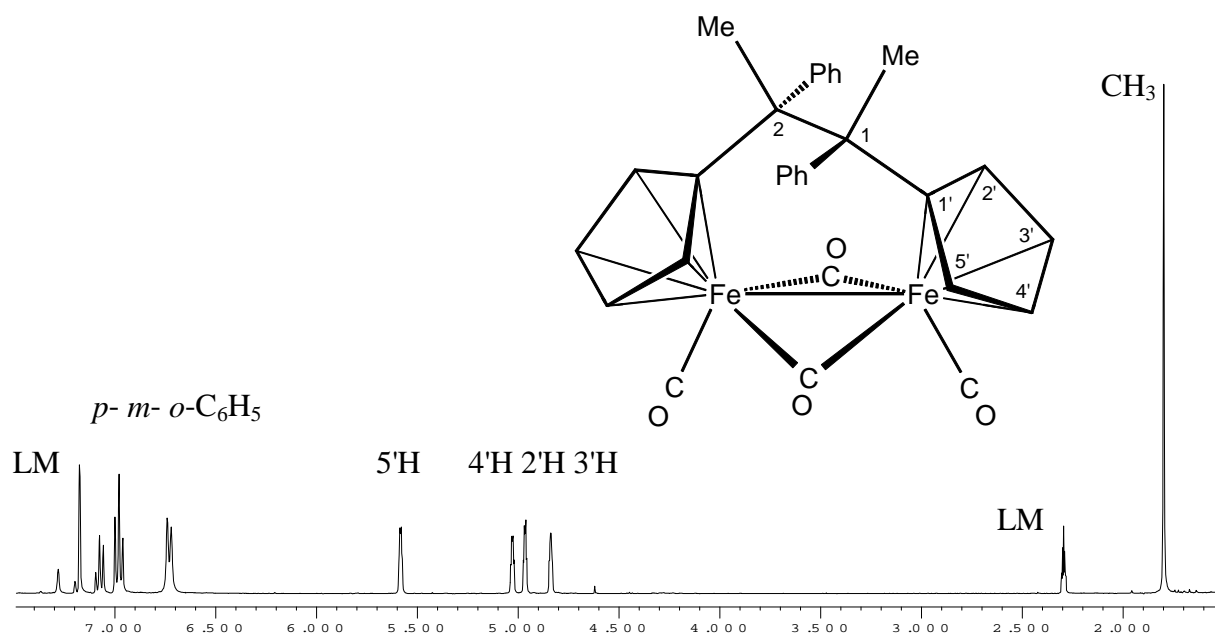
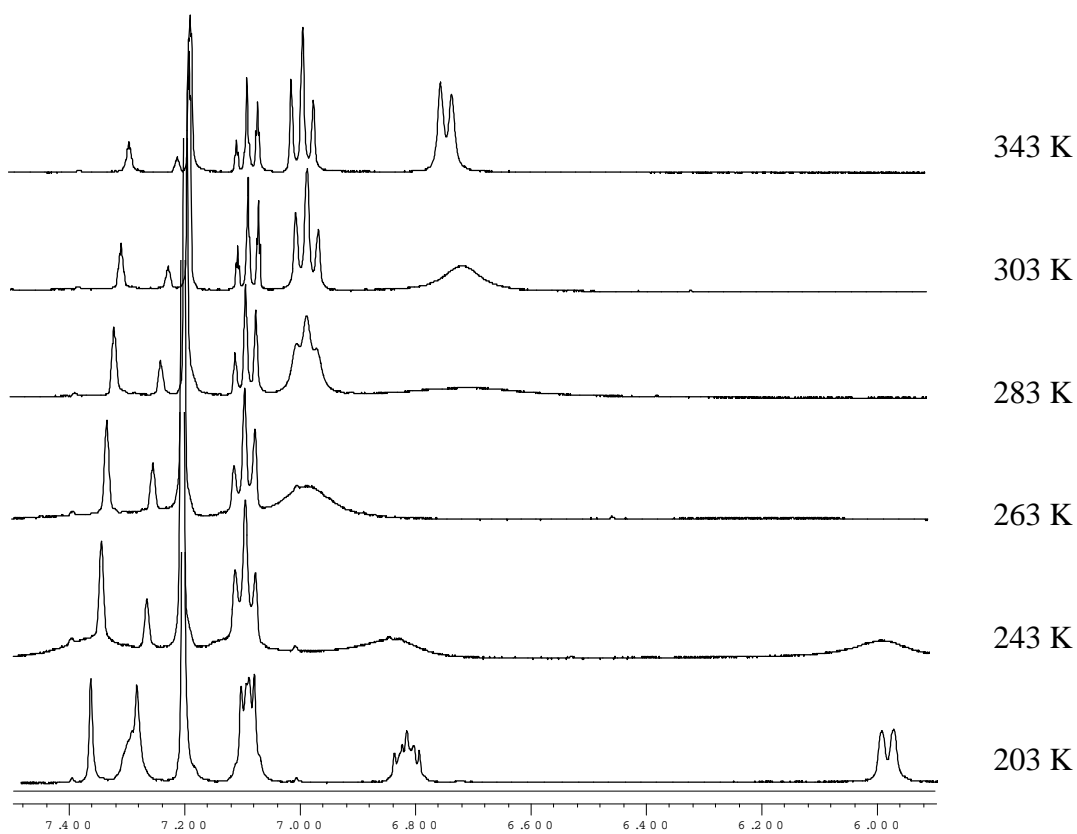
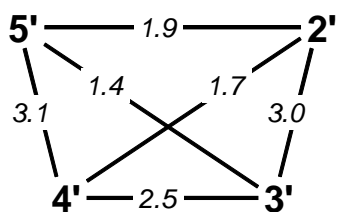
Abb. 3.2.8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** in $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ bei 343 KAbb. 3.2.9: Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4** in $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ im Bereich von 203 K bis 343 K zwischen 5.9 ppm und 7.5 ppm

Abb. 3.2.10: Kopplungskonstantendiagramm
von **4** bei 343 K

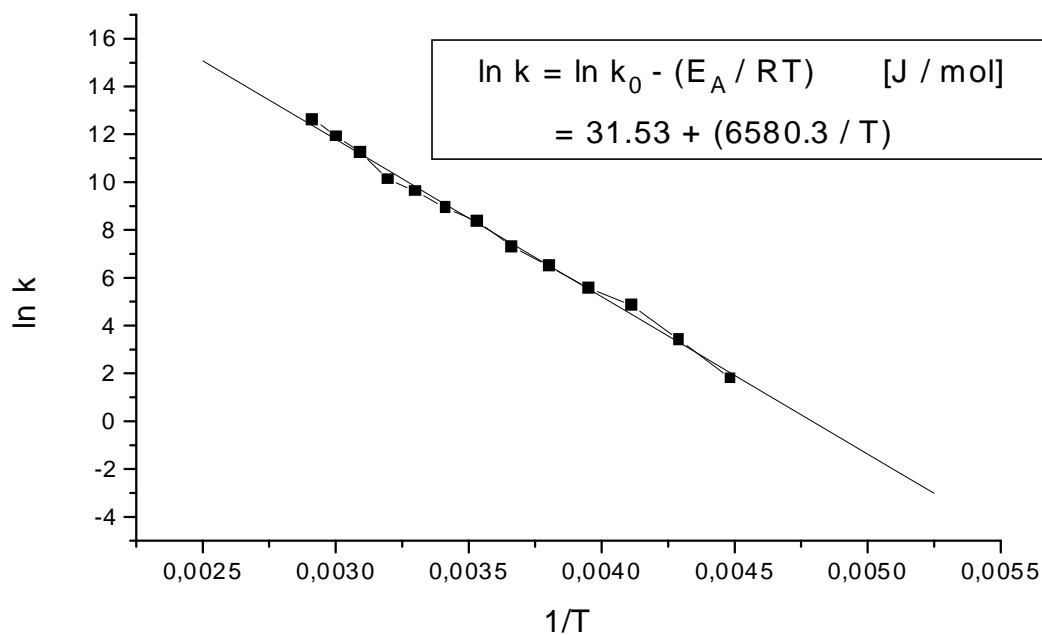


Tab. 3.2.5: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **4** bei 343 K

δ [ppm]	Form	Intensität	Zuordnung
7.08	t	1	$p\text{-C}_6\text{H}_5$
6.99	t	2	$m\text{-C}_6\text{H}_5$
6.74	d	2	$o\text{-C}_6\text{H}_5$
5.59	ddd	1	5'-H
5.04	ddd	1	4'-H
4.97	ddd	1	2'-H
4.84	ddd	1	3'-H
1.81	s	3	1- CH_3

Tab. 3.2.6: Daten von **4** zur Berechnung der Arrheniusschen Aktivierungsenergie E_A

T [K]	$1/T$ [K^{-1}]	k [s^{-1}]	$\ln k$	E_A [kJ/mol]
223	0,00448	6	1,79176	54.7
233	0,00429	30	3,4012	
243	0,00412	125	4,82831	
253	0,00395	260	5,56068	
263	0,0038	650	6,47697	
273	0,00366	1500	7,31322	
283	0,00353	4250	8,35467	
293	0,00341	7500	8,92266	
303	0,0033	15000	9,61581	
313	0,00319	25000	10,12663	
323	0,0031	75000	11,22524	
333	0,003	150000	11,91839	
343	0,00292	300000	12,61154	

Abb. 3.2.11: Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A von **4**Tab. 3.2.7: Daten von **4** zur Berechnung von ΔG_T^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger

T [K]	k [s^{-1}]	ΔG_T^\ddagger [kJ/mol]	ΔH^\ddagger [kJ/mol]	ΔS^\ddagger [J/mol]
223	6	50.7	52.6	10.2
233	30	50.0		
243	125	49.3		
253	260	49.9		
263	650	50.0		
273	1500	50.1		
283	4250	49.5		
293	7500	50.0		
303	15000	50.0		
313	25000	50.4		
323	75000	49.2		
333	150000	48.9		
343	300000	48.4		

Größenordnung der Fehler:

$$E_A \quad : \pm 0.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_T^\ddagger \quad : \pm 0.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\ddagger \quad : \pm 1.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger \quad : \pm 3.8 \text{ J/mol}$$

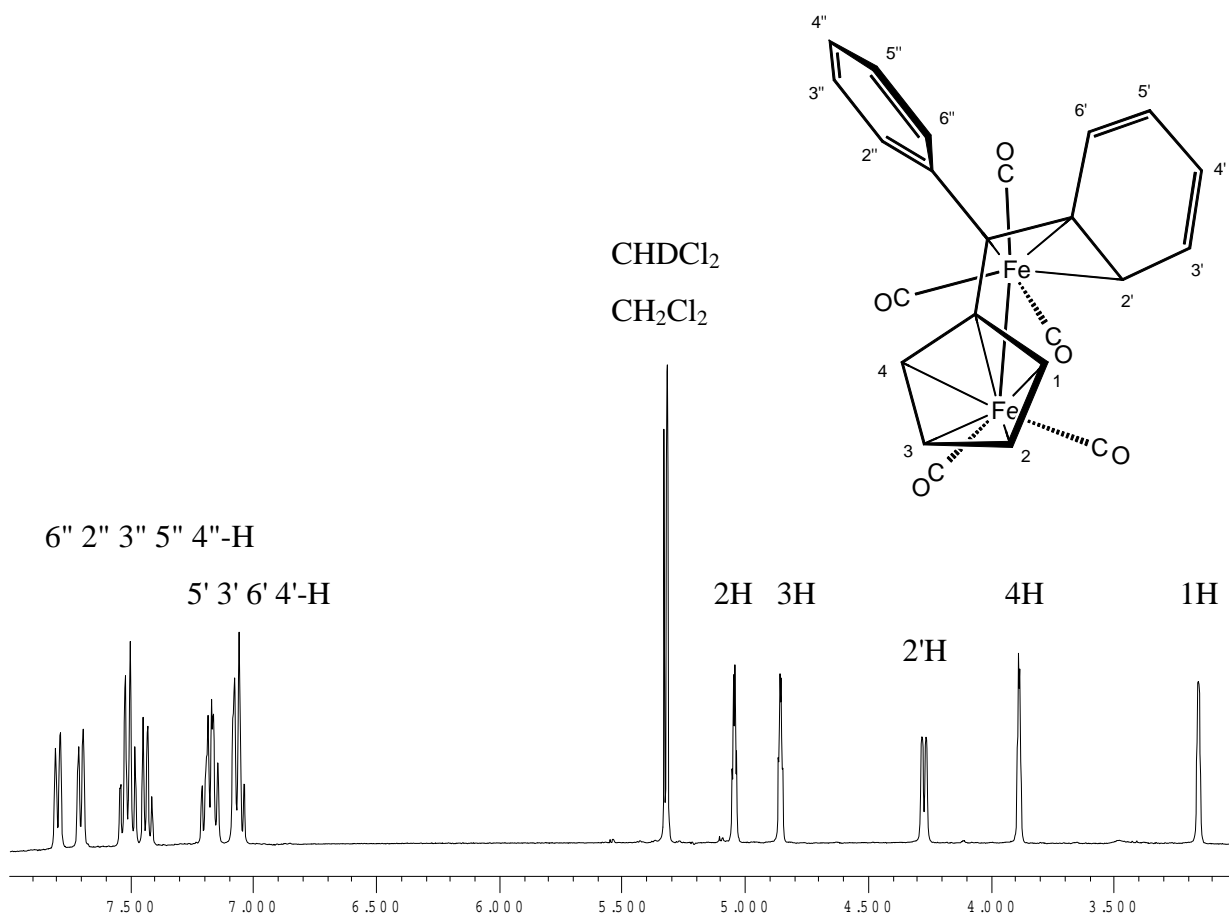
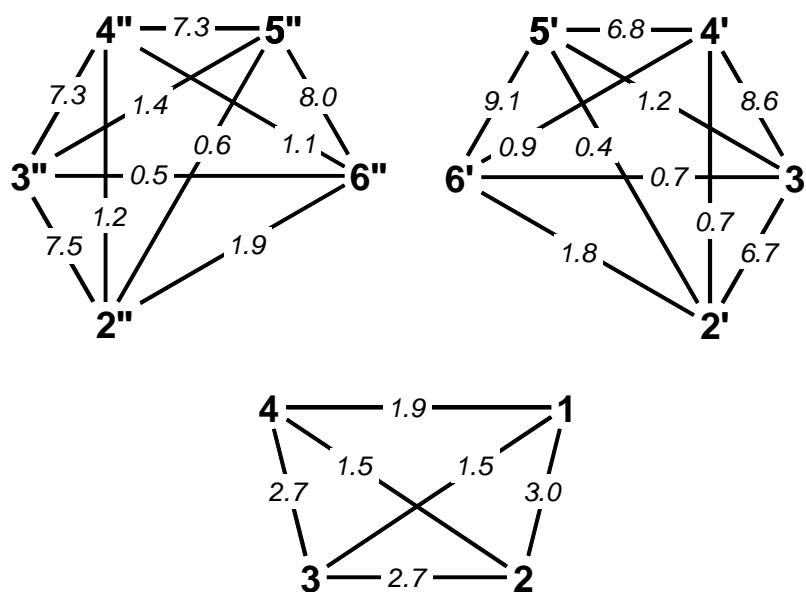
3.2.4. $^1\text{H-NMR-Spektrum von Pentacarbonyl}(\mu\text{-}\eta^{5:3}\text{-6,6-diphenylfulven)-\text{di Eisen}(Fe\text{-}Fe) (\underline{\mathbf{1}})$

Komplex 1 konnte bereits 1961 von *E. Weiss* und *W. Hübel* synthetisiert werden. Die Signalverbreiterungen im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von 1 wurden 1975 in einer nachfolgenden Veröffentlichung von *E. Weiss* und *U. Behrens*, auf paramagnetische Verunreinigungen zurückgeführt. 1986 schließlich wies *U. Behrens* auf ein mögliches fluktuierendes Verhalten des Komplexes in Lösung hin, genauere Erläuterungen hierzu sind bis dato jedoch nicht literaturbekannt ^[54,57,63].

Untersucht man Komplex 1 $^1\text{H-NMR-spektroskopisch}$, so erhält man ein ähnliches Bild wie zuvor bei Komplex 2 beschrieben. Bei tiefen Temperaturen kann man für die fünf Protonen am teilkomplexierten Phenylsubstituenten jeweils ein Signal detektieren, wobei das des Protons am koordinierten *ortho*-Kohlenstoff wiederum stark hochfeldverschoben bei 4.28 ppm erscheint. Die Signale der *meta*-Protonen sind nur wenig gegeneinander verschoben und täuschen ein Quartett vor. Das Dublett des *ortho*-Protons überlagert sich mit dem Triplet des Protons in *para*-Position.

Die Signale des zweiten, unkomplexierten Phenylsystems sind im Vergleich zum ersten tieffeldverschoben. Gleichmaßen wird hier auch jeweils ein Signal für jedes Proton erhalten, was darauf hinweist, daß auch der freie Phenylsubstituent rotationsbehindert ist.

Weiterhin sind die Signale der beiden Protonen in α -Position am Cp-Ring bei 3.88 ppm und 3.15 ppm sowie die Signale der beiden Protonen in β -Position bei 5.07 ppm und 4.86 ppm zu erkennen. Die Zuordnung der Signale erfolgte hierbei wiederum anhand des Kopplungskonstantendiagrammes unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Signale der Protonen in β -Position am Cyclopentadienylsystem im Vergleich zu den Protonen in α -Position tieffeldverschoben erscheinen.

Abb. 3.2.12: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** in CD_2Cl_2 bei 228 KAbb. 3.2.13: Kopplungskonstantendiagramm von **1** bei 228 K

Tab. 3.2.8: $^1\text{H-NMR-Daten}$ von **1** bei 228 K

δ [ppm]	Form	Intensität	Zuordnung
7.79	d	1	6''-C ₆ H ₅
7.67	d	1	2''-C ₆ H ₅
7.51	t	1	3''-C ₆ H ₅
7.49	t	1	5''-C ₆ H ₅
7.43	t	1	4''-C ₆ H ₅
7.19	t	1	5'-C ₆ H ₅
7.15	t	1	3'-C ₆ H ₅
7.08	d	1	6'-C ₆ H ₅
7.05	t	1	4'-C ₆ H ₅
5.07	ddd	1	3-H
4.86	ddd	1	2-H
4.18	d	1	2'-C ₆ H ₅
3.88	ddd	1	4-H
3.15	ddd	1	1-H

Bei Erhöhung der Meßtemperatur beginnen die Signale zu verbreitern und schließlich zu koaleszieren. Danach beginnen sich jeweils im Schwerpunkt der Signale der vier Protonen in *meta*-Position sowie der beiden Triplets der Protonen in *para*-Position im Phenylbereich erneut Signale auszubilden. Das ausgemittelte Signal der *ortho*-Protonen hebt sich wegen deren wesentlich größeren chemischen Verschiebungsdifferenzen bei diesen Temperaturen noch nicht aus dem Grundrauschen heraus.

Zusätzlich kann hierbei auch für die jeweiligen Protonen in α - und β -Position am Fünfringsystem ein Austausch festgestellt werden, was besonders ausgeprägt an den Signalen der Protonen in β -Position zu erkennen ist.

Somit ist das dynamische Verhalten von **1** nicht allein auf die Rotationsbehinderung nur einer Phenylgruppe zurückzuführen, vielmehr behindert diese durch ihre Stellung quer zur Ebene des zweiten Phenylsubstituenten sterisch auch dessen Rotation.

Sobald das Tricarbonylisenfragment seine Koordination von η^3 nach η^1 wechselt, können beide Phenylsubstituenten rotieren. Dies geschieht wahrscheinlich wie bei zwei Zahnrädern (mit jeweils nur zwei Zähnen) im entgegengesetzten Drehsinn. Im Anschluß daran kann die erneute η^3 -Koordination gleichberechtigt von einem der beiden Phenylsubstituenten

ausgebildet werden, so daß alle vier verschiedenen *ortho*-Positionen an diesem Wechsel beteiligt werden.

Somit liegen bei dieser Dynamik zwei Prozesse vor:

Zum einen pendelt des Eisenatom zwischen den beiden Phenylsubstituenten und bildet die Koordination zu einem der Phenylsubstituenten aus, zum anderen die gehinderte, gleichzeitige Rotation der beiden Phenylsubstituenten um die jeweilige C6-*ipso*-C-Achse.

Als Energiebarriere wurde hierfür ein Wert von $E_A = 69.4 \text{ kJ/mol}$ ermittelt.

Abb. 3.2.14: Dynamik in der Molekülstruktur von 1

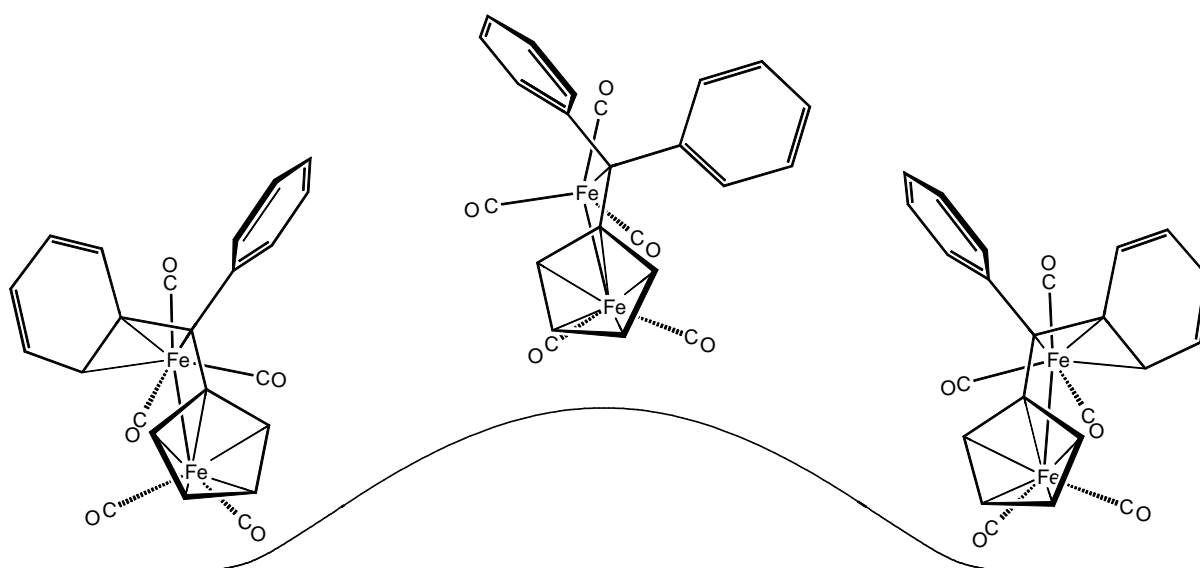
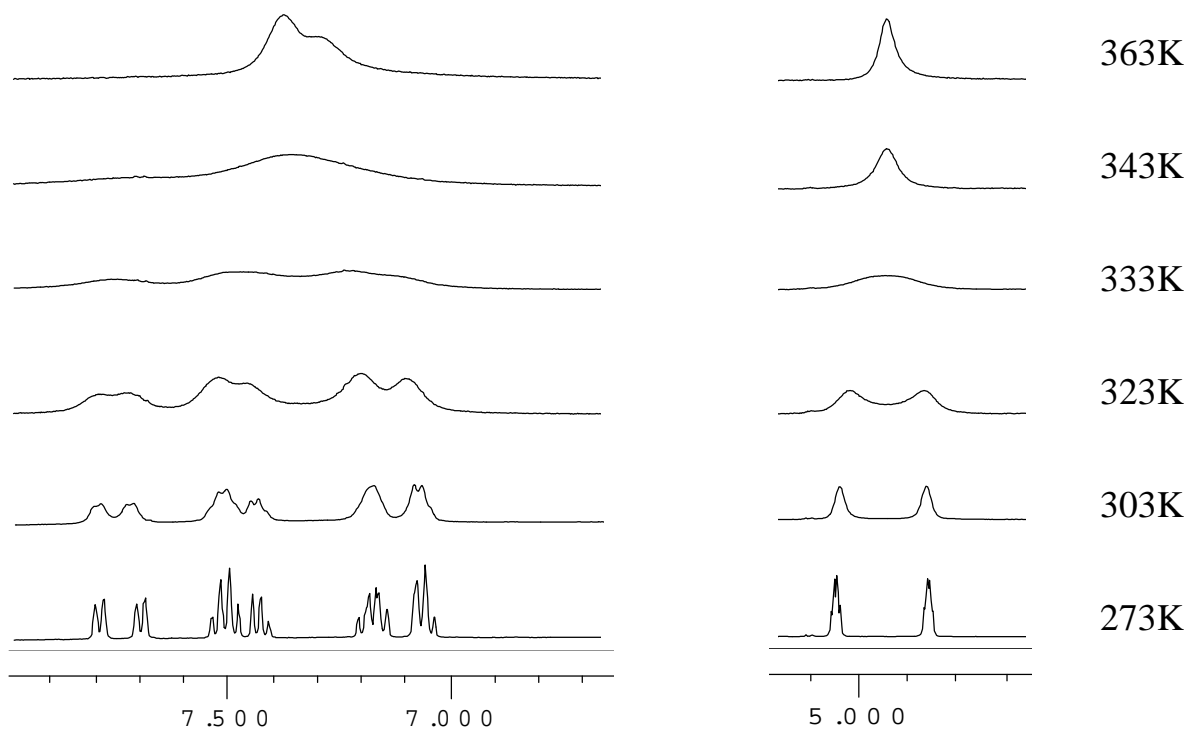
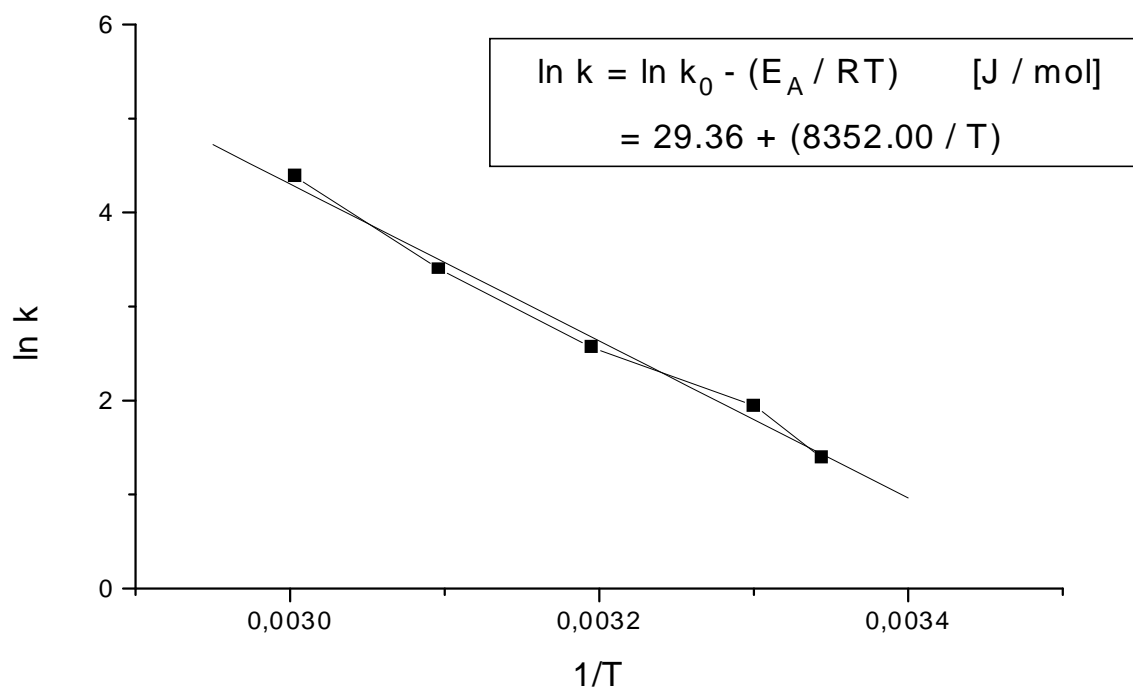


Abb. 3.2.15: Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1 in CD_2Cl_2 im Bereich von 6.7 ppm bis 7.9 ppm bzw. 4.7 ppm bis 5.2 ppm



Tab. 3.2.9: Daten von 1 zur Berechnung der Arrheniusschen Aktivierungsenergie E_A

T [K]	$1/T$ [K^{-1}]	k [s^{-1}]	$\ln k$	E_A [kJ/mol]
299	0,00334	4	1,38629	69.4
303	0,00330	7	1,94591	
313	0,00319	13	2,56495	
323	0,00310	30	3,4012	
333	0,00300	80	4,38203	

Abb. 3.2.16: Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A von 1

Tab. 3.2.10: Daten von **1** zur Berechnung von ΔG_T^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger

T [K]	k [s^{-1}]	ΔG_T^\ddagger [kJ/mol]	ΔH^\ddagger [kJ/mol]	ΔS^\ddagger [J/mol]
299	4	69.8	67.1	-8.8
303	7	69.3		
313	13	70.1		
323	30	70.2		
333	80	69.7		

Größenordnung der Fehler: E_A : ± 0.5 kJ/mol ΔG_T^\ddagger : ± 0.4 kJ/mol ΔH^\ddagger : ± 4.0 kJ/mol ΔS^\ddagger : ± 12.8 J/mol**3.2.5. ^1H -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(*E*-prop-1-enyl)fulven]-
dieisen(*Fe-Fe*) (**5**)**

Der literaturbekannte Komplex **5** zeigt in seinem ^1H -NMR-Spektrum acht Signale, von denen vier Doppeldoppeldoublets bei 4.94 ppm, 4.76 ppm, 3.82 ppm und 2.95 ppm die Protonen des Fünfrings repräsentieren. Hierbei erscheinen die α -Protonen 1-H und 4-H wiederum bei höherem Feld als die β -Protonen, wobei 1-H aufgrund der Nähe zum Tricarbonyleisenfragment einen zusätzlichen Hochfeldshift erfährt.

Das exocyclische Proton 6-H tritt mit 5.25 ppm bei tiefstem Feld in Resonanz. Durch eine Kopplung von 6.6 Hz zum benachbarten zentralen Proton des Enylsystems sowie einer kleinen Kopplung von 0.8 Hz zu 2'-H, erfährt es eine Aufspaltung zu einem verbreiterten Dublett, während das zentrale Proton 1'-H durch weitere Kopplungen von 11.4 Hz zum terminalen Proton 2'-H sowie mit 0.6 Hz zur Methylgruppe, stärker aufgespalten wird. Neben dem verbreiterten Dublett bei 1.41 ppm, repräsentierend für die Methylgruppe, tritt das

terminale Proton des Enylsystems bei 2.10 ppm in Resonanz und wird durch die Kopplung von 6.2 Hz zur Methylgruppe zu einem Signal mit Doppelquartettstruktur aufgespalten.

Das zentrale Proton 1'-H steht hierbei *trans*-ständig zu 6-H und *cis*-ständig zum terminalen Proton 2'-H der Enyleinheit. Dies kann aus der Größe der Kopplungskonstanten gefolgert werden, da die Kopplung zwischen *cis*-ständigen Protonen vom Betrag her meist kleiner ausfällt als die Kopplung zwischen *trans*-ständigen Protonen ^[64,114,115,118].

Abb. 3.2.17: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5 in CD_2Cl_2 bei 298 K

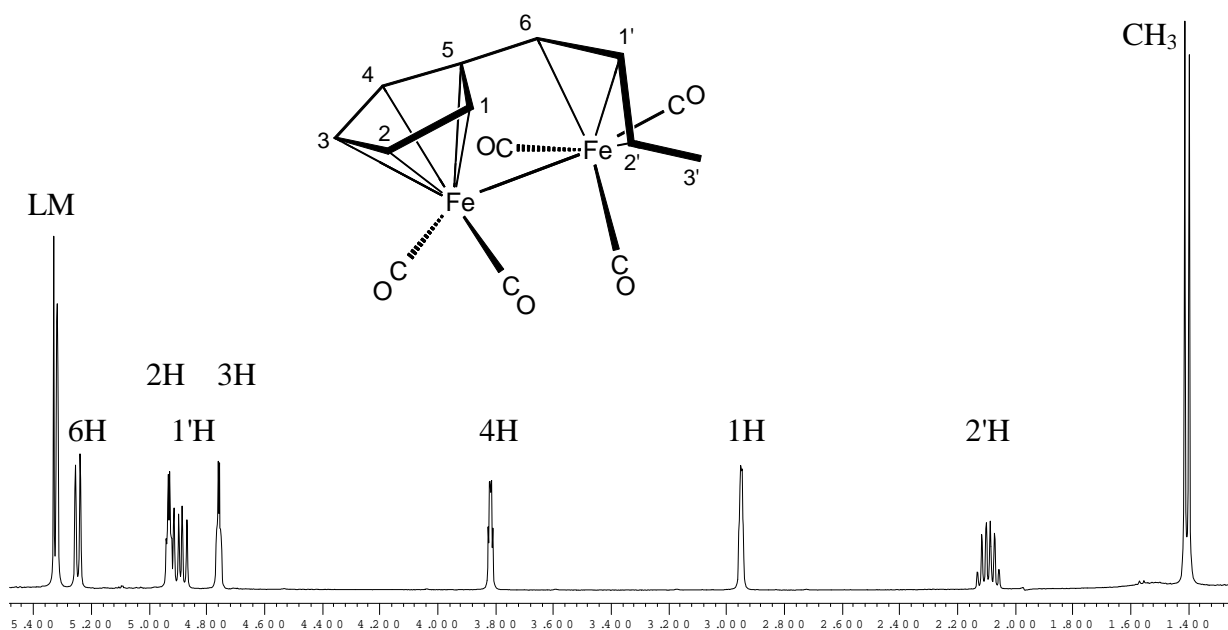
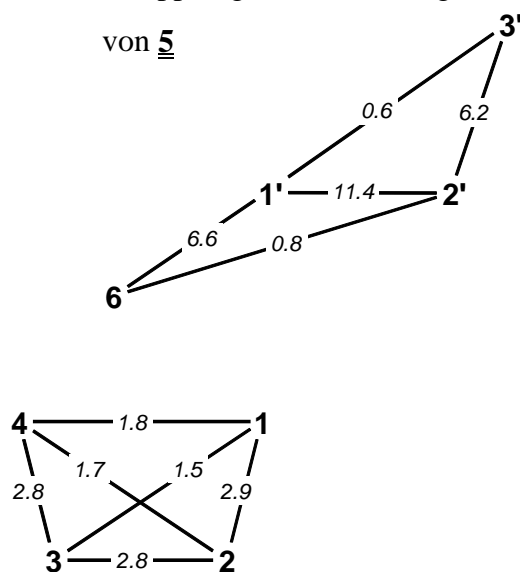


Abb. 3.2.18: Kopplungskonstantendiagramm von 5



Tab. 3.2.11: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 5

δ [ppm]	Form	Intensität	Zuordnung
5.25	dd	1	6-H
4.94	ddd	1	2-H
4.90	ddq	1	1'-H
4.76	ddd	1	3-H
3.82	ddd	1	4-H
2.95	ddd	1	1-H
2.10	ddq	1	2'-H
1.41	dd	3	3'- CH_3

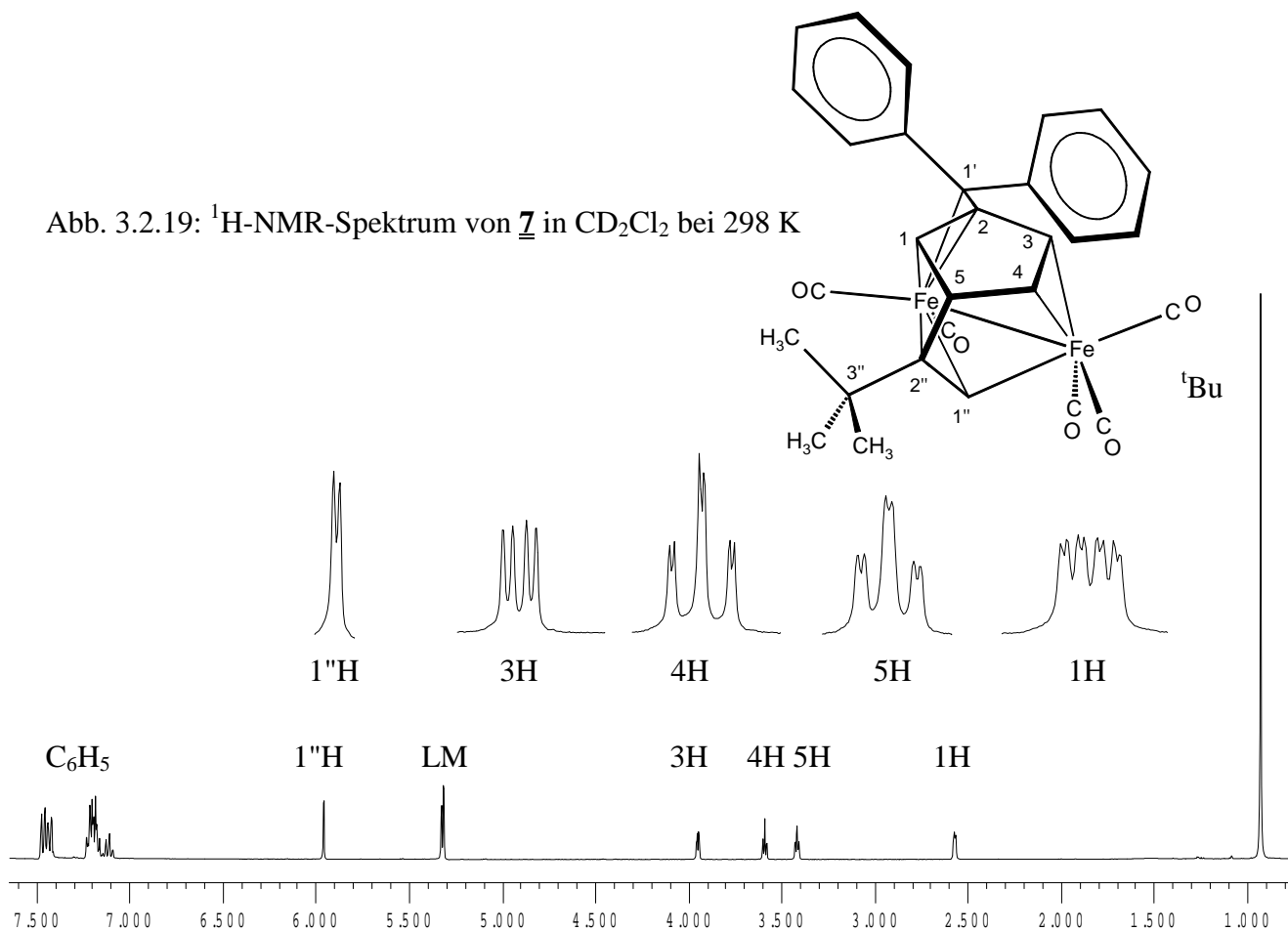
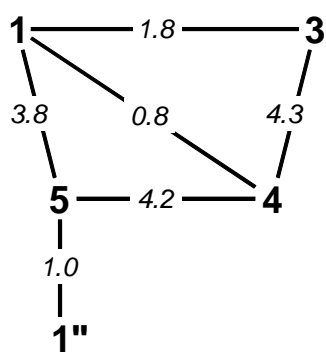
3.2.6. ^1H -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ -3,4,1''- η :1,2,1',1'',2''- η -5(3'',3''-dimethylbut-1''-en-1'',2''-diyl)-2-diphenylmethylencyclopent-3-en-1-yl]-dieisen(*Fe-Fe*) (7)

Verbindung 7 entsteht bei der photochemischen Umsetzung von 1 mit *tert*-Butylacetylen. Auffällig ist hierbei die hohe Selektivität dieser Reaktion, da ausschließlich das Produkt isoliert werden kann, bei dem das eingesetzte Alkin in β -Position am Fulvenliganden in die Eisen-Kohlenstoffbindung inseriert und darüber hinaus die CC-Bindungsknüpfung regioselektiv von 2-C des Alkins ausgeht.

Charakteristisch für das Fünfringsystem sind hierbei die vier Signale bei 3.96 ppm, 3.60 ppm, 3.42 ppm und 2.58 ppm. Hiervon können die Signale bei tiefstem Feld den olefinischen Protonen 3-H und 4-H zugeordnet werden, die mit 4.3 Hz koppeln. Durch eine weitere Kopplung von 4.2 Hz zum benachbarten Proton 5-H, sowie eine kleinere Kopplung von 0.8 Hz zu 1-H erscheint 4-H als Doppeldoppeldublett. Aufgrund nur einer weiteren $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 1.8 Hz zu 1-H, besitzt 3-H lediglich Doppeldublettstruktur.

Mit 3.42 ppm tritt das am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom gebundene Proton 5-H bei ungewöhnlich tiefem Feld in Resonanz. Dies kann auf Anisotropieeffekte der benachbarten Doppelbindungssysteme zurückgeführt werden ^[114,115,118]. Hierzu sei als weiteres Beispiel das Brückenkopfproton in Norbornadien angeführt, welches einen Tieffeldshift bis 3.53 ppm erfährt ^[118]. 5-H besitzt darüber hinaus eine $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 1 Hz zum terminalen Proton der Seitenkette 1''-H, was die Zuordnung zusätzlich bestätigt. Auch 1''-H präsentiert sich auffallend tieffeldverschoben bei 5.97 ppm. Jedoch stellt dieser Tieffeldshift ein Charakteristikum für die σ - π -Koordination einer Vinyleneinheit dar. Im Gegensatz hierzu erfährt das Proton 1-H aufgrund der Koordination des Enylsystems an das Dicarboxyl-eisenfragment eine Abschirmung bis auf 2.58 ppm.

Ferner sind im aromatischen Bereich des Spektrums von 7 zwischen 7.50 ppm und 7.09 ppm die Signale der Phenylsubstituenten sowie bei 0.93 ppm das intensive, scharfe Singulett, hervorgerufen durch die *tert*-Butylgruppierung, zu erkennen.

Abb. 3.2.19: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** in CD_2Cl_2 bei 298 KAbb. 3.2.20: Kopplungskonstantendiagramm von **7**Tab. 3.2.12: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **7**

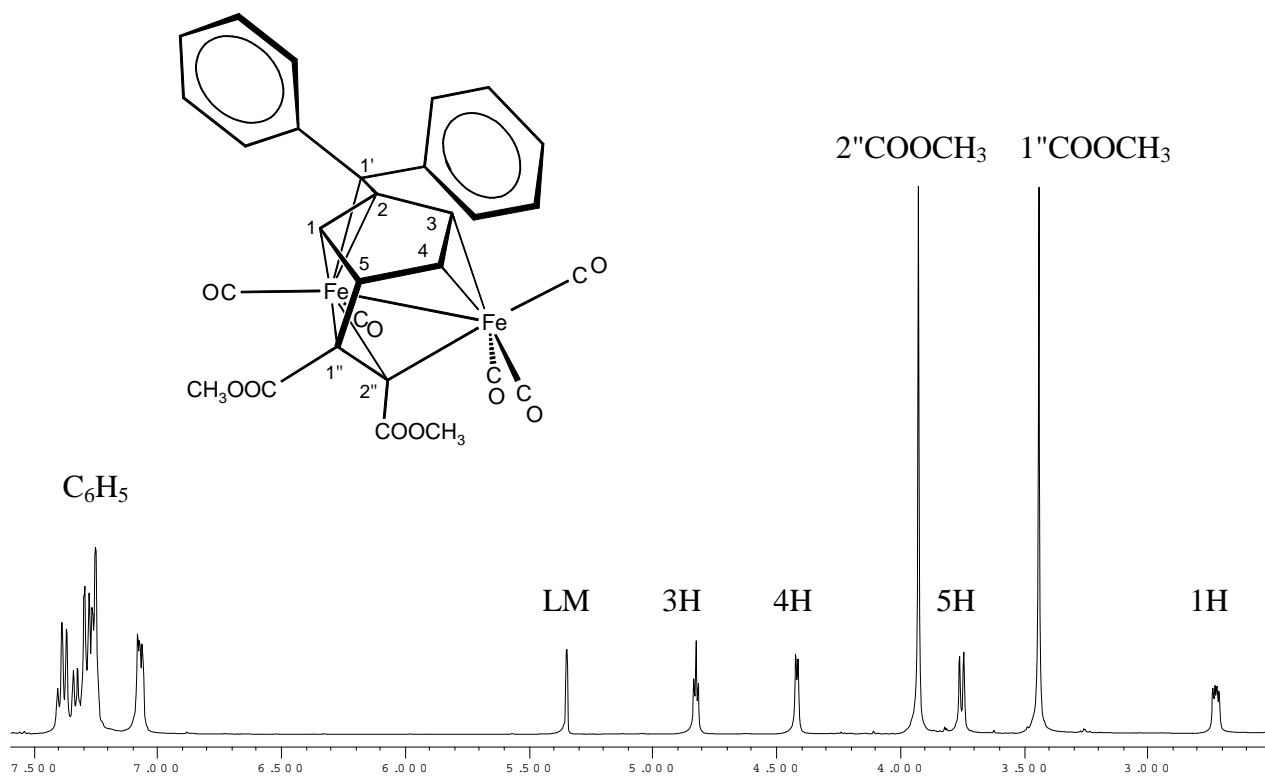
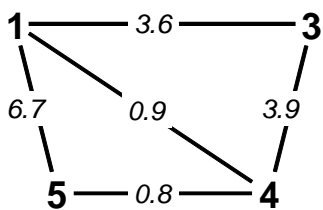
δ [ppm]	Form	Intensität	Zuordnung
7.50-7.09		10	C ₆ H ₅
5.97	d	1	1''-H
3.96	dd	1	3-H
3.60	ddd	1	4-H
3.42	ddd	1	5-H
2.58	ddd	1	1-H
0.93	s	9	C(CH ₃) ₃

3.2.6. ^1H -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ -3,4,2''- η :1,2,1',1'',2''- η -5(1'',2''-dimethoxycarbonyleth-1''-en-1'',2''-diyl)-2-diphenylmethylencyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*) (**9**)

Verbindung **9** zeigt im Vergleich zu **7** in seinem ^1H -NMR-Spektrum für die Protonen des Fünfringes ein leicht differenziertes Bild. Aufgrund des stark elektronenziehenden Charakters der beiden Methoxycarbonylgruppen wird dem σ -gebundenen Tricarbonyleisenfragment Elektronendichte entzogen, was sich auch auf die Abschirmung der Protonen an der koordinierten Doppelbindung zwischen 3-C und 4-C auswirkt. Diese treten mit 4.83 ppm bzw. 4.42 ppm tieffeldverschoben in Resonanz, während 1-H mit 2.73 ppm von den Methoxycarbonylgruppen fast unbeeinflusst bleibt. Darüber hinaus führt die Nachbarschaft von 5-H zu diesen Gruppierungen am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff, ebenfalls zu einem Tieffeldshift von etwa 0.3 ppm auf 3.75 ppm.

Auch das Kopplungskonstantenmuster im Fünfring unterscheidet sich zu Verbindung **7**. So ist zwischen 1-H und 3-H eine Kopplung von 3.6 Hz bei Komplex **9** im Vergleich zu 1.8 Hz bei Komplex **7** zu verzeichnen. Dies liegt für eine *W*-Kopplung jedoch im üblichen Rahmen ^[114,115]. Auch die Kopplung zwischen 5-H und 1-H fällt mit 6.7 Hz größer aus als zuvor in Verbindung **7**. Im Gegensatz dazu wird für die Kopplung zwischen 4-H und 5-H, mit 0.8 Hz ein deutlich kleinerer Wert ermittelt.

Wiederum sind im aromatischen Bereich zwischen 7.39 ppm und 7.01 ppm die Protonen der Phenylsubstituenten zu detektieren, während die beiden Methylgruppen der Carbonsäureesterfunktionen zwei scharfe Singulets bei 3.93 ppm und 3.45 ppm hervorrufen.

Abb. 3.2.21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9** in CD_2Cl_2 bei 298 KAbb. 3.2.22: Kopplungskonstantendiagramm
von **9**Tab. 3.2.13: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **9**

δ [ppm]	Form	Intensität	Zuordnung
7.39-7.01		10	C_6H_5
4.83	dd	1	3-H
4.42	ddd	1	4-H
3.93	s	3	2''- COOCH_3
3.75	dd	1	5-H
3.45	s	3	1''- COOCH_3
2.73	ddd	1	1-H

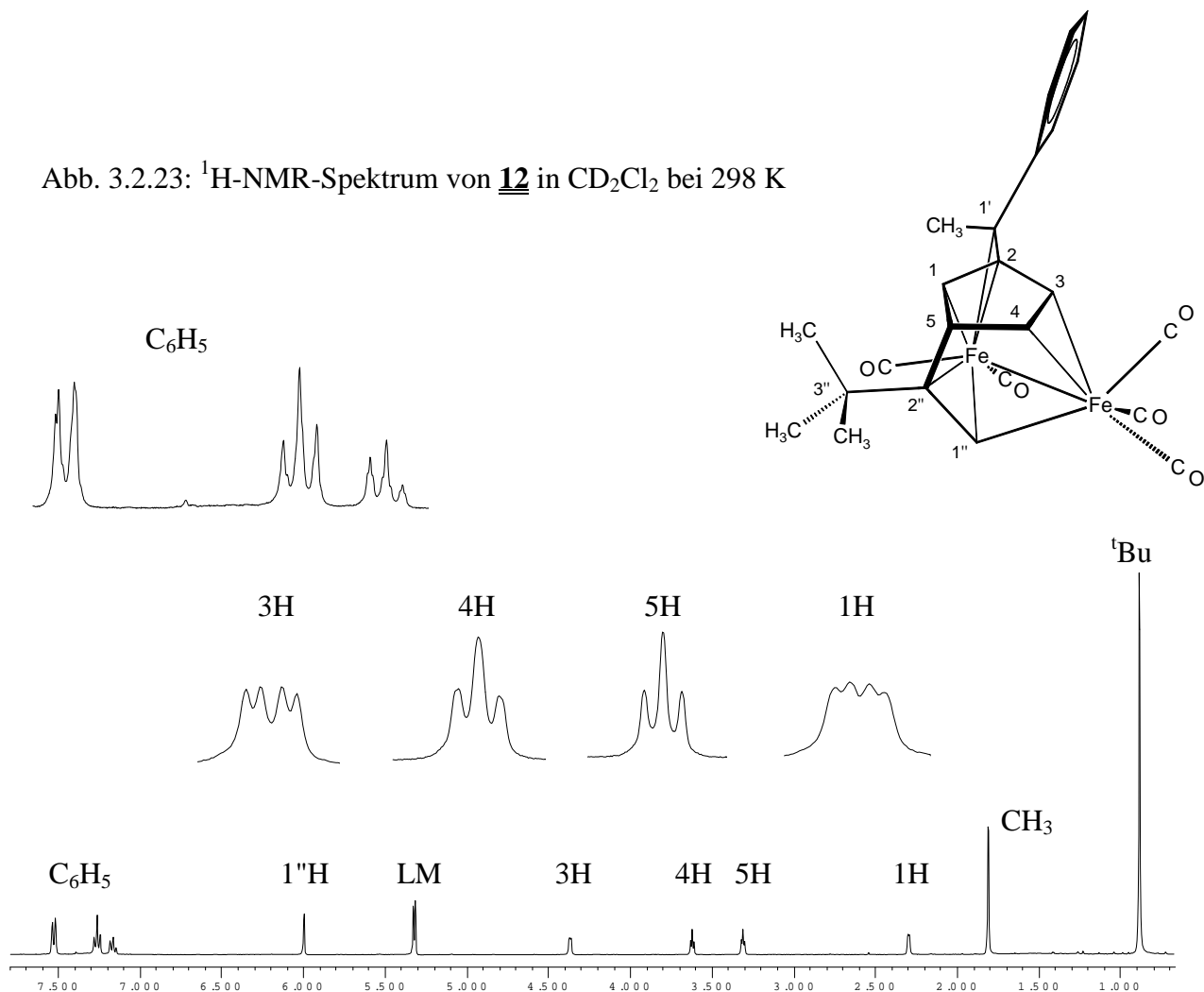
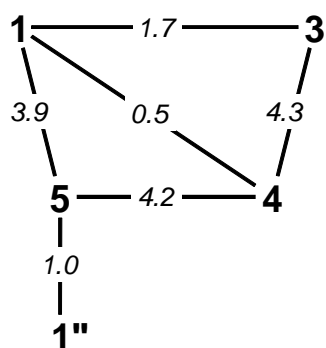
3.2.7. ¹H-NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ-3,4,1''-η:1,2,1',1'',2''-η-5(3'',3''-dimethylbut-1''-en-1'',2''-diyl)-2(1'-phenylethyliden)cyclopent-3-en-1-yl]-dieisen(*Fe-Fe*) (**12**)

Bei Verbindung **12** handelt es sich um eine analoge Verbindung zu **7**. **12** entsteht bei der photochemischen Umsetzung von **2** mit *tert*-Butylacetylen und besitzt somit in 1'-Position einen Phenylsubstituenten und eine Methylgruppierung. Wiederum ist die hohe Selektivität dieser Reaktion auffällig, da ausschließlich das Produkt isoliert werden kann, bei dem das eingesetzte Alkin in β-Position am Fulvenliganden in die Eisen-Kohlenstoffbindung insertiert und die CC-Bindungsknüpfung regioselektiv an 2-C des Alkins erfolgt. Darüber hinaus wird ausnahmslos die Verbindung isoliert, bei welcher der Phenylsubstituent im Enylsystem eine *E*-Position einnimmt.

Dies kann aus einem Vergleich zwischen den beiden analogen Komplexen **12** und **7** anhand der chemischen Verschiebungen von 1-H und 3-H gefolgert werden. Bei Verbindung **12** tritt das Proton in 1-Position aufgrund des fehlenden Anisotropieeffektes des Phenylsubstituenten im Vergleich zu **7** bei höherem Feld von 2.30 ppm in Resonanz, während 3-H leicht tieffeldverschoben bei 4.37 ppm erscheint. Auch energetische Berechnungen weisen die Konstitution mit dem Phenylsubstituenten im Enylsystem in *E*-Position als die günstigere aus [122].

Die beiden übrigen Protonen des Fünfrings treten nur leicht verschoben bei 3.32 ppm (5-H) und 3.63 ppm (4-H) in Resonanz, wobei das Proton 5-H am *sp*³-hybridisierten Kohlenstoffatom wiederum eine kleine Kopplung von 1 Hz zu 1''-H besitzt. 1''-H tritt wie in Verbindung **7** aufgrund der σ-π-Koordination der Vinyleneinheit stark tieffeldverschoben bei 6.00 ppm auf.

Gut separiert erkennbar sind bei diesem Komplex die Signale der Phenylgruppe im aromatischen Bereich. Die *ortho*-Protonen erscheinen bei 7.53 ppm mit Dublettstruktur, während die *meta*-Protonen bei 7.27 ppm und das *para*-Proton bei 7.17 ppm Tripletstrukturen bilden. Desweiteren ist bei 0.89 ppm das Singulett, hervorgerufen durch die Protonen der *tert*-Butylgruppe sowie bei 1.82 ppm das Singulett der Methylgruppe an 1'-C zu registrieren.

Abb. 3.2.23: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **12** in CD_2Cl_2 bei 298 KAbb. 3.2.24: Kopplungskonstantendiagramm von **12**Tab. 3.2.14: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **12**

δ [ppm]	Form	Intensität	Zuordnung
7.53	d	2	$o\text{-C}_6\text{H}_5$
7.27	t	2	$m\text{-C}_6\text{H}_5$
7.17	t	1	$p\text{-C}_6\text{H}_5$
6.00	d	1	$1''\text{-H}$
4.37	dd	1	3-H
3.63	ddd	1	4-H
3.32	ddd	1	5-H
2.30	ddd	1	1-H
1.82	s	3	$1'\text{-CH}_3$
0.89	s	9	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$

3.2.8. ¹H-NMR-Spektrum von Pentacarbonyl-1κ³C,2κ²C-[η⁵-cyclopentadiendiyl-(3'-*tert*-butyl-5'-methylcyclopent-3'-en-2'-on-1'-yl-1κ¹O)methyl-1κ¹C]dieisen(*Fe-Fe*) (19)

Die Photoreaktion von 5 mit *tert*-Butylacetylen liefert im Vergleich zu den im vorherigen Abschnitt besprochenen Umsetzungen ein vollkommen anderes Produktbild. Hierbei erfolgt die CC-Knüpfung zwischen dem koordinierten Ligandensystem und dem eingesetzten Alkin nicht in β-Position am Fünfring, sondern findet am exocyclischen Enylsystem statt. Über eine CO-Insertion mit nachfolgender Cyclisierung der Seitenkette wird ein Cyclopentenonsystem generiert, dessen Carbonylsauerstoff an das Tricarbonyleisenfragment koordiniert ist.

Die vier Protonen des Cyclopentadienylsystems werden durch vier Doppeldoppeldoublets bei 5.18 ppm, 4.78 ppm, 3.73 ppm und 2.54 ppm repräsentiert. Hierbei sind die beiden Protonen in 2"- und 5"-Position im Vergleich zu den Protonen in 3"- und 4"-Position hochfeldverschoben, was einen Hinweis auf deren Nähe zum Tricarbonyleisenfragment sowie den fulvenartigen Charakter des Liganden liefert.

Das zentrale Methylenproton in 1-Position kann bei 3.57 ppm detektiert werden und besitzt zum benachbarten Proton der Cyclopentenoneinheit eine Kopplung von 6.8 Hz. Dieses tritt aufgrund der Nachbarschaft zur Carbonylfunktion leicht tieffeldverschoben bei 3.20 ppm auf, während das Proton in 5'-Position bei 2.79 ppm erscheint. Aufgrund der Kopplungen von 7.2 Hz zur Methylgruppe, 2.0 Hz zu 1'-H, 0.5 Hz zu 1-H und 2.1 Hz zu 4'-H ist dieses Signal stark aufgespalten. Der entschirmende Effekt der Carbonylfunktion kann auch für das Signal von 4'-H, β-ständig zur Carbonylfunktion an der konjugierten Doppelbindung, beobachtet werden. Dieses erfährt einen Tieffeldshift nach 7.46 ppm. Bei höchstem Feld sind die Signale der Methyl- bzw. *tert*-Butylgruppen bei 1.34 ppm und 1.02 ppm zu erkennen.

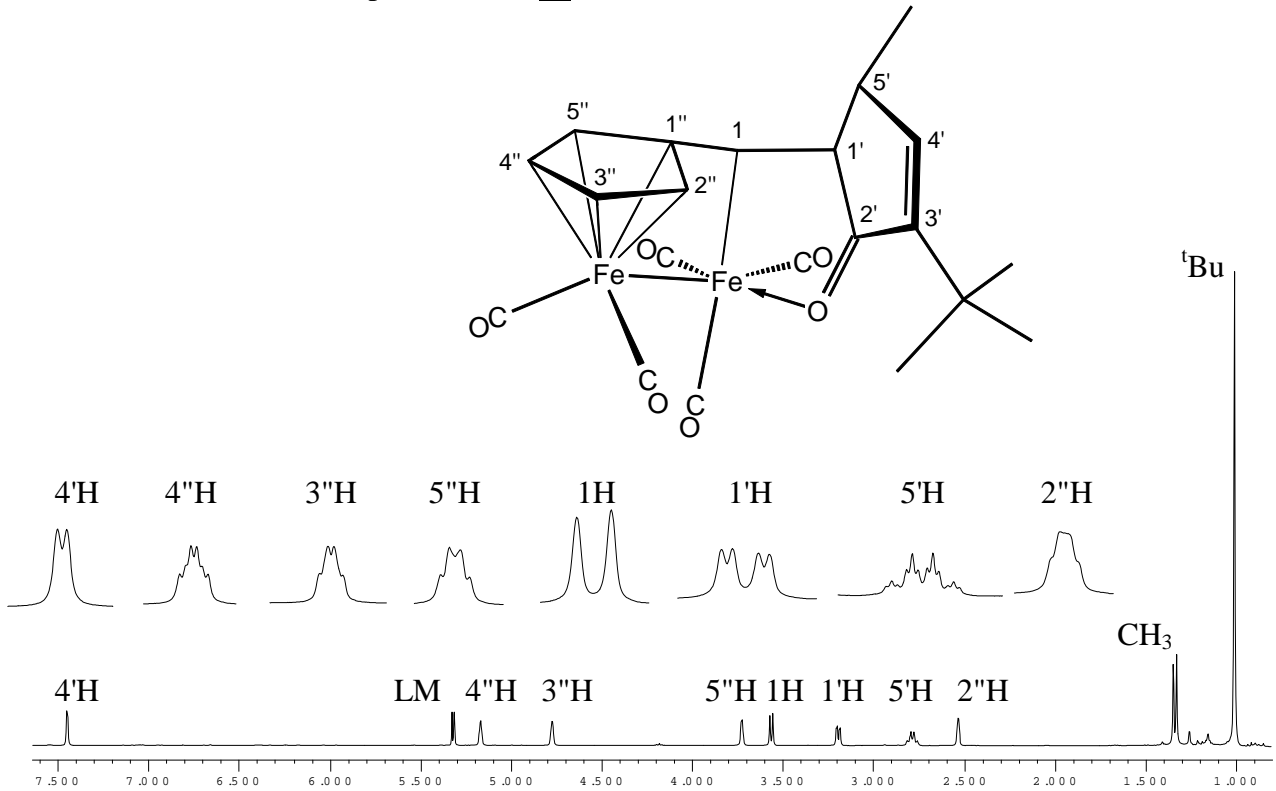
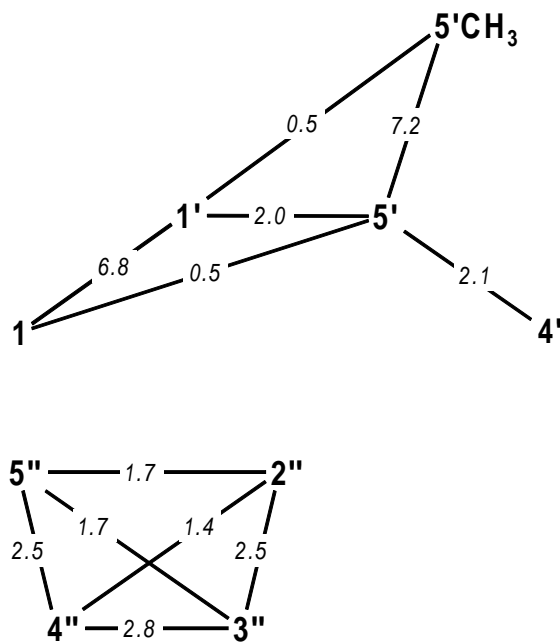
Abb. 3.2.25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **19** in CD_2Cl_2 bei 298 K

Abb. 3.2.26: Kopplungskonstantendiagramm

von **19**Tab. 3.2.15: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **19**

δ [ppm]	Form	Intensität	Zuordnung
7.46	d	1	4'-H
5.18	ddd	1	4''-H
4.78	ddd	1	3''-H
3.73	ddd	1	5''-H
3.57	dd	1	1-H
3.20	dddq	1	1'-H
2.79	dddq	1	5'-H
2.54	ddd	1	2''-H
1.34	dd	3	5'-CH ₃
1.02	s	9	3'-C(CH ₃) ₃

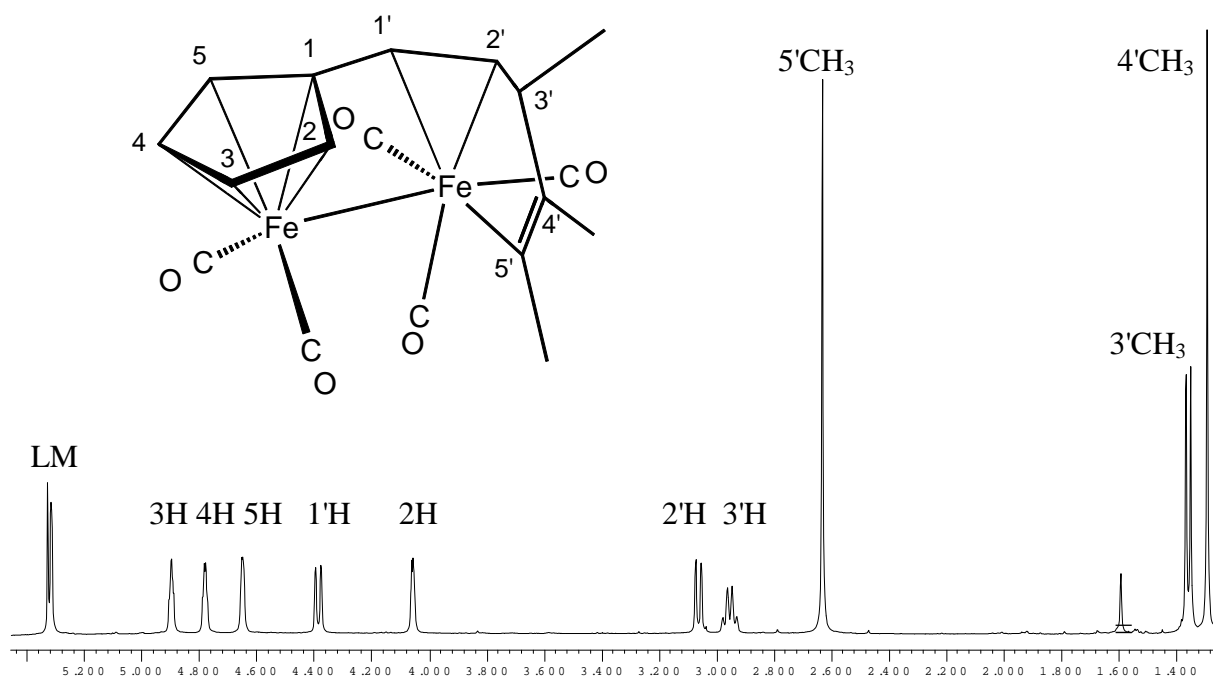
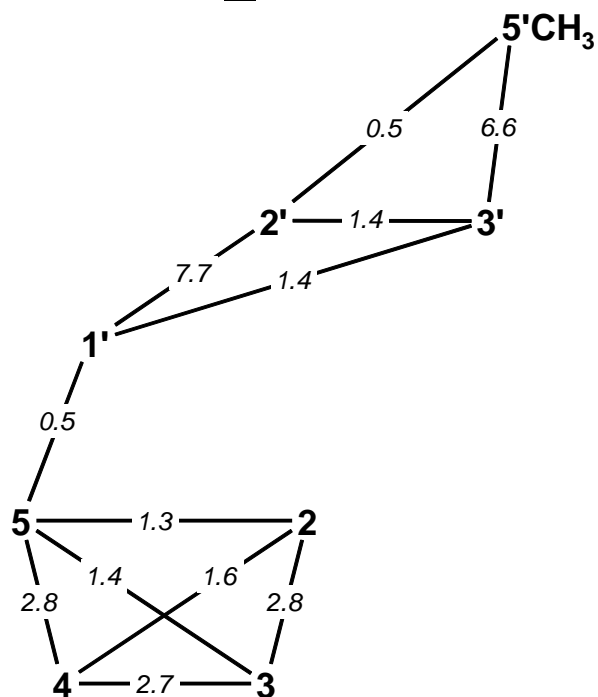
3.2.9. ^1H -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ -1,2,3,4,5- η :1',2',5'- η -cyclopentadienyl-1(3',4'-dimethylhexa-1',4'-dien-1',5'-diyl)]dieisen(*Fe-Fe*) (**16**)

Wird Komplex **5** mit 2-Butin umgesetzt, so kann im Unterschied zur Umsetzung mit *tert*-Butylacetylen das analoge Cyclisierungsprodukt zu **19** nur in geringer Ausbeute isoliert werden. Das Hauptprodukt stellt Komplex **16** dar, bei welchem das Alkin in die Eisen-Kohlenstoffbindung insertiert ist, eine anschließende CO-Insertion und Cyclisierung jedoch noch nicht stattfindet. Es stellt somit eine Zwischenstufe auf dem Wege zum Cyclopentenon-system dar. Die Struktur des organischen Liganden entspricht hierbei einem Cyclopentadienyl mit einer substituierten 1,4-Diendiylseitenkette.

Die Protonen des Fünfrings treten als vier Doppeldoppeldoublets bei 4.90 ppm, 4.79 ppm, 4.66 ppm und 4.06 ppm in Resonanz. Aufgrund der Nachbarschaft zum Tricarbonyleisenfragment sind die Protonen in 2- und 5-Position wiederum bei höherem Feld zu detektieren als die beiden Protonen in β -Position am Ring.

Eine kleine $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung an 5-H von 0.5 Hz zeigt dessen Nähe zu 1'-H an. 1'-H verursacht ein Signal bei tiefem Feld von 4.39 ppm. Eine größere Kopplung von 7.7 Hz zum zweiten Proton der vinylischen Doppelbindung, sowie eine kleinere Kopplung zu 3'-H, geben dem Signal von 1'-H die Struktur eines verbreiterten Doublets, während 2'-H bei 3.07 ppm ein deutliches Doppeldoublett bildet. Eine stärkere Aufspaltung zum Doppeldoppelquartett bei 2.96 ppm erfährt 3'-H in direkter Nachbarschaft zur Methylgruppe, die als Doublett bei 1.36 ppm erscheint.

Im Gegensatz dazu sind die beiden übrigen Methylgruppen bei 2.63 ppm bzw. 1.29 ppm als scharfe Singulets zu erkennen. Der Tieffeldshift für das Signal der Methylgruppe in 5'-Position resultiert hierbei aus der σ -Koordination des Tricarbonyleisenfragmentes an das terminale Kohlenstoffatom des olefinischen Systems.

Abb. 3.2.27: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **16** in CD_2Cl_2 bei 298 KAbb. 3.2.28: Kopplungskonstantendiagramm von **16**Tab. 3.2.16: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **16**

δ [ppm]	Form	Intensität	Zuordnung
4.90	ddd	1	3-H
4.79	ddd	1	4-H
4.66	dddd	1	5-H
4.39	ddd	1	1'-H
4.06	ddd	1	2-H
3.07	ddd	1	2'-H
2.96	ddq	1	3'-H
2.63	s	3	5'- CH_3
1.36	dd	3	3'- CH_3
1.29	s	3	4'- CH_3

3.3. ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Ein weiteres wichtiges Hilfsmittel zur Strukturaufklärung stellt neben der ^1H -NMR-Spektroskopie die ^{13}C -NMR-Spektroskopie dar. Durch ^1H -Breitbandentkopplung ist es möglich, anhand der Anzahl der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum auf die Anzahl der unterschiedlichen Kohlenstoffatome im Molekül zu schließen. Im gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum kann hingegen, aufgrund der Signalmultiplizität, direkt die Zahl der an einem Kohlenstoffatom gebundenen Protonen bestimmt werden. Auch die Lage der Signale und die Größe der $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplung gibt gute Hinweise auf den Hybridisierungsgrad des Kohlenstoffatoms. Als Anhaltspunkt für den *s*-Charakter einer CH-Bindung gilt: 125 Hz für sp^3 -, 165 Hz für sp^2 - und 250 Hz für sp -hybridisierte Kohlenstoffatome ^[114,115,118].

Die Spektren wurden bei einer Meßfrequenz von 100.63 MHz aufgenommen, wobei die chemischen Verschiebungen der Signale in ppm, relativ zu TMS angegeben werden, mit dem Lösungsmittel als internem Standard. Die Angabe der Kopplungen erfolgt in Hertz.

Die Daten der Spektren, die nicht explizit in diesem Kapitel besprochen werden, sind im Experimentellen Teil aufgelistet.

Für die Charakterisierung der Signalmultiplizitäten gelten folgende Abkürzungen:

- s = Singulett
- d = Dublett
- t = Triplett
- q = Quartett
- br = verbreitertes Signal

3.3.1. ^{13}C -NMR-Spektrum von Hexacarbonyl(μ - $\eta^{5:1}$ -6-methyl-6-phenylfulven)- dieisen(*Fe-Fe*) (**3**)

Zwölf Signale sind im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** zu erkennen. Ein Singulett und drei Dubletts bei tiefem Feld im aromatischen Bereich repräsentieren das Phenylsystem, wobei das Singulett bei 152.0 ppm dem *ipso*-Kohlenstoff zugeordnet werden kann. Die beiden Dubletts mit höherer Intensität bei 130.4 ppm und 128.7 ppm entsprechen jeweils den beiden identischen *meta*- und *ortho*-Kohlenstoffatomen, das Dublett mit geringerer Intensität dem *para*-Kohlenstoffatom. Die Kopplungskonstanten liegen mit 160 Hz im erwarteten Bereich für aromatische Systeme, wobei eine exakte Zuordnung der Signale anhand der Feinaufspaltung getroffen werden kann. Die fünf Kohlenstoffe des Fünfrings treten im Bereich von 104.6 ppm bis 71.9 ppm in Resonanz. Bei tiefstem Feld ist das Singulett, hervorgerufen durch 5-C, zu erkennen. Die vier Dubletts mit $^1J_{\text{CH}} \approx 180$ Hz bei 85.6 ppm, 82.3 ppm, 76.2 ppm und 71.9 ppm können den Kohlenstoffatomen 2-C, 3-C, 1-C und 4-C zugeordnet werden. Hierbei sind analog zum ^1H -NMR-Spektrum die Signale, hervorgerufen durch die Kerne in den β -Positionen, im Vergleich zu den α -Positionen tieffeldverschoben. Der exocyclische Kohlenstoff 6-C erscheint durch die σ -Koordination am Tetracarbonyl-eisenfragment stark hochfeldverschoben bei 35.5 ppm als Singulett. Das Signal liegt in direkter Nachbarschaft zum Quartett der Methylgruppe bei 36.7 ppm. Darüber hinaus repräsentiert ein breites Singulett bei etwa 214 ppm die Carbonylgruppen.

Abb. 3.3.1: Konstitutionsformel von **3**

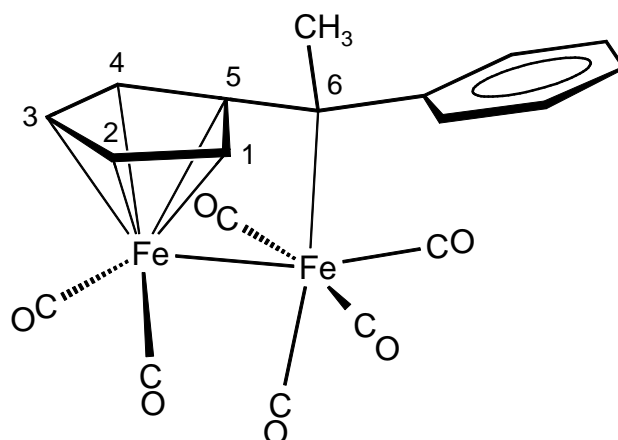
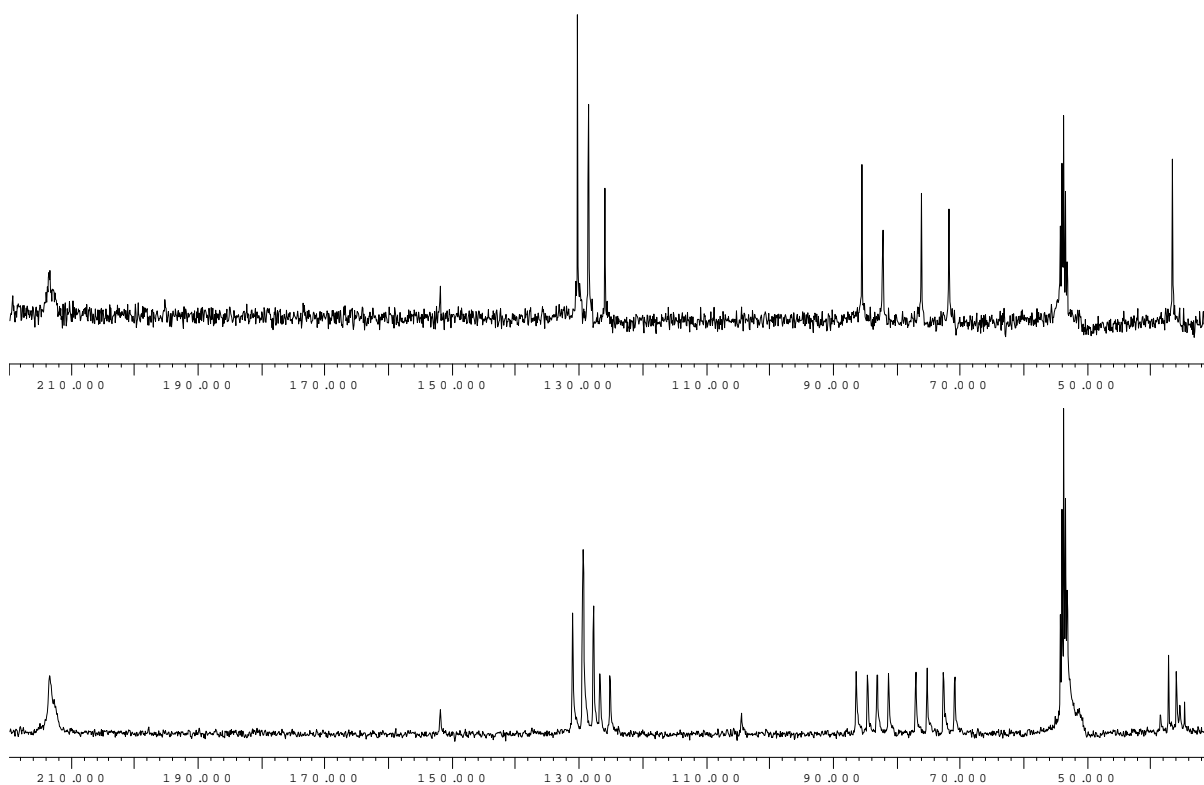


Abb. 3.3.2: Entkoppeltes und gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **3** in CD_2Cl_2 bei 298 K



Tab. 3.3.1: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von Verbindung **3** in CD_2Cl_2 bei 298 K

δ [ppm]	Form	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	Zuordnung
213.6	s, br	—	CO
152.0	s	—	<i>i</i> -C
130.4	d (2C)	155	<i>m</i> -C
128.7	d (2C)	160	<i>o</i> -C
126.1	d	161	<i>p</i> -C
104.6	s	—	5-C
85.6	d	179	2-C
82.3	d	180	3-C
76.2	d	180	1-C
71.9	d	178	4-C
36.7	q	128	6- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
35.5	s	—	6-C

3.3.2. ^{13}C -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)- dieisen(Fe-Fe) (2)

Verbindung 2 besitzt zwar den identischen Fulvenliganden wie 3, doch zeigt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum von 2 bei Raumtemperatur ein deutlich unterschiedliches Bild. Aufgrund der andersartigen Koordination des Liganden und der damit möglichen Dynamik, ist im aromatischen Bereich nur noch ein Dublett bei 124.7 ppm zu verzeichnen. Dieses repräsentiert das *para*-ständige Kohlenstoffatom der Phenyleinheit. Da die Meßtemperatur nahe am Koaleszenzbereich liegt, werden die übrigen Signale des Phenylsystems soweit verbreitert, daß sie sich nicht mehr aus dem Grundrauschen herausheben. Die vier Dubletts mit ca. 180 Hz und das Singulett bei 110.4 ppm, hervorgerufen durch den Fünfring, sind jedoch klar zu erkennen. Mit 87.1 ppm für 2-C, 84.3 ppm für 3-C, 80.6 ppm für 4-C und 73.2 ppm für 1-C zeichnen sie sich durchgängig tieffeldverschoben im Vergleich zu 3 aus. Am stärksten macht sich dieser Tieffeldshift beim exocyclischen Kohlenstoffatom 6-C bemerkbar. Dessen Singulett kann um etwa 21 ppm tieffeldverschoben bei 56.1 ppm detektiert werden. Lediglich die Methylgruppe erfährt einen leichten Hochfeldshift nach 25.5 ppm. Darüber hinaus repräsentieren drei Signale bei tiefstem Feld (215.1, 218.1, 219.5 ppm) die fünf Carbonylliganden.

Abb. 3.3.3: Konstitutionsformel von 2

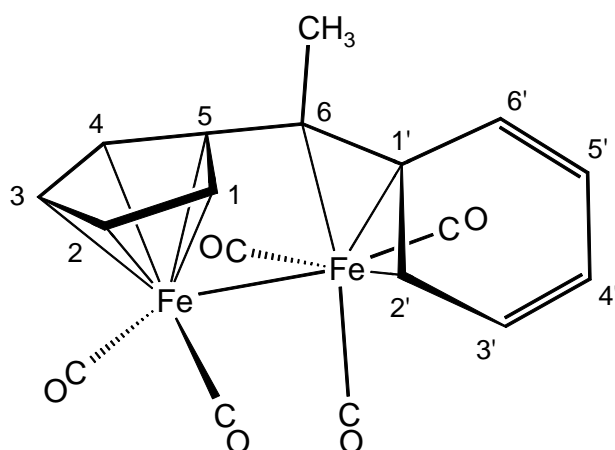
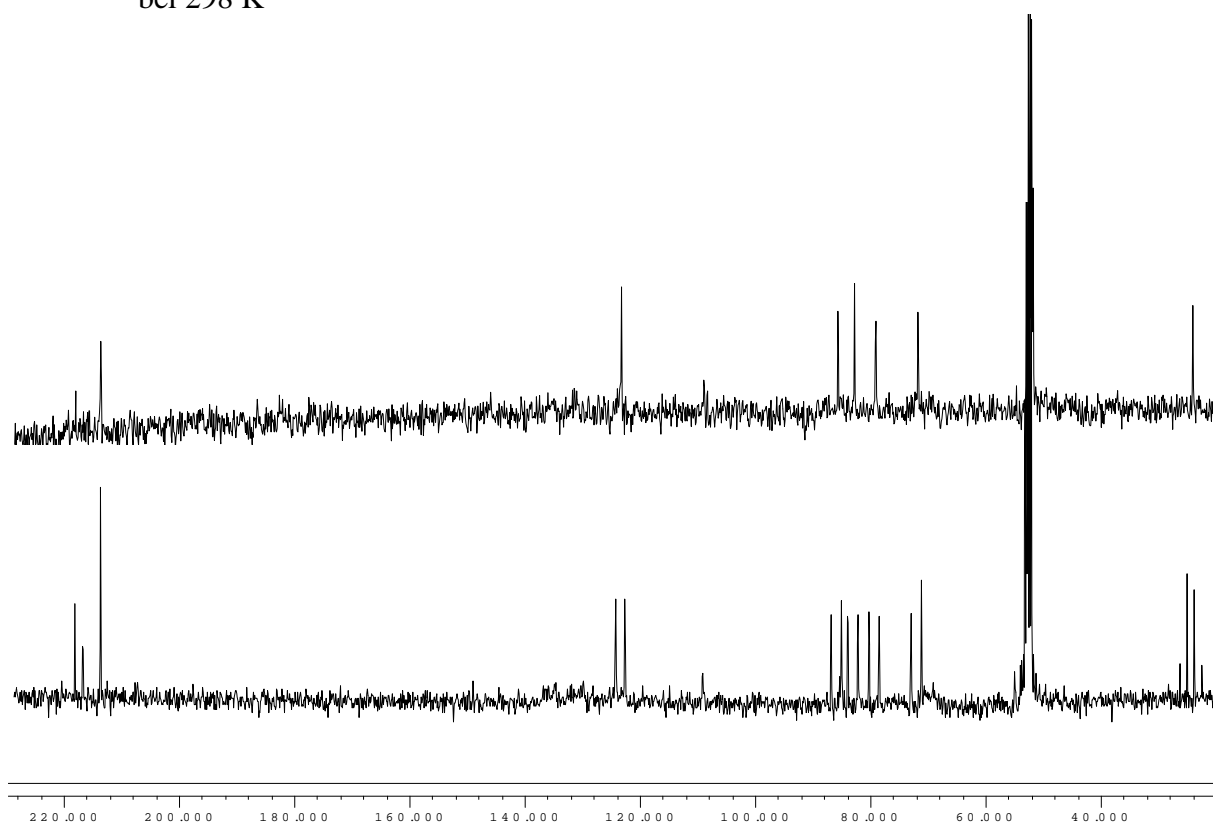


Abb. 3.3.4: Entkoppeltes und gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 2 in CD_2Cl_2 bei 298 K



Tab. 3.3.2: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von Verbindung 2 in CD_2Cl_2 bei 298 K

δ [ppm]	Form	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	Zuordnung
219.5	s	—	CO
218.1	s	—	CO
215.1	s	—	CO
124.7	d	164	<i>p</i> -C
110.4	s	—	5-C
87.1	d	180	2-C
84.3	d	180	3-C
80.6	d	178	4-C
73.2	d	179	1-C
56.1	s	—	6-C
25.5	q	128	1'- <u>CH</u> ₃

3.3.3. ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetracarbonyl(μ - $\eta^{5:5}$ -1,2-dicyclopentadiendiyl-1,2-dimethyl-1,2-diphenylethan)dieisen(Fe-Fe) (4)

Wie in seinem ^1H -NMR-Spektrum kann auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex 4, aufgrund der C_2 -Symmetrie im Ligandensystem nur der halbe Signalsatz detektiert werden. Darüber hinaus befindet sich das System bei einer Meßtemperatur von 298 K bereits im Bereich des schnellen Austauschs, so daß auch für die *meta*- und *ortho*-Kohlenstoffatome am Phenylsystem bei 129.7 ppm bzw. 126.4 ppm jeweils nur ein Dublett detektiert werden kann. Der Kohlenstoff in *ipso*-Position liefert ein Singulett bei 143.6 ppm, während der *para*-Kohlenstoff ein Dublett mit 160 Hz bei 126.7 ppm bildet. Eine größere Aufspaltung mit etwa 180 Hz erfahren die Signale der Kohlenstoffatome des Fünfringsystems, die im Bereich von 80.9 ppm bis 96.2 ppm in Resonanz treten, während $1'\text{-C}$ wiederum als Singulett bei 107.2 ppm zu detektieren ist. Der sp^3 -hybridisierte Kohlenstoff der Ethylenbrücke erscheint mit 51.4 ppm tieffeldverschoben, was auf den Ringstromeffekt der aromatischen Systeme zurückgeführt werden kann. Im erwarteten Bereich bei 27.1 ppm ist das Quartett der Methylgruppe zu beobachten, welches eine Aufspaltung von 128 Hz besitzt. Aufgrund seiner Lage, kann das Singulett bei 272.7 ppm den beiden verbrückenden Carbonylliganden zugeordnet werden, während das Singulett bei 210.3 ppm die terminal gebundenen Carbonylfunktionen repräsentiert.

Abb. 3.3.5: Konstitutionsformel von 4

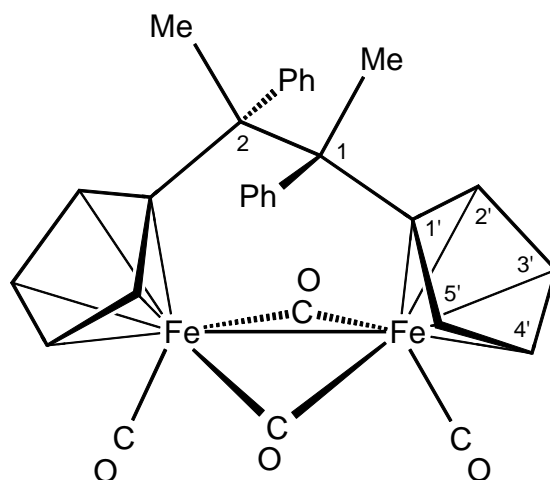
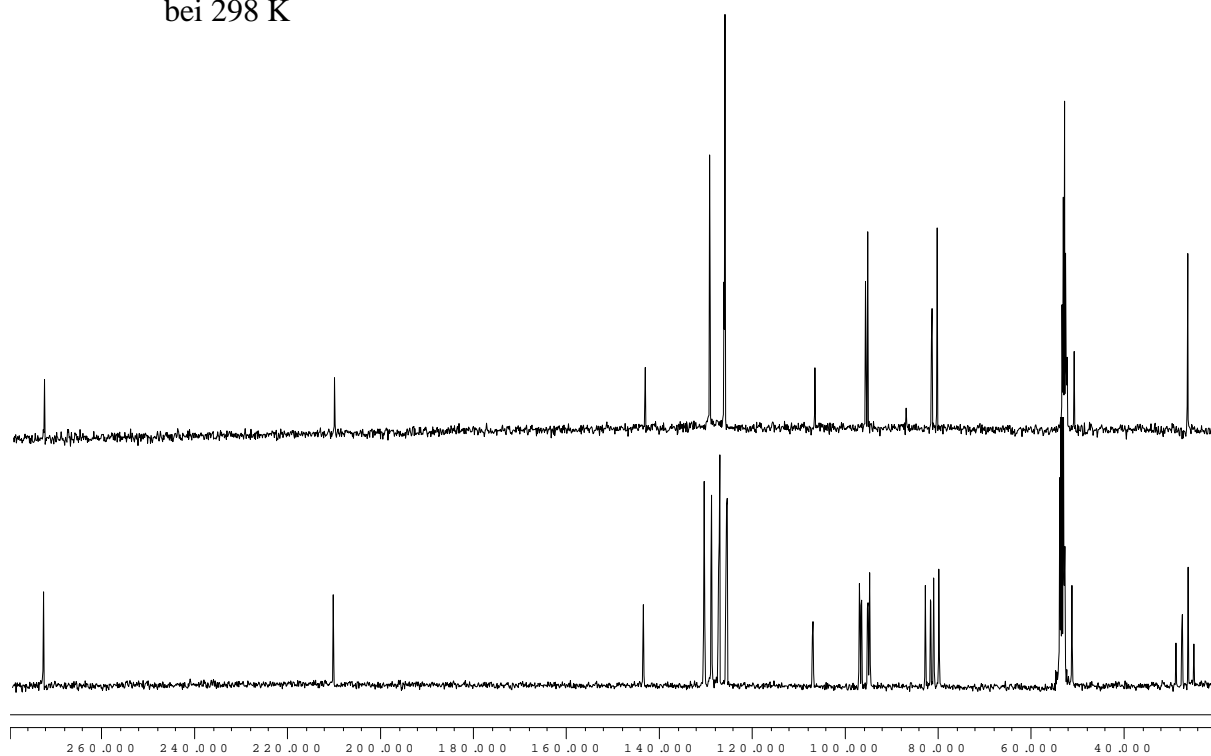


Abb. 3.3.6: Entkoppeltes und gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **4** in CD_2Cl_2 bei 298 K



Tab. 3.3.3: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von Verbindung **4** in CD_2Cl_2 bei 298 K

δ [ppm]	Form	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	Zuordnung
272.7	s	—	CO
210.3	s	—	CO
143.6	s	—	<i>i</i> -C
129.7	d (2C)	156	<i>m</i> -C
126.7	d	160	<i>p</i> -C
126.4	d (2C)	160	<i>o</i> -C
107.2	s	—	1'-C
96.2	d	177	5'-C
95.8	d	178	4'-C
83.0	d	180	2'-C
80.9	d	180	3'-C
51.4	s	—	1-C
27.1	q	128	1- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$

3.3.4. ^{13}C -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (1)

Der organische Ligand von Verbindung 1 wird durch achtzehn Signale im Bereich zwischen 141.3 ppm und 83.7 ppm repräsentiert. Ein Indiz dafür, daß sich das System im Zustand des langsamen Austausches befindet ist darin zu sehen, daß im ^{13}C -NMR-Spektrum von 1 für jedes Kohlenstoffatom je ein Signal gefunden werden kann. Hierbei treten die Signale des komplexierten Phenylsystems aufgrund der Koordination am Tricarbonylisenfragment grundsätzlich hochfeldverschoben und in einem größeren Bereich in Resonanz als die Signale des freien Phenylsystems, welche zwischen 141.3 ppm und 128.8 ppm zu liegen kommen. Zwar können am koordinierten System die Signale der Kohlenstoffatome 3'-C bis 6'-C weiterhin im aromatischen Bereich zwischen 124.8 ppm und 128.6 ppm aufgefunden werden, die Signale der Kohlenstoffkerne 1'-C und 2'-C in *ipso*- und *ortho*-Position erscheinen jedoch stark hochfeldverschoben bei 85.7 ppm und 68.8 ppm. Dies kann durch deren Beteiligung am Enylsystem, welches an das Tricarbonylisenfragment koordiniert ist, begründet werden. Auch 6-C, das dritte Kohlenstoffatom des Enylsystems, tritt mit 66.5 ppm hochfeldverschoben in Resonanz.

Mit Kopplungen von 180 Hz zeichnen sich die Dubletts der Kohlenstoffatome 1-C bis 4-C bei 72.6 ppm, 83.7 ppm, 86.6 ppm und 82.6 ppm aus, während 5-C bei 110.7 ppm ein Singulett bildet. Die übrigen drei Singuletts bei tiefem Feld von 218.8 ppm, 217.5 ppm und 215.0 ppm repräsentieren die fünf Carbonylliganden.

Abb. 3.3.7: Konstitutionsformel von 1

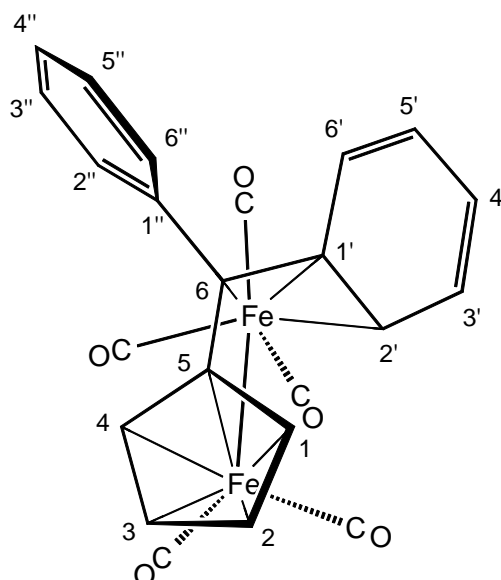
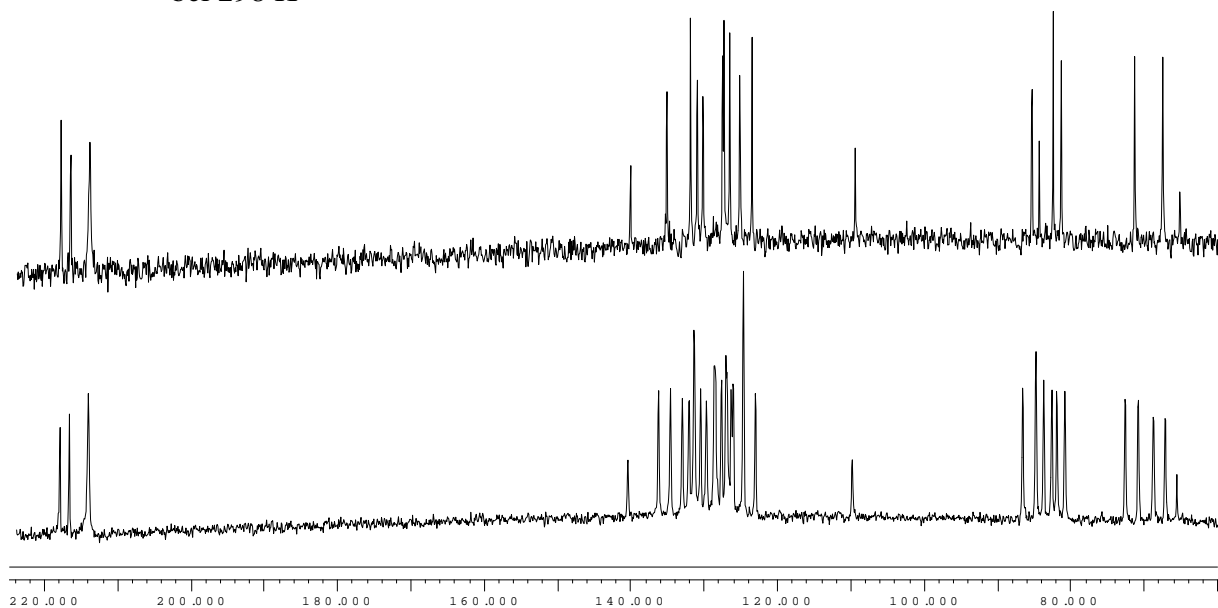


Abb. 3.3.8: Entkoppeltes und gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 1 in CD_2Cl_2 bei 298 K



Tab. 3.3.4: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von Verbindung 1 in CD_2Cl_2 bei 298 K

δ [ppm]	Form	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	Zuordnung
218.8	s	—	CO
217.5	s	—	CO
215.0	s	—	CO
141.3	s	—	1"-C
136.4	d	163	6"-C
133.1	d	161	2"-C
132.2	d	158	3"-C
131.4	d	164	5"-C
128.8	d	159	4"-C
128.6	d	160	5'-C
127.8	d	135	3'-C
126.4	d	140	6'-C
124.8	d	166	4'-C
110.7	s	—	5-C
86.6	d	180	3-C
85.7	s	—	1'-C

83.7	d	180	2-C
82.6	d	180	4-C
72.6	d	179	1-C
68.8	d	163	2'-C
66.5	s	—	6-C

3.3.5. ^{13}C -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(*E*-prop-1-enyl)fulven]-dieisen(*Fe-Fe*) (5)

Das Fulvensystem von Komplex 5 besitzt in α -Position zu 6-C eine vinyliche Doppelbindung, so daß bei der Koordination an das Pentacarbonyldieisenfragment ein exocyclisches Enylsystem ausgebildet werden kann.

Der terminale Kohlenstoff des Enylsystems, in Nachbarschaft zur Methylgruppe, tritt bei hohem Feld von 51.2 ppm in Resonanz. Dessen Signal wird aufgrund einer $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplung von 167 Hz zum Dublett aufgespalten, während der sp^3 -hybridisierte Kohlenstoff der Methylgruppe im aliphatischen Bereich bei 20.1 ppm mit einer Aufspaltung von 128 Hz als Quartett erscheint. Die Dubletts bei 63.7 ppm bzw. 91.0 ppm mit einer Aufspaltung von etwa 160 Hz können dem Kohlenstoff in zentraler Position am Enylsystem sowie dem Kohlenstoff in Nachbarschaft zum Fünfringsystem zugeordnet werden.

Das Fünfringsystem selbst wird durch vier Dubletts mit 180 Hz bei 72.4 ppm, 87.8 ppm, 82.8 ppm, 80.9 ppm und das Singulett bei 83.2 ppm repräsentiert, während die Carbonylliganden drei Singulett bei 219.2 ppm, 217.6 ppm und 215.4 ppm verursachen.

Abb. 3.3.9: Konstitutionsformel von 5

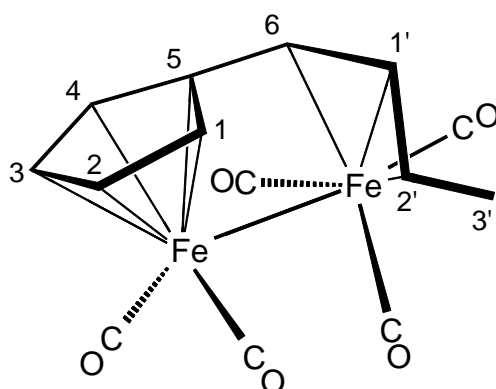
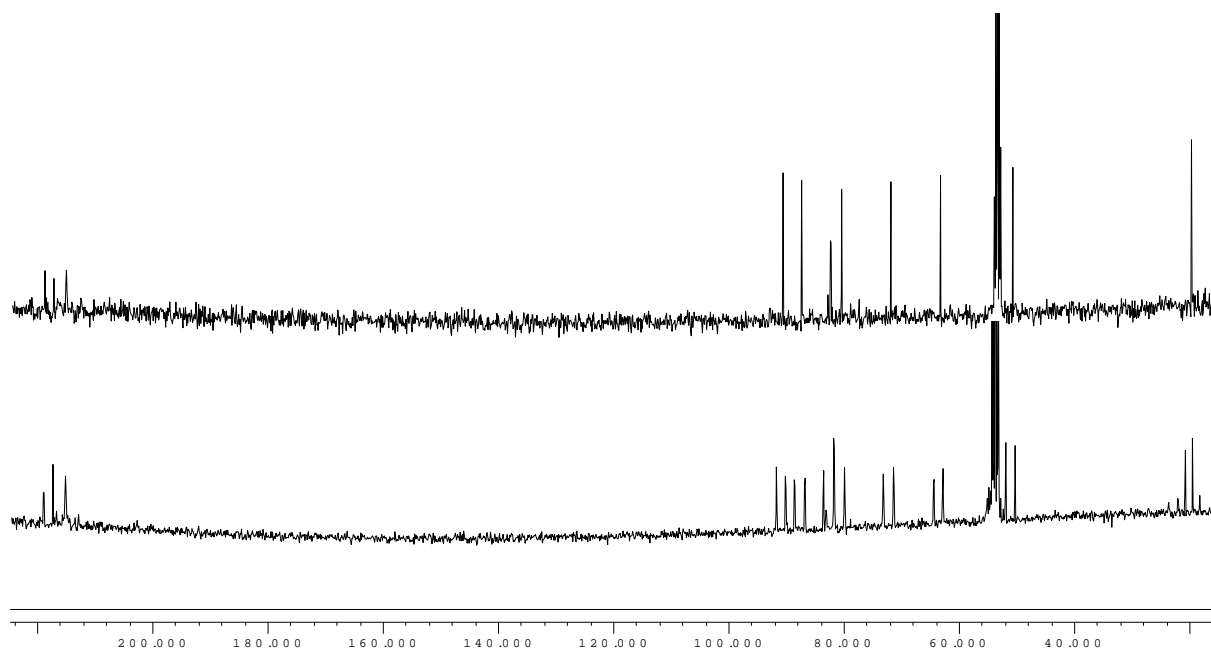


Abb. 3.3.10: Entkoppeltes und gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **5** in CD_2Cl_2 bei 298 K



Tab. 3.3.5: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von Verbindung **5** in CD_2Cl_2 bei 298 K

δ [ppm]	Form	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	Zuordnung
219.2	s	—	CO
217.6	s	—	CO
215.4	s	—	CO
91.0	d	161	6-C
87.8	d	180	2-C
83.2	s	—	5-C
82.8	d	181	3-C
80.9	d	178	4-C
72.4	d	180	1-C
63.7	d	160	1'-C
51.2	d	167	2'-C
20.1	q	128	3'-C

3.3.6. ^{13}C -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ -3,4,1''- η :1,2,1',1'',2''- η -5(3'',3''-dimethylbut-1''-en-1'',2''-diyl)-2-diphenylmethylcyclopent-3-en-1-yl]-dieisen(*Fe-Fe*) (7)

Verbindung 7 entsteht bei der photochemischen Umsetzung von 1 mit *tert*-Butylacetylen. Hierbei insertiert das Alkin in β -Stellung am Fulven in die Eisen-Kohlenstoffbindung, wobei die CC-Bindungsknüpfung an der 2-Position des Alkins erfolgt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum verursachen die beiden Phenylreste Resonanzen im aromatischen Bereich zwischen 146.6 ppm und 126.2 ppm. Im gleichen Bereich kann das Singulett, hervorgerufen durch 2''-C bei 129.2 ppm sowie das Dublett von 1''-C bei 126.6 ppm mit einer Aufspaltung von 158 Hz detektiert werden. Der starke Tieffeldshift von 1''-C ist hierbei charakteristisch für eine σ - π -koordinierte Vinyleneinheit. Auch 1'-C erfährt eine starke Tieffeldverschiebung nach 98.4 ppm, welche in diesem Fall durch den Ringstromeffekt der beiden aromatischen Substituenten begründet werden kann. Gemeinsam mit 1-C und 2-C ist 1'-C am Aufbau des Enylsystem beteiligt, an welchem eine Dicarboxyleiseneinheit koordiniert ist. Durch die Koordination des Metalls erfährt das Signal von 1-C einen Hochfeldshift bis auf 23.6 ppm, die Aufspaltung zum Dublett mit 180 Hz weist jedoch auf den sp^2 -Charakter des Kohlenstoffs hin. Im Gegensatz dazu erscheint das Singulett, hervorgerufen durch 2-C, nur leicht hochfeldverschoben bei 83.3 ppm. Die beiden sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffe 3-C und 4-C bilden Dubletts bei 62.2 ppm und 61.6 ppm mit Aufspaltungen von 171 Hz bzw. 174 Hz, während der sp^3 -hybridisierte Kohlenstoff 5-C bei 46.8 ppm an der kleineren Aufspaltung von 147 Hz identifiziert werden kann. Die ^{13}C -Kerne der *tert*-Butylgruppe verursachen ein Singulett bei 36.8 ppm für den zentralen Kohlenstoff sowie ein intensives Quartett bei 27.9 ppm mit 127 Hz für die drei Kohlenstoffatome der Methylgruppen. Überdies repräsentieren drei Singulets bei tiefstem Feld um 215 ppm die fünf Carbonylliganden.

Abb. 3.3.11: Konstitutionsformel von 7

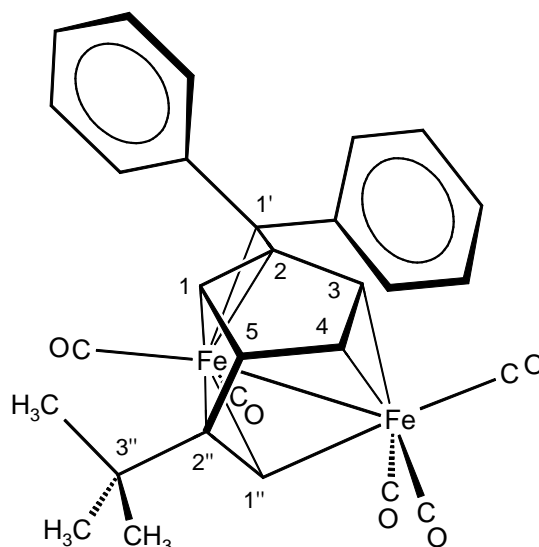
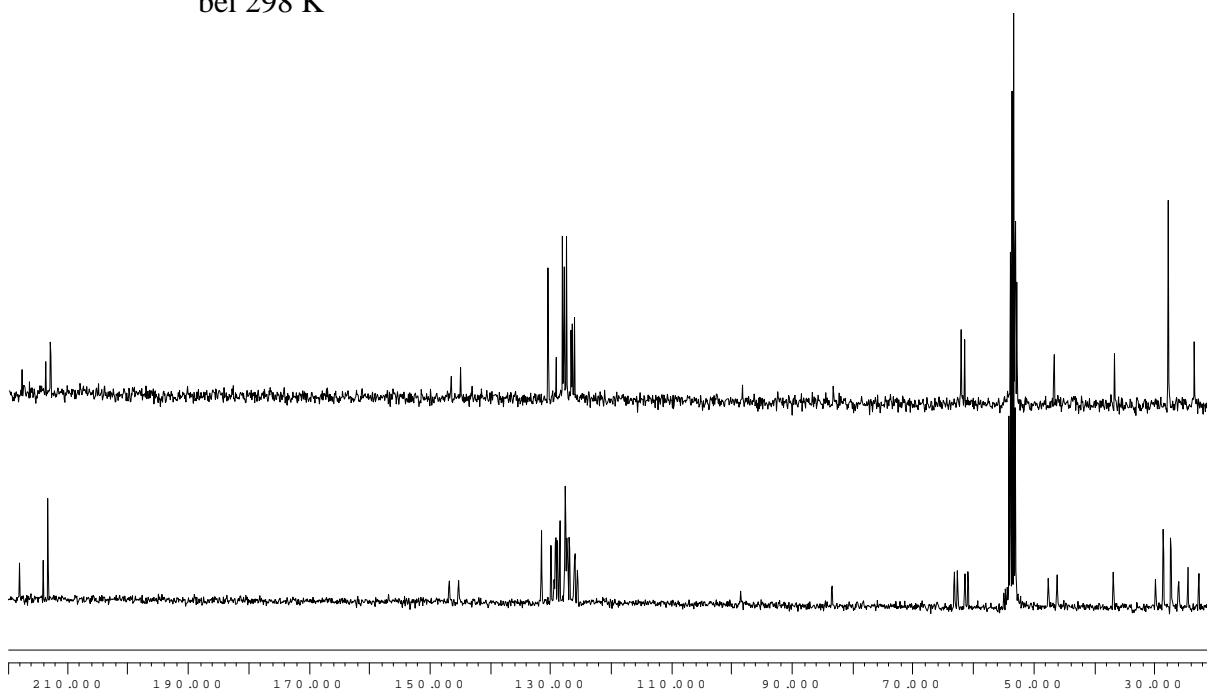


Abb. 3.3.12: Entkoppeltes und gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 7 in CD_2Cl_2 bei 298 K



Tab. 3.3.6: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von Verbindung 7 in CD_2Cl_2 bei 298 K

δ [ppm]	Form	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	Zuordnung
217.6	s	—	CO
213.7	s	—	CO
212.9	s	—	CO
146.6	s	—	<i>i</i> -C
145.1	s	—	<i>i</i> -C
130.5	d (2C)	158	<i>m</i> -C
129.2	s	—	2"-C
128.2	d (2C)	158	<i>o</i> -C
127.9	d (2C)	158	<i>m</i> -C
127.5	d (2C)	158	<i>o</i> -C
126.7	d	160	<i>p</i> -C
126.6	d	158	1"-C
126.2	d	160	<i>p</i> -C
98.4	s	—	1'-C
83.3	s	—	2-C

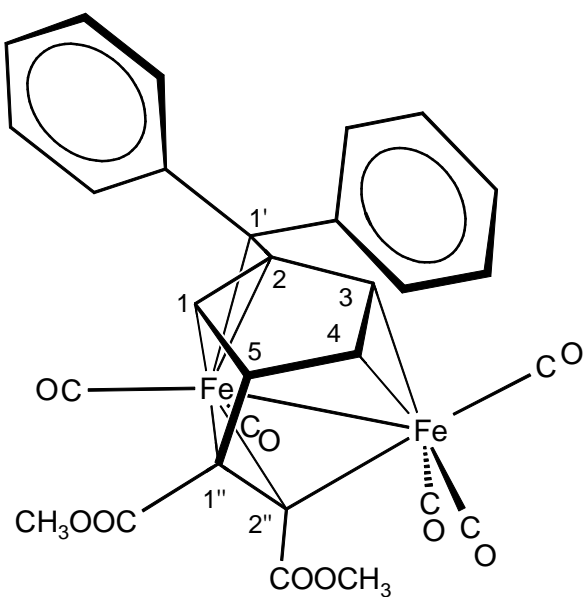
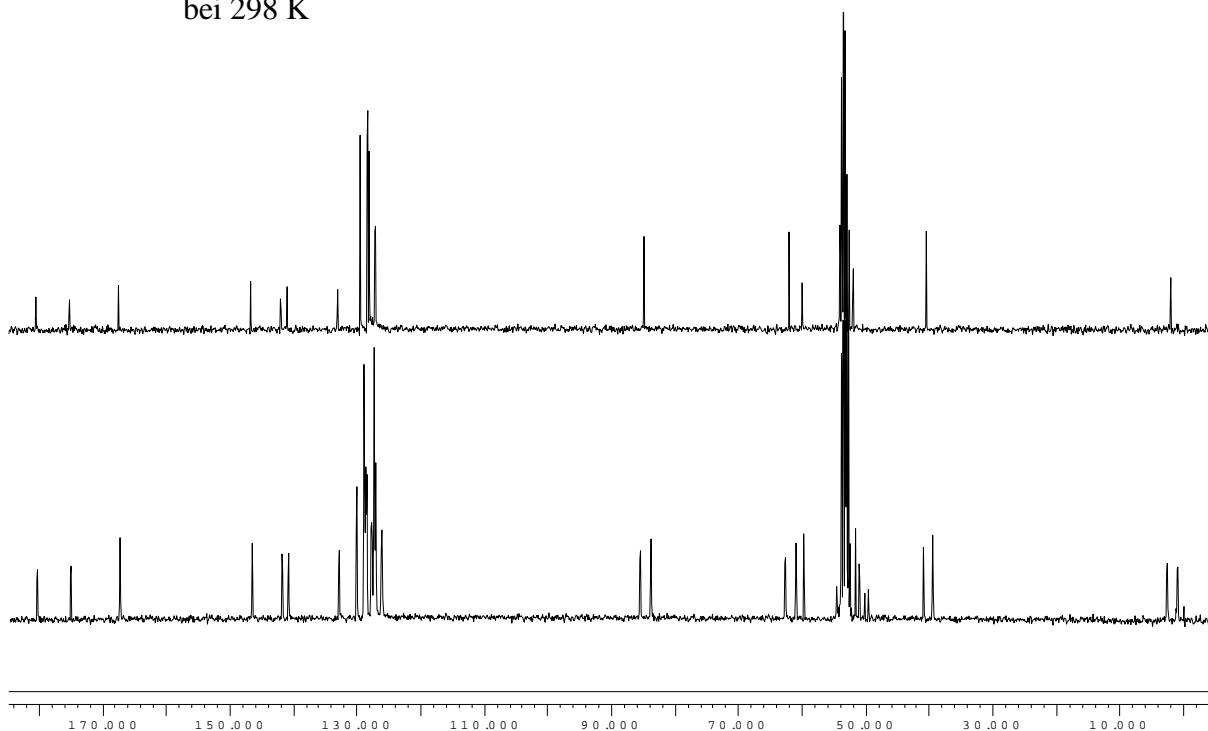
62.2	d	171	3-C
61.6	d	174	4-C
46.8	d	147	5-C
36.8	s	—	3''-C
27.9	q	127	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$
23.6	d	180	1-C

3.3.7. ^{13}C -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ -3,4,2''- η :1,2,1',1'',2''- η -5(1'',2''-dimethoxycarbonyl-1''-en-1'',2''-diyl)-2-diphenylmethylencyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*) (**9**)

Bei Komplex **9** handelt es sich um eine analoge Verbindung zu **7** mit zwei Methoxycarbonylsubstituenten in 1''- und 2''-Position an der Vinylseitenkette. Bei tiefstem Feld treten die beiden Carbonyl-Kohlenstoffkerne der Methoxycarbonylgruppen bei 175.3 ppm und 180.5 ppm in Resonanz. Darüber hinaus verursachen die Kohlenstoffatome 1''-C und 2''-C der Vinyleneinheit zwei Singulettts bei 146.7 ppm und 167.5 ppm, wobei sie aufgrund der σ -Koordination des Tricarbonylisenfragmentes an 2''-C eine deutliche Differenz von nahezu 21 ppm in ihrer chemischen Verschiebung besitzen. Die beiden Quartetts der Methoxycarbonylgruppen können bei 52.0 ppm und 52.6 ppm aufgefunden werden.

Wiederum erscheint das Singulett, hervorgerufen durch 1'-C, aufgrund des Ringstromeffektes der beiden Phenylsubstituenten stark tieffeldverschoben bei 133.1 ppm, während die Phenylkohlenstoffe Signale im Bereich von 142.0 ppm bis 127.1 ppm bilden.

Das verbleibende Singulett im ^{13}C -NMR-Spektrum von **9** kann somit dem zentralen Kohlenstoffatom des Enylsystems 2-C zugeordnet werden, dessen Signal sich bei 60.0 ppm befindet. Vier Dubletts bei 84.9 ppm, 62.1 ppm, 40.4 ppm und 2.0 ppm repräsentieren die vier übrigen Positionen des Fünfringes. Die kleinere Aufspaltung von 146 Hz erlaubt die eindeutige Zuordnung des Dubletts bei 40.4 ppm zu 5-C, während eine Absorption bei hohem Feld von 2.0 ppm eine Zuordnung zu 1-C gestattet. Folglich entsprechen die beiden letzten Dubletts bei 84.9 ppm und 62.1 ppm den beiden Kohlenstoffkernen in 3- und 4-Position. Für die fünf Carbonylliganden können nur schwache Resonanzen bei etwa 210 ppm detektiert werden.

Abb. 3.3.13: Konstitutionsformel von **9**Abb. 3.3.14: Entkoppeltes und gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **9** in CD_2Cl_2 bei 298 K

Tab. 3.3.7: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von Verbindung **9** in CD_2Cl_2 bei 298 K

δ [ppm]	Form	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	Zuordnung
211.5	s	—	CO
209.3	s	—	CO
207.5	s	—	CO
180.5	s	—	2''-COOCH ₃
175.3	s	—	1''-COOCH ₃
167.5	s	—	2''-C
146.7	s	—	1''-C
142.0	s	—	<i>i</i> -C
141.0	s	—	<i>i</i> -C
133.1	s	—	1'-C
129.5	d (2C)	159	<i>m</i> -C
128.4	d (2C)	159	<i>m</i> -C
128.3	d (2C)	160	<i>o</i> -C
128.1	d (2C)	160	<i>o</i> -C
127.2	d	160	<i>p</i> -C
127.1	d	160	<i>p</i> -C
84.9	d	170	3-C
62.1	d	173	4-C
60.0	s	—	2-C
52.6	q	147	2''-COOCH ₃
52.0	q	148	1''-COOCH ₃
40.4	d	146	5-C
2.0	d	167	1-C

3.3.8. ^{13}C -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ -3,4,3''- η :1,2,1',2'',3''- η -5(but-2''-en-2'',3''-diyl)-2(1'-phenylethylidene)cyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*) (**11**)

Verbindung **11** entsteht bei der photochemischen Umsetzung von **2** mit 2-Butin in *n*-Pentan bei 243 K. Somit besitzt **11** nur einen Phenylsubstituenten in 1'-Position, dessen Signale zwischen 146.6 ppm und 126.5 ppm zu liegen kommen. Das Quartett des Methylsubstituenten in 1'-Position erscheint bei 28.4 ppm, während die beiden Methylsubstituenten der exocyclischen Vinylengruppe zwei Quartetts bei 27.4 ppm und 19.7 ppm verursachen. Analog den zuvor vorgestellten Verbindungen hat die σ - π -Koordination der Vinyleneinheit einen starken Tieffeldshift der Signale der betroffenen Kohlenstoffkerne zur Folge. Somit wird dem Kohlenstoffatom in 3''-Position das Singulett bei tiefem Feld (151.7 ppm) zugeordnet, während 2''-C ein Singulett bei 92.6 ppm hervorruft. Anhand ihrer Lage im ^{13}C -NMR-Spektrum sowie anhand des Vergleichs mit Spektren von analogen Verbindungen können die beiden übrigen Singulett bei 96.2 ppm und 82.4 ppm den Kohlenstoffatomen in 1'-Position und 2-Position zugeordnet werden. Von den vier verbleibenden Dubletts erscheint wiederum das Dublett von 1-C bei höchstem Feld (28.1 ppm, 180 Hz), während die beiden Dubletts der olefinischen Kohlenstoffe in 3- und 4-Position bei 57.6 ppm und 56.0 ppm Aufspaltungen von 174 Hz und 176 Hz zeigen. Bei 52.4 ppm kann das Signal des sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffes in 5-Position anhand der kleineren Aufspaltung von 142 Hz, identifiziert werden. Des weiteren verursachen die Carbonylliganden zwei Singulett bei tiefstem Feld von 216.3 ppm und 213.4 ppm.

Abb. 3.3.15: Konstitutionsformel von **11**

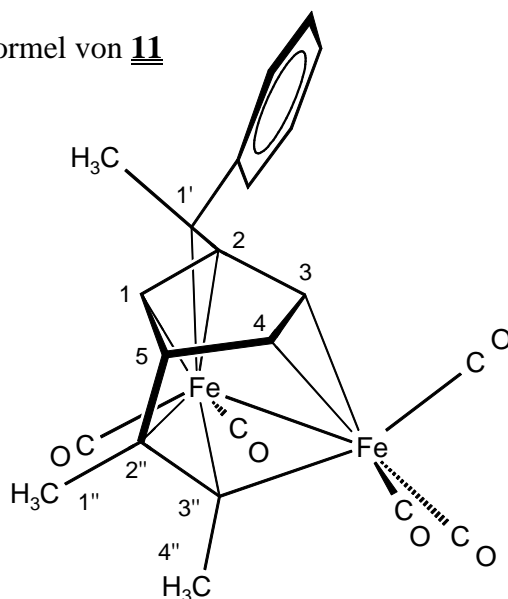
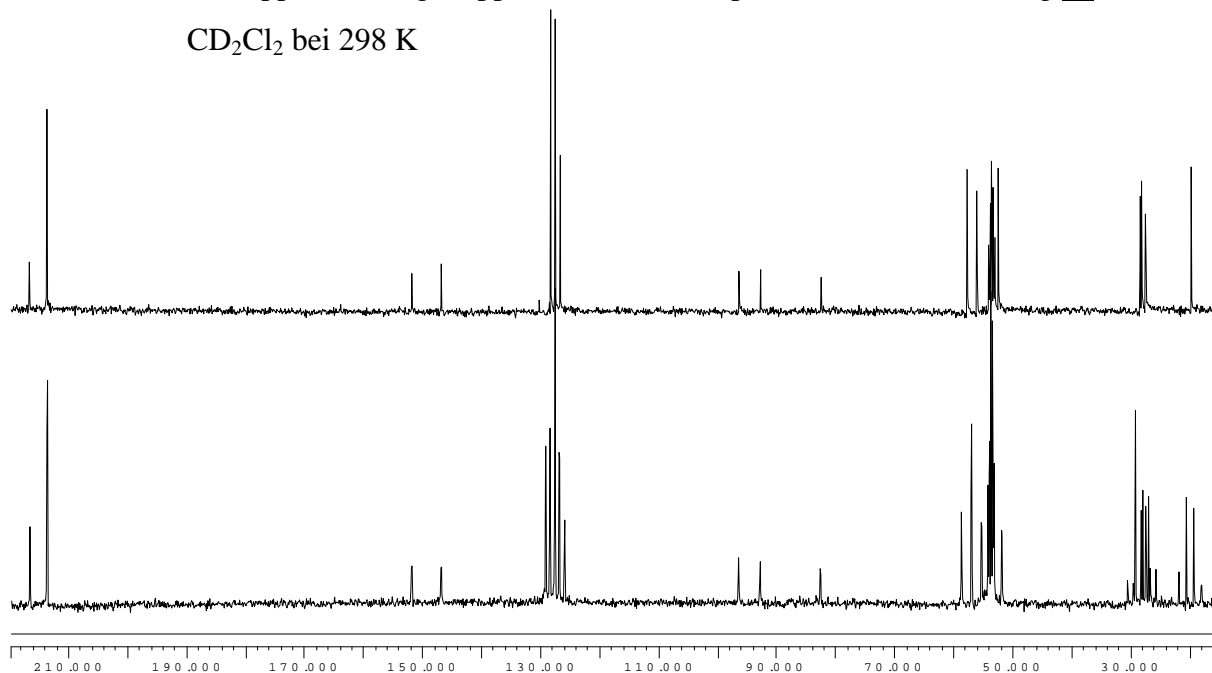


Abb. 3.3.16: Entkoppeltes und gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **11** in CD_2Cl_2 bei 298 K



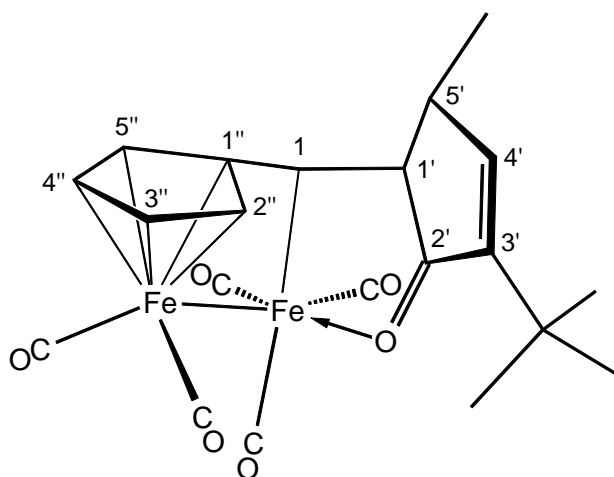
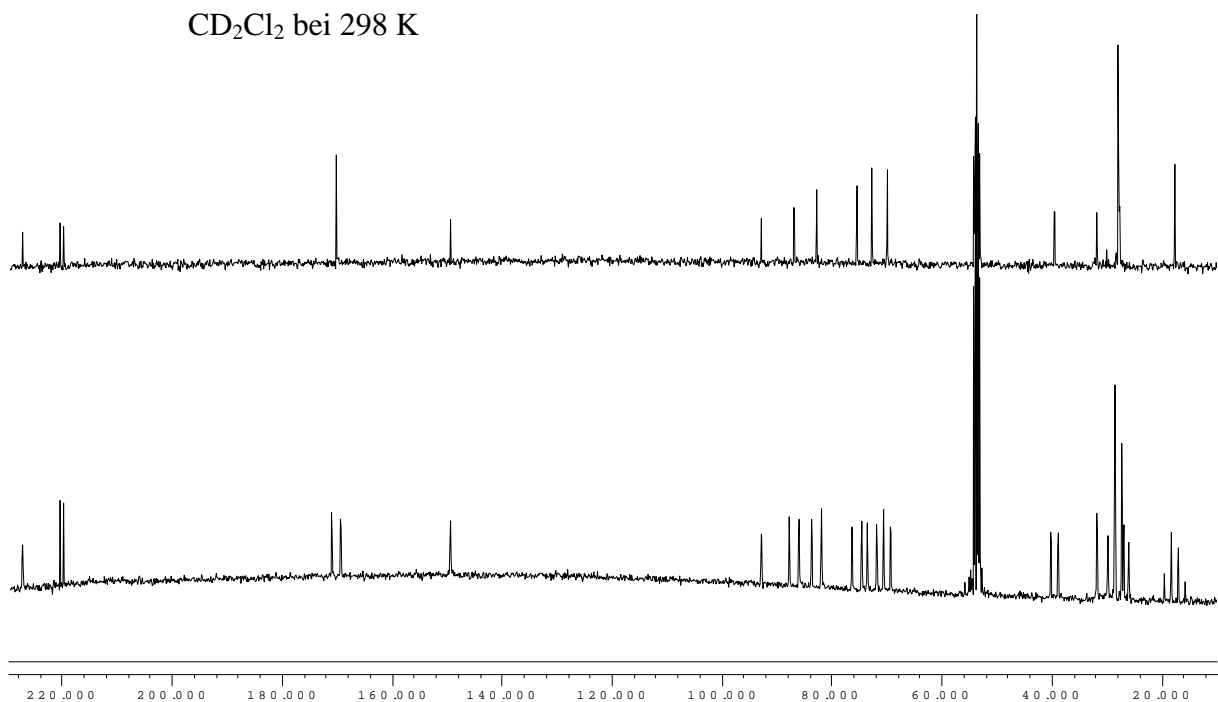
Tab. 3.3.8: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von Verbindung **11** in CD_2Cl_2 bei 298 K

δ [ppm]	Form	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	Zuordnung
216.3	s	—	CO
213.4	s	—	CO
151.7	s	—	3"-C
146.6	s	—	<i>i</i> -C
128.2	d (2C)	160	<i>o</i> -C
127.4	d (2C)	157	<i>m</i> -C
126.5	d	161	<i>p</i> -C
96.2	s	—	1'-C
92.6	s	—	2"-C
82.4	s	—	2-C
57.6	d	174	3-C
56.0	d	176	4-C
52.4	d	142	5-C
28.4	q	128	1'- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
28.1	d	180	1-C
27.4	q	127	4"-C
19.7	q	128	1"-C

3.3.9. ^{13}C -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl- $1\kappa^3\text{C},2\kappa^2\text{C}$ - $[\eta^5\text{-cyclopentadienyl-}(3'\text{-tert-butyl-5'-methylcyclopent-3'-en-2'-on-1'-yl-1}\kappa\text{O})\text{methyl-1}\kappa^1\text{C}]$ dieisen- (Fe-Fe) (**19**)

Verbindung **19** entsteht bei der Photoreaktion von **5** mit *tert*-Butylacetylen. Hierbei stellt eine Methyleinheit mit zwei Fünfringen als Substituenten das Grundgerüst des organischen Liganden von **19** dar, welcher an ein Pentacarbonyldieisenfragment koordiniert vorliegt. Während einer der Fünfringe bereits im Fulvenliganden von **5** vorhanden ist, wird der zweite erst im Verlauf der Reaktion aufgebaut. Dies geschieht über die Insertion des eingesetzten Alkins sowie eines CO-Moleküls zwischen die Eisen-Kohlenstoffbindung in terminaler Position am Enylsystem in **5**, worauf im Anschluß die Cyclisierung zum Cyclopentenonring erfolgt.

Anhand der hohen Aufspaltung mit annähernd 180 Hz, sowie der Lage im ^{13}C -NMR-Spektrum, können die vier Dubletts zwischen 86.7 ppm und 72.5 ppm sowie das Singulett bei 92.7 ppm den Kohlenstoffatomen am unsubstituierten Fünfring zugeordnet werden. Aufgrund der σ -Koordination an das Tricarbonyleisenfragment präsentiert sich der zentrale Methylenkohlenstoff 1-C deutlich hochfeldverschoben bei 27.5 ppm als Dublett, mit einer typischen Aufspaltung von 155 Hz. Hingegen zeigen die Dubletts bei 39.3 ppm und 69.8 ppm, hervorgerufen durch 1'-C und 5'-C, infolge der sp^3 -Hybridisierung lediglich eine Aufspaltung von 133 Hz bzw. 127 Hz. Der starke Tieffeldshift des Signals von 5'-C kann auf den Einfluß des benachbarten positivierten Kohlenstoffs 4'-C zurückgeführt werden, der sich in Konjugation zur elektronenziehenden Carbonylfunktion befindet. Dies spiegelt sich auch in der Lage des Dubletts von 4'-C selbst wieder, welches stark tieffeldverschoben bei 170.1 ppm mit einer Aufspaltung von 163 Hz erscheint. Der Kohlenstoff der Carbonylfunktion sowie dessen benachbarter Kohlenstoffkern in 3'-Position verursachen zwei Singuletts bei tiefstem Feld von 227.2 ppm und 149.3 ppm, während sich das Singulett des zentralen Kohlenstoffs der *tert*-Butylgruppe bei 31.6 ppm befindet. Den drei Methylsubstituenten der *tert*-Butylgruppe kann das Quartett mit hoher Intensität bei 27.7 ppm zugeordnet werden, das Quartett mit geringerer Intensität bei 17.4 ppm entspricht dem Methylsubstituenten in 5'-Position. Des weiteren ergeben die fünf Carbonylliganden zwei Singuletts bei etwa 220 ppm.

Abb. 3.3.17: Konstitutionsformel von **19**Abb. 3.3.18: Entkoppeltes und gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **19** in CD_2Cl_2 bei 298 K

Tab. 3.3.9: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von Verbindung **19** in CD_2Cl_2 bei 298 K

δ [ppm]	Form	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	Zuordnung
227.2	s	—	2'-CO
220.4	s	—	CO
219.8	s	—	CO
170.1	d	163	4'-C
149.3	s	—	3'-C
92.7	s	—	1"-C
86.7	d	178	4"-C
82.6	d	180	3"-C
75.3	d	178	5"-C
72.5	d	174	2"-C
69.8	d	127	5'-C
39.3	d	133	1'-C
31.6	s	—	3'-(<u>C</u> (CH_3) ₃)
27.7	q	126	3'-(C(<u>C</u> (CH_3) ₃))
27.5	d	155	1-C
17.4	q	127	5'- <u>CH</u> ₃

3.3.10. ^{13}C -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[μ -1,2,3,4,5- η :1',2',5'- η -cyclopentadienyl-1(3',4'-dimethylhexa-1',4'-dien-1',5'-diyl)]dieisen(*Fe-Fe*) (**16**)

Verbindung **16** stellt ein Zwischenprodukt bei der Genese des Cyclopentenonsystems in **17** dar. Hierbei besitzt der organische Ligand in Komplex **16** ein Cyclopentadienylsystem mit 1,4-Pentadiendiylseitenkette.

Sechzehn Signale bilden das ^{13}C -NMR-Spektrum von **16**, von denen vier Dubletts mit etwa 180 Hz bei 90.2 ppm, 84.4 ppm, 81.1 ppm und 77.1 ppm sowie ein Singulett bei 103.0 ppm das Cyclopentadienylsystem repräsentieren. Anhand der kleinen Kopplung von 129 Hz kann das Dublett bei 45.0 ppm dem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff 3'-C zugeordnet werden, während die beiden Dubletts mit einer größeren Aufspaltung von 170 Hz und 164 Hz bei 81.0 ppm und 67.1 ppm den beiden Kohlenstoffkernen in 1'- und 2'-Position entsprechen. Durch ihre Lage zeigen die Signale von 1'-C und 2'-C eine Koordination der Doppelbindung an das Tricarbonylisenfragment an. Typisch für das σ -koordinierte, olefinische Kohlenstoffatom 5'-C erweist sich eine starke Tieffeldverschiebung nach 184.6 ppm. Diese macht sich auch an dessen Methylsubstituenten bemerkbar, dessen Quartett mit 31.2 ppm bei tieferem Feld erscheint, als die beiden Quartetts der übrigen Methylsubstituenten. Diese liefern Resonanzen bei 23.3 ppm sowie 21.1 ppm. Neben dem verbleibenden Singulett für 4'-C bei 71.2 ppm werden für die Carbonylliganden drei Signale bei tiefstem Feld um 220 ppm gefunden.

Abb. 3.3.19: Konstitutionsformel von **16**

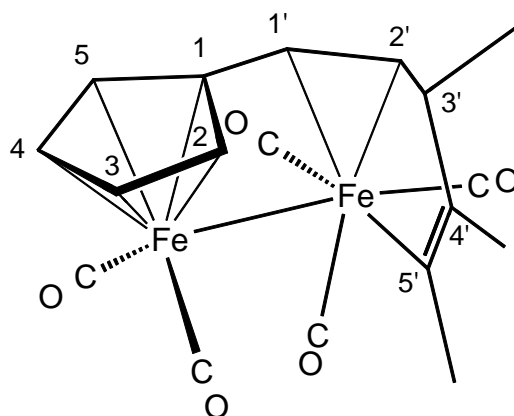
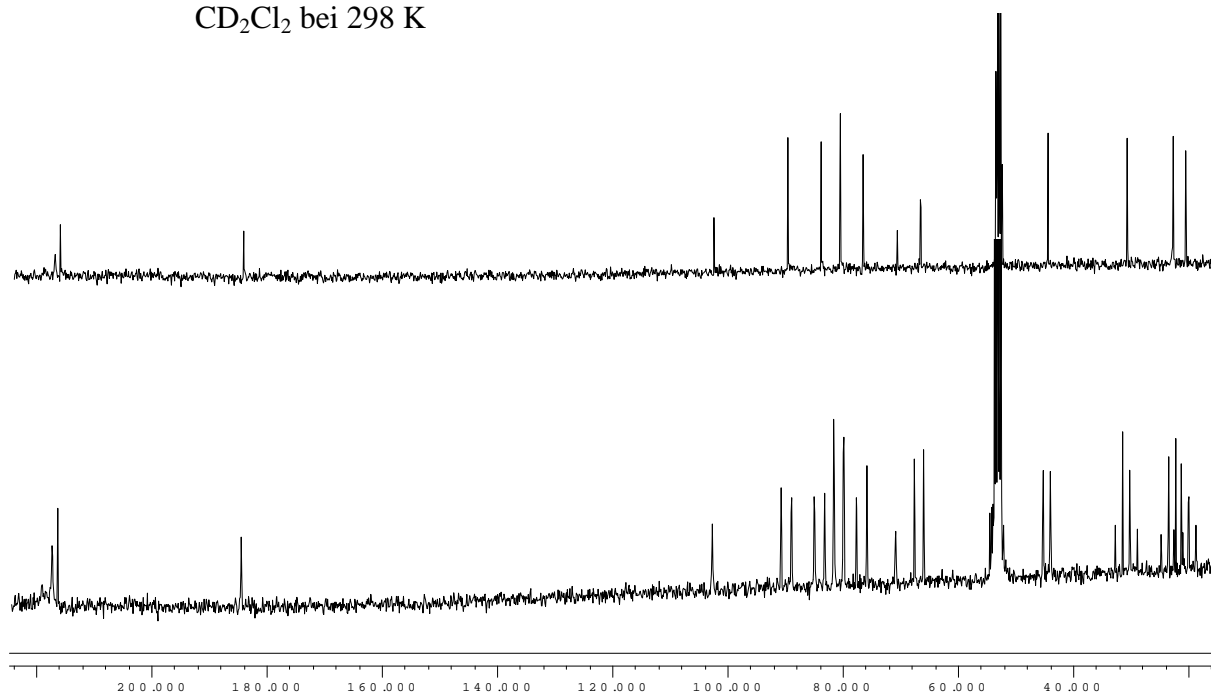


Abb. 3.3.20: Entkoppeltes und gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **16** in CD_2Cl_2 bei 298 K



Tab. 3.3.10: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von Verbindung **16** in CD_2Cl_2 bei 298 K

δ [ppm]	Form	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	Zuordnung
219.3	s	—	CO
217.4	s	—	CO
216.5	s	—	CO
184.6	s	—	5'-C
103.0	s	—	1-C
90.2	d	180	3-C
84.4	d	179	4-C
81.1	d	178	5-C
81.0	d	170	1'-C
77.1	d	181	2-C
71.2	s	—	4'-C
67.1	d	164	2'-C
45.0	d	129	3'-C
31.2	q	127	5'-CH ₃
23.3	q	127	4'-CH ₃
21.1	q	127	3'-CH ₃

3.4. Röntgenographische Molekül- und Kristallstrukturbestimmung

3.4.1. Molekül und Kristallstruktur von Pentacarbonyl[μ -3,4,1''- η :1,2,1',1'',2''- η -5(3'',3''-dimethylbut-1''-en-1'',2''-diyl)-2-diphenylmethylencyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*) (7)

Verbindung 7 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2) mit den Zellkonstanten $a = 879.9(6)$ pm, $b = 1014.3(9)$ pm, $c = 1530.7(10)$ pm, $\alpha = 72.79(5)^\circ$, $\beta = 76.20(5)^\circ$ und $\gamma = 78.49(5)^\circ$. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.4.1 und 3.4.2 angegeben, während die Lageparameter der Atome sowie die kristallographischen Daten dem Anhang entnommen werden können.

Komplex 7 entsteht bei der photochemischen Umsetzung von 1 mit *tert*-Butylacetylen. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß das eingesetzte Alkin in β -Position am Fulvensystem in die Eisen-Kohlenstoffbindung insertiert, wobei die CC-Bindung von der 2-Position des Alkins ausgeht.

Der organische Ligand ist an ein Tricarbonyleisenfragment $\eta^{2:1}$ - und an ein Dicarbonyleisenfragment $\eta^{3:2}$ -koordiniert. Die beiden Phenylsubstituenten sind nicht mehr in die Koordination mit einbezogen und sämtliche Carbonylgruppen sind terminaler Natur. Die Eisen-Eisen-Bindung ist intakt und besitzt eine Länge von 274 pm.

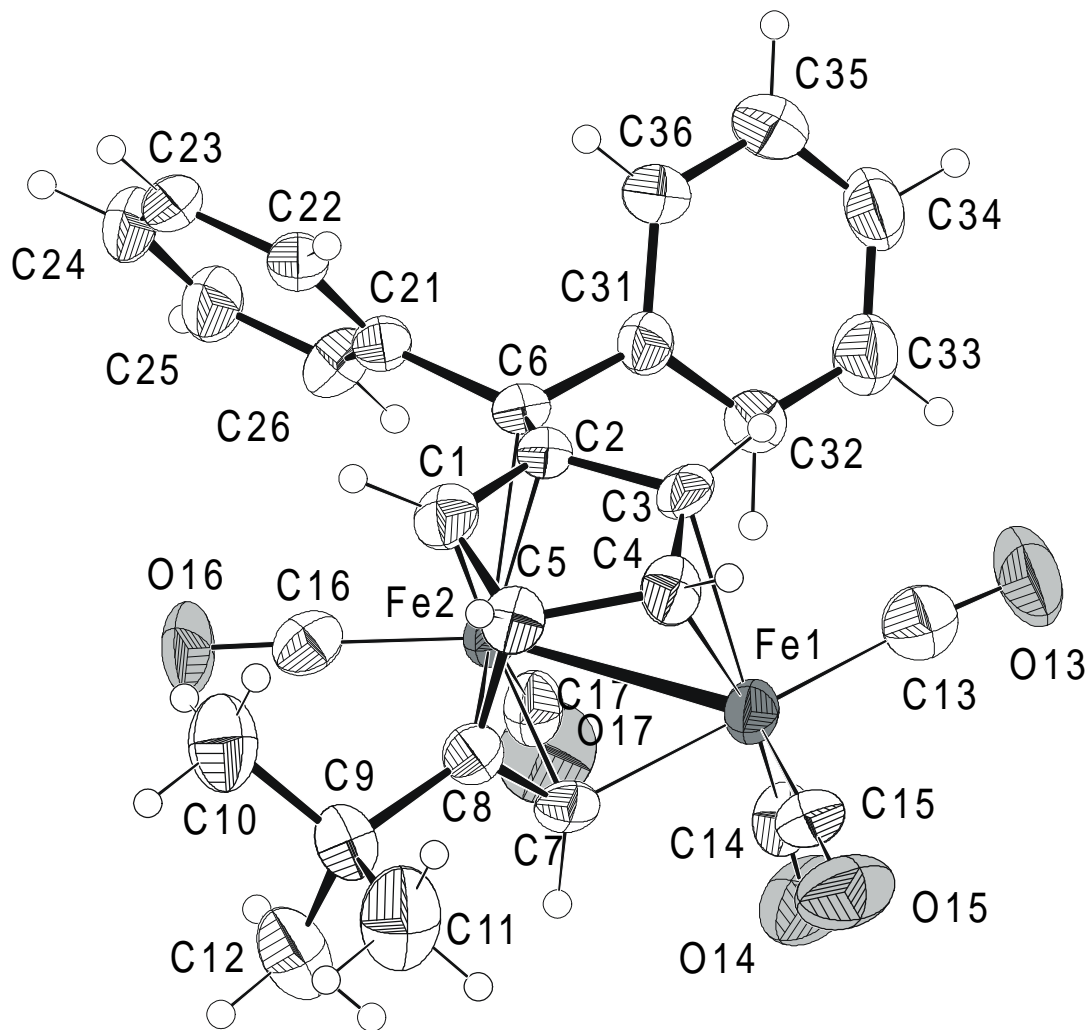
Als Koordinationssphäre am Dicarbonyleisenfragment kann ein verzerrtes Tetraeder angenommen werden, wobei zwei der vier Positionen durch die beiden Carbonyle besetzt sind. Die beiden anderen Positionen entsprechen dem Schwerpunkt des Enylsystems sowie dem Schwerpunkt, der durch das zweite Eisenatom und die koordinierten Kohlenstoffatome der Vinyleneinheit definiert ist.

Als eine verzerrte quadratische Pyramide kann die Koordinationsfigur am Tricarbonyleisenfragment aufgefaßt werden, wobei die Spitze durch die Carbonylgruppe CO15 repräsentiert wird. Die vier Positionen der Basis werden von den beiden übrigen Carbonylfunktionen, dem Mittelpunkt der koordinierten Doppelbindung im Fünfring sowie dem Mittelpunkt der Bindung zwischen Fe2 und dem σ -gebundenen Kohlenstoff C7 eingenommen.

Alle Abstände zwischen den koordinierten Kohlenstoffatomen und den beiden Eisenatomen liegen mit 197 pm bis 239 pm im erwarteten Bereich. Darüber hinaus zeigen die Bindungslängen im Fünfring, zwischen C1 bis C4 mit 140 pm, 147 pm und 143 pm, einen leicht alternierenden Charakter.

Annähernd in einer Ebene liegen die fünf Kohlenstoffatome des Fünfrings, wobei das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom C5 leicht aus der Ebene, die von den restlichen vier Kohlenstoffatomen C1 bis C4 aufgespannt wird, ausgelenkt ist. Eine deutlichere Auslenkung aus dieser Ebene um etwa 50 pm ist für den exocyclischen Kohlenstoff C6 zu verzeichnen.

Abb. 3.4.1: Molekülstruktur von Komplex **7**



Tab. 3.4.1: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung 7 [Å]

Fe1 - C15	1.737(7)	C13 - O13	1.134(7)
Fe1 - C14	1.763(8)	C14 - O14	1.153(7)
Fe1 - C13	1.818(8)	C15 - O15	1.154(7)
Fe1 - C7	1.966(6)	C16 - O16	1.148(7)
Fe1 - C4	2.127(6)	C17 - O17	1.141(7)
Fe1 - C3	2.219(5)	C1 - C2	1.401(7)
Fe1 - Fe2	2.736(2)	C1 - C5	1.523(8)
Fe2 - C16	1.765(7)	C2 - C6	1.399(7)
Fe2 - C17	1.793(7)	C2 - C3	1.471(8)
Fe2 - C2	2.043(6)	C3 - C4	1.428(8)
Fe2 - C7	2.082(5)	C4 - C5	1.518(8)
Fe2 - C1	2.138(6)	C5 - C8	1.507(7)
Fe2 - C6	2.194(5)	C7 - C8	1.380(7)
Fe2 - C8	2.387(6)		

Tab. 3.4.2: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung 7 [°]

C15 - Fe1 - C14	100.7(3)	C2 - C6 - C31	117.4(5)
C15 - Fe1 - C13	97.4(3)	C21 - C6 - C31	111.0(5)
C14 - Fe1 - C13	88.2(3)	C8 - C7 - Fe1	118.3(4)
C15 - Fe1 - C7	87.7(3)	C7 - C8 - C5	115.7(5)
C14 - Fe1 - C7	86.3(3)	C7 - C8 - C9	124.9(5)
C13 - Fe1 - C7	173.1(3)	C5 - C8 - C9	118.8(5)
C15 - Fe1 - Fe2	135.0(2)	C7 - C8 - Fe2	60.3(3)
C14 - Fe1 - Fe2	90.4(2)	C26 - C21 - C6	120.5(5)
C13 - Fe1 - Fe2	126.7(2)	C22 - C21 - C6	120.9(5)
C7 - Fe1 - Fe2	49.28(15)	C36 - C31 - C6	118.1(5)
C16 - Fe2 - C17	92.0(3)	C32 - C31 - C6	125.1(5)
C16 - Fe2 - Fe1	160.5(2)	M4 - Fe1 - M3	78.9(3)
C17 - Fe2 - Fe1	91.6(2)	M4 - Fe1 - C13	146.8(4)
O13 - C13 - Fe1	175.8(6)	M4 - Fe1 - C14	88.5(4)
O14 - C14 - Fe1	175.6(6)	M4 - Fe1 - C15	115.6(4)
O15 - C15 - Fe1	176.4(6)	M3 - Fe1 - C13	92.8(5)
O16 - C16 - Fe2	178.2(6)	M3 - Fe1 - C14	158.5(5)
O17 - C17 - Fe2	173.0(6)	M3 - Fe1 - C15	100.4(5)
C2 - C1 - C5	111.8(5)	C13 - Fe1 - C14	88.2(5)
C6 - C2 - C1	124.5(5)	C13 - Fe1 - C15	97.4(5)
C6 - C2 - C3	125.5(5)	C14 - Fe1 - C15	100.7(5)
C1 - C2 - C3	106.3(5)	M1 - Fe2 - M2	99.6(4)
C4 - C3 - C2	110.6(5)	M1 - Fe2 - C16	100.3(5)
C3 - C4 - C5	108.3(5)	M1 - Fe2 - C17	135.5(5)
C8 - C5 - C4	111.2(5)	M2 - Fe2 - C16	126.1(4)
C8 - C5 - C1	97.2(5)	M2 - Fe2 - C17	107.2(4)
C4 - C5 - C1	102.3(5)	C16 - Fe2 - C17	92(5)
C2 - C6 - C21	123.7(5)		

3.3.11. Molekül und Kristallstruktur von Pentacarbonyl- $1\kappa^3C,2\kappa^2C$ - $[\eta^5$ -cyclopentadienyl-(3'-*tert*-butyl-5'-methylcyclopent-3'-en-2'-on-1'-yl- $1\kappa O$)-methyl- $1\kappa^1C$]-dieisen(*Fe-Fe*) (**19**)

Verbindung **19** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) mit den Zellkonstanten $a = 11.010(2)$ Å, $b = 12.510(3)$ Å, $c = 30.000(6)$ Å. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.4.3 und 3.4.4 angegeben, während die Lageparameter der Atome, sowie die kristallographischen Daten dem Anhang entnommen werden können.

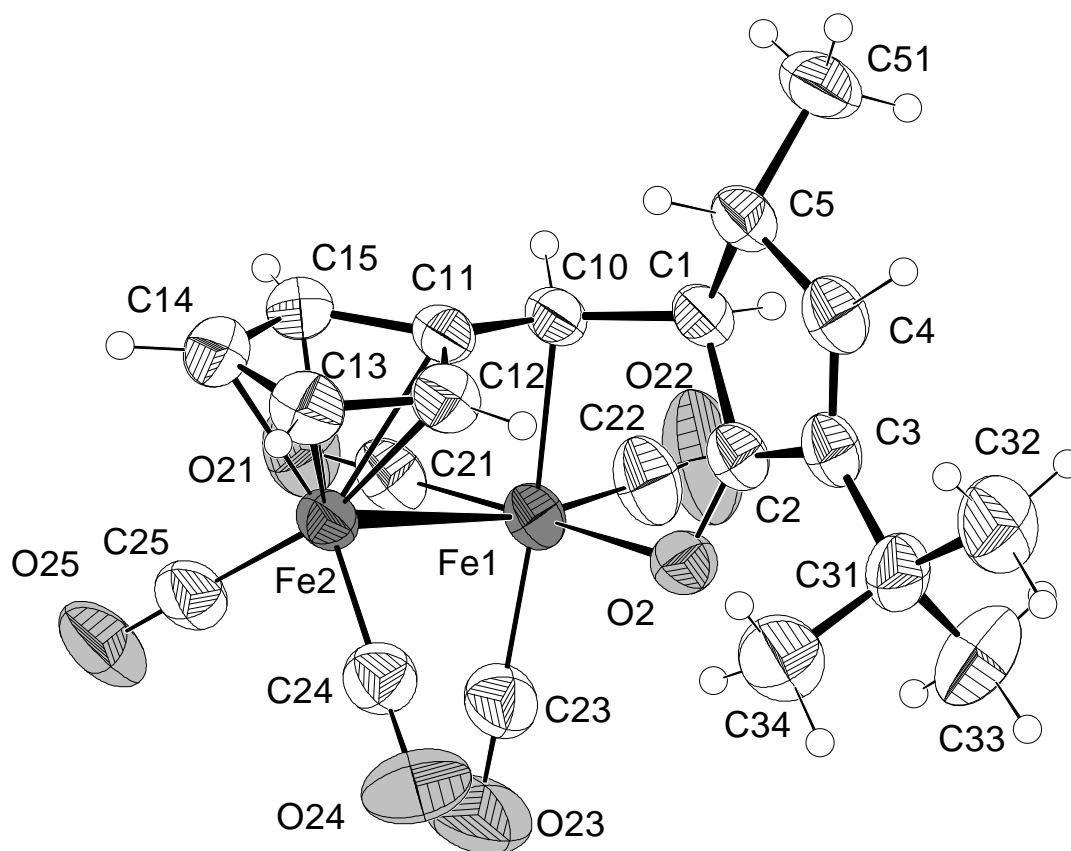
Komplex **19** entsteht bei der photochemischen Umsetzung von **5** mit *tert*-Butylacetylen in *n*-Pentan. Hierbei wird ausgehend vom exocyclischen Enylsystem, unter Einbezug des Alkins sowie einer Carbonylfunktion, ein Cyclopentenonring generiert dessen Sauerstoffatom an Fe1 koordiniert ist. Fe1 ist darüber hinaus über C10 mit dem Liganden verbunden und besitzt drei terminale Carbonyle. Der Eisen-Eisen-Abstand beträgt 267 pm was einer Eisen-Eisen-Einfachbindung entspricht.

Als Koordinationspolyeder kann an Fe1 ein verzerrtes Oktaeder typisiert werden, bei welchem C21 und O2 *trans*-Positionen besetzen. Der Winkel C21-Fe1-O2 beträgt 171° und weicht nur 9° vom idealen Wert ab. Die vier anderen Positionen werden vom zweiten Eisenatom Fe2, von C10 sowie den beiden übrigen Carbonylliganden eingenommen.

Als verzerrt tetraedrisch zeigt sich die Koordinationssphäre an Fe2. Die vier Koordinationsstellen können dem Schwerpunkt des Cyclopentadienylsystems, dem zweiten Eisenatom Fe1 sowie den beiden Carbonylliganden 24 und 25 zugewiesen werden. Mit Winkeln zwischen 91.9° bis 130.0° ist eine deutliche Abweichung von der idealen Tetraedergeometrie gegeben, welche lediglich Winkel von 109.5° erlaubt.

Die fünf Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylsystems liegen annähernd in einer Ebene. Von dieser ist das Eisenatom Fe2 171.5 pm entfernt, das exocyclische Kohlenstoffatom C10 ist um 16 pm aus der Ebene ausgelenkt.

Charakteristischerweise zeigen die Bindungslängen zwischen den koordinierten sp^2 -Kohlenstoffatomen C10 bis C15 Werte von 140 pm bis 145 pm, wobei auch die Metall-Kohlenstoff-Abstände mit 208 pm bis 212 pm im normalen Bereich liegen. Wie zu erwarten, fällt der Abstand der beiden olefinischen Kohlenstoffe C3 und C4, aufgrund der fehlenden Metallkoordination, mit 133 pm deutlich kürzer aus.

Abb. 3.4.2: Molekülstruktur von Komplex **19**Tab. 3.4.3: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung **19** [Å]

Fe1	-	C21	1.734(3)	C10	-	C11	1.450(4)
Fe1	-	C22	1.797(3)	C10	-	C1	1.537(3)
Fe1	-	C23	1.819(3)	O25	-	C25	1.143(3)
Fe1	-	O2	2.0438(16)	C4	-	C3	1.332(4)
Fe1	-	C10	2.098(3)	C4	-	C5	1.514(4)
Fe1	-	Fe2	2.6688(7)	C13	-	C14	1.402(4)
Fe2	-	C24	1.728(3)	C13	-	C12	1.415(4)
Fe2	-	C25	1.758(3)	O22	-	C22	1.134(4)
Fe2	-	C12	2.077(3)	C12	-	C11	1.433(3)
Fe2	-	C13	2.088(3)	C2	-	C3	1.462(3)
Fe2	-	C15	2.091(3)	C2	-	C1	1.484(3)
Fe2	-	C14	2.104(3)	C1	-	C5	1.549(4)
Fe2	-	C11	2.121(2)	C5	-	C51	1.527(3)
O2	-	C2	1.240(3)	C3	-	C31	1.512(4)
C15	-	C14	1.403(4)	O24	-	C24	1.168(3)
C15	-	C11	1.429(4)	O23	-	C23	1.128(4)
O21	-	C21	1.161(3)	M1	-	Fe2	1.715(1)

Tab. 3.4.4: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung **19** [°]

C21	-	Fe1	-	C22	91.06(13)	C13	-	C14	-	C15	107.4(3)
C21	-	Fe1	-	C23	90.56(13)	C13	-	C12	-	C11	109.7(2)
C22	-	Fe1	-	C23	101.87(16)	O2	-	C2	-	C3	128.4(2)
C21	-	Fe1	-	O2	170.75(12)	O2	-	C2	-	C1	121.15(19)
C22	-	Fe1	-	O2	97.83(10)	C3	-	C2	-	C1	110.3(2)
C23	-	Fe1	-	O2	90.11(10)	C2	-	C1	-	C10	109.30(18)
C21	-	Fe1	-	C10	94.53(12)	C2	-	C1	-	C5	104.29(18)
C22	-	Fe1	-	C10	93.42(13)	C10	-	C1	-	C5	121.0(2)
C23	-	Fe1	-	C10	163.80(13)	C4	-	C5	-	C51	113.4(2)
O2	-	Fe1	-	C10	82.45(8)	C4	-	C5	-	C1	100.8(2)
C21	-	Fe1	-	Fe2	77.17(10)	C51	-	C5	-	C1	115.4(2)
C22	-	Fe1	-	Fe2	166.03(10)	C4	-	C3	-	C2	106.1(2)
C23	-	Fe1	-	Fe2	85.93(11)	C4	-	C3	-	C31	130.1(2)
O2	-	Fe1	-	Fe2	93.68(6)	C2	-	C3	-	C31	123.7(2)
C10	-	Fe1	-	Fe2	80.24(8)	C15	-	C11	-	C12	104.2(2)
C24	-	Fe2	-	C25	92.07(12)	C15	-	C11	-	C10	125.1(2)
C24	-	Fe2	-	Fe1	91.86(11)	C12	-	C11	-	C10	130.1(2)
C25	-	Fe2	-	Fe1	102.56(11)	O21	-	C21	-	Fe1	174.6(3)
C2	-	O2	-	Fe1	112.92(15)	O23	-	C23	-	Fe1	179.5(3)
C14	-	C15	-	C11	110.8(2)	O22	-	C22	-	Fe1	170.9(2)
C11	-	C10	-	C1	116.9(2)	O24	-	C24	-	Fe2	178.6(3)
C11	-	C10	-	Fe1	94.49(15)	O25	-	C25	-	Fe2	179.4(2)
C1	-	C10	-	Fe1	103.38(17)	M1	-	Fe2	-	C25	130.0
C3	-	C4	-	C5	115.7(2)	M1	-	Fe2	-	Fe1	101.6
C14	-	C13	-	C12	107.9(2)	M1	-	Fe2	-	C24	129.5

4. Diskussion

4.1. Photoreaktivität von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(*Fe-Fe*) (**1**) gegenüber Alkinen

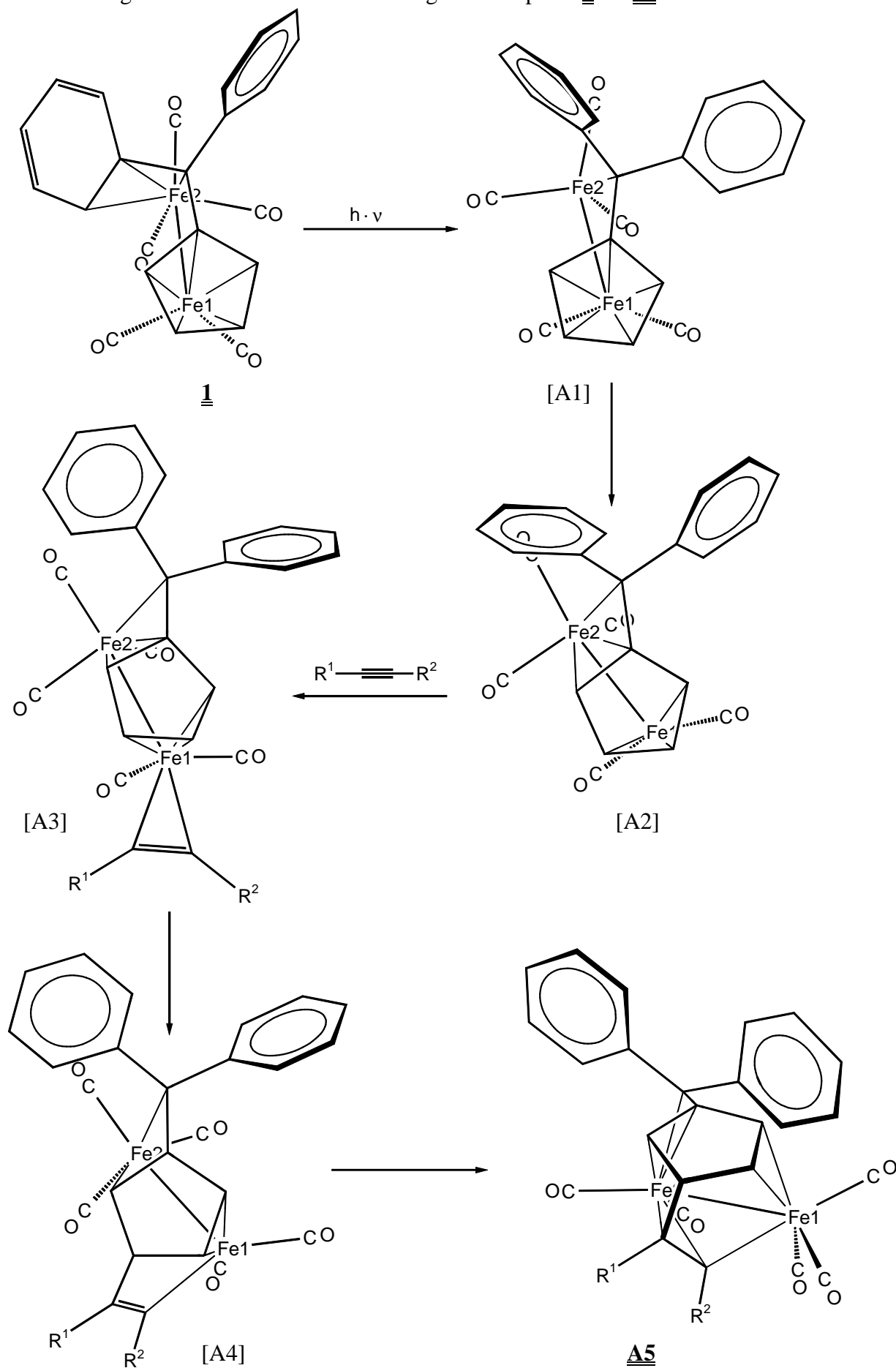
Die Photoreaktionen von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (**1**) mit Alkinen wurden bei 243 K in *n*-Pentan durchgeführt. Hierbei werden ausschließlich Produkte gebildet, bei denen das eingesetzte Alkin in β -Position am Fünfringsystem in die Eisen-Kohlenstoff-Bindung inseriert und die CC-Bindungsknüpfung regioselektiv von 2-C des Alkins ausgeht.

Zweikernige Übergangsmetallcarbonylkomplexe mit verbrückenden Liganden und Metall-Metall-Bindung können bei Bestrahlung im ersten Schritt prinzipiell auf drei verschiedene Weisen mit Alkinen reagieren.

Zum einen besteht die Möglichkeit, einen Carbonylliganden abzuspalten und die entstandene koordinativ ungesättigte Verbindung durch die Anlagerung eines Alkinmoleküls zu stabilisieren. Zum anderen kann durch die photochemische Anregung die Homolyse der Metall-Metall-Bindung erfolgen, wobei das eingesetzte Alkin zwischen die beiden entstandenen Radikale inseriert.

Darüber hinaus erlaubt ein koordiniertes π -System, wie z. B. der Fulvenligand, bei photochemischer Anregung einen Koordinationswechsel an den Metallfragmenten. Hierdurch kann wiederum eine Koordinationslücke geschaffen werden, welche durch das Alkin geschlossen wird.

Die folgende Abbildung stellt einen möglichen Bildungsmechanismus zur Entstehung der Verbindungen **6** bis **10** dar. Die Verbindungsnummern in eckigen Klammern repräsentieren hierbei postulierte, nicht nachgewiesene Zwischenstufen.

Abb. 4.1: Möglicher Mechanismus zur Bildung der Komplexe **6** bis **10**

Wird Komplex 1 in Gegenwart von Alkinen bei 243 K in *n*-Pentan mit UV-Licht bestrahlt, so erfolgt im ersten Reaktionsschritt ein Koordinationswechsel der Eisenfragmente von $\eta^{5:3}$ nach $\eta^{5:1}$. Durch weitere photochemische Anregung wird der Haptizitätswechsel nach $\eta^{3:3}$ initiiert, wodurch das koordinativ ungesättigte Dicarboxyleisenfragment resultiert. Durch Anlagerung eines Alkinmoleküls kann der Komplex stabilisiert werden. Die anschließende Insertion des Alkins in die Metall-Kohlenstoffbindung erfolgt dergestalt, daß sich die räumlich aufwendigste Gruppe in α -Position zum Fünfring befindet und das sterisch vorteilhafteste Produkt gebildet wird. Der entstandene Elektronenmangel am σ -gebundenen Eisenfragment kann durch Wanderung eines Carbonylliganden ausgeglichen werden, während sich das zweite Eisenfragment durch Anlagerung an die exocyclische Doppelbindung stabilisiert.

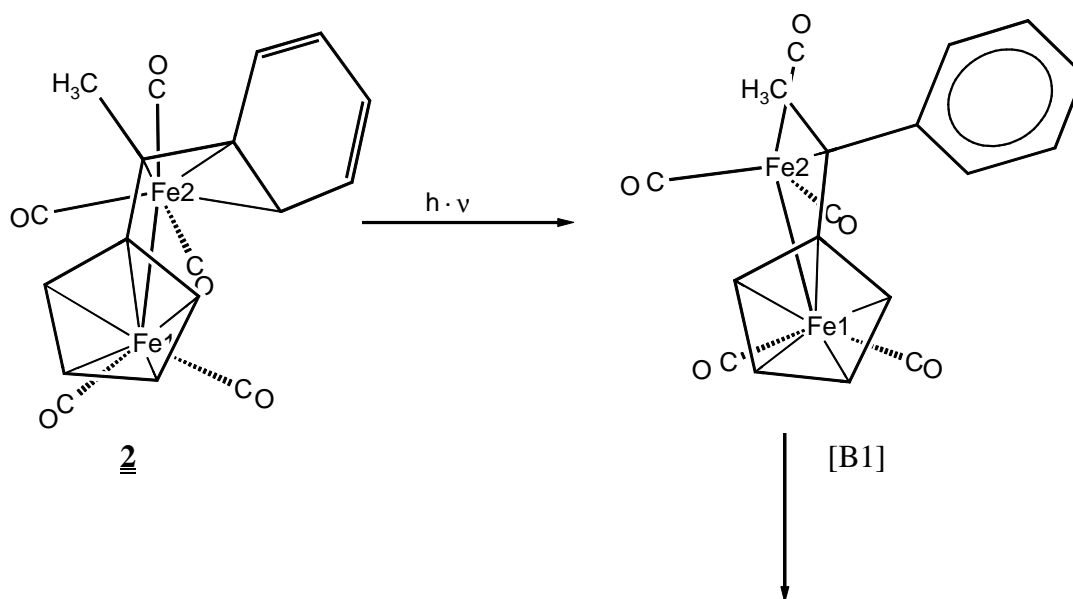
Unerwarteterweise erfolgt bei dieser Reaktion die CC-Bindungsknüpfung in β -Position am Fünfringsystem. Hierbei geht die Konjugation im π -Bindungssystem des Liganden teilweise verloren, was einen Energieverlust beinhaltet. Im Gegensatz dazu würde bei einer CC-Bindungsknüpfung am exocyclischen Kohlenstoff des Fulvenliganden das Cyclopentadienylsystem erhalten bleiben. Jedoch scheint der sterische Aufwand am exocyclischen Kohlenstoff derart hoch, daß eine CC-Bindungsknüpfung in dieser Position nicht möglich ist. Dieser Befund wird durch die kristallographischen Daten eines Einkristalls von Verbindung 7 bestätigt.

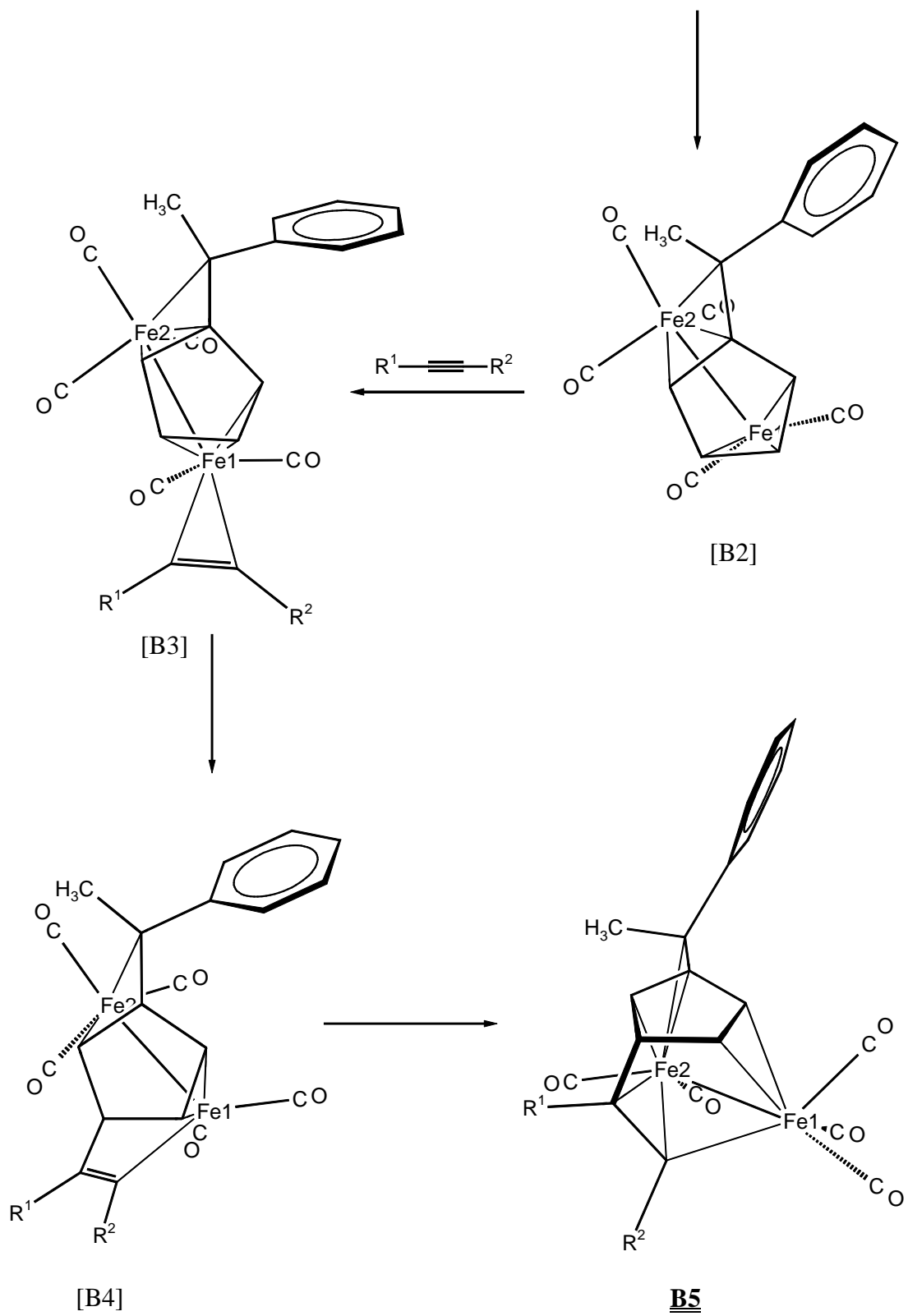
4.2. Photoreaktivität von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)- dieisen(*Fe-Fe*) (2) gegenüber Alkinen

Als Primärschritt bei der Photoreaktion von 2 mit Alkinen kann wiederum der Koordinationswechsel der Pentacarbonyldieiseneinheit von $\eta^{5:3}$ nach $\eta^{5:1}$ und anschließend nach $\eta^{3:3}$ formuliert werden. Hierbei wird ausschließlich die Zwischenstufe gebildet, bei welcher der Phenylsubstituent im Enylsystem eine *E*-Position einnimmt [B2]. Das koordinativ ungesättigte Fragment wird durch Anlagerung eines Alkinmoleküls an die Dicarbyloniseneinheit stabilisiert.

Auch bei den Photoreaktionen von 2 mit Alkinen kann kein Produkt isoliert werden, welches über eine CC-Bindungsknüpfung des Alkins mit dem exocyclischen Kohlenstoffatom des Fulvenliganden gebildet wird. Wiederum erfolgt die Bindungsknüpfung in β -Position am Fulven, wobei der sterisch aufwendigste Substituent am Alkin nach der räumlich günstigsten Seite ausgerichtet ist. Der Wechsel eines Carbonylliganden und die Koordination der exocyclischen Doppelbindung an das neu entstandene Dicarbylonisenfragment beenden die Reaktionssequenz.

Abb. 4.2: Möglicher Mechanismus zur Bildung der Komplexe 11 bis 15





4.3. Photoreaktivität von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(*E*-prop-1-enyl)fulven]dieisen(*Fe-Fe*) (5) gegenüber Alkinen

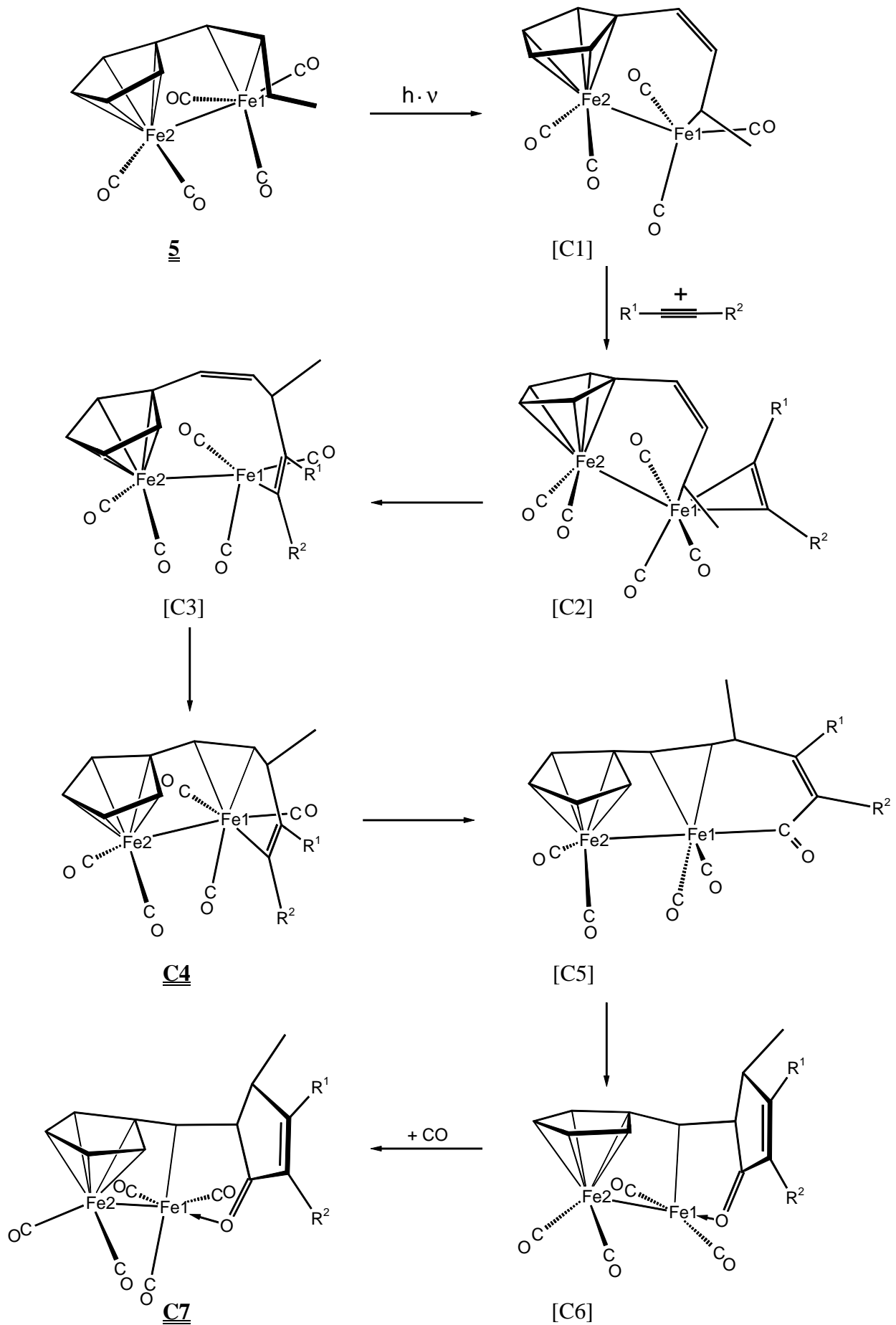
Bei den photochemischen Umsetzungen von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(*E*-prop-1-enyl)fulven]dieisen(*Fe-Fe*) (5) mit Alkinen wird ein völlig anderes Produktbild erhalten. Hierbei stellt sich der terminale Kohlenstoff des Enylsystems und nicht der Kohlenstoff in β -Position am Fünfring, als reaktives Zentrum zur CC-Bindungsknüpfung heraus.

Im ersten Schritt der Reaktionssequenz erfolgt aufgrund der photochemischen Anregung wiederum ein Haptizitätswechsel von $\eta^{5:3}$ nach $\eta^{5:1}$, woraufhin die gebildete Koordinationslücke am Tricarbonyleisenfragment durch Anlagerung eines Alkinmoleküls geschlossen wird. Durch Insertion der Alkineinheit in die Eisen-Kohlenstoff- σ -Bindung der postulierten Zwischenverbindung [C2] wechselt das Tricarbonyleisenfragment erneut in den koordinativ und elektronisch ungesättigten Zustand. Im Intermediat [C3] kann das ungesättigte Eisenzentrum über Koordination der freien vinyllischen Doppelbindung stabilisiert werden.

Bei Verwendung von 2-Butin als Reaktionspartner gelang es, die Zwischenstufe C4 zu isolieren; die das Hauptprodukt der Reaktion darstellt. Dagegen konnte bei Einsatz von *tert*-Butylacetylen ein analoges Produkt nicht isoliert werden, jedoch weisen charakteristische IR-Absorptionsbanden während der Reaktionskontrolle auf ein Durchlaufen dieser Zwischenstufe hin.

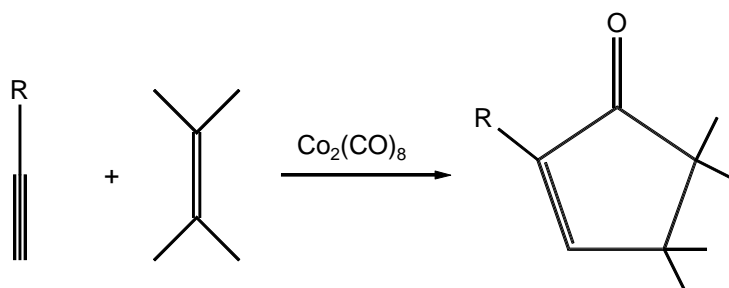
Über die anschließende Insertion eines Carbonylliganden in die Eisen-Kohlenstoff- σ -Bindung von C4 und Cyclisierung der Seitenkette zum Cyclopentenonsystem wird Komplex [C6] gebildet, welcher durch Anlagerung eines Äquivalentes Kohlenmonoxid aus der Lösung stabilisiert werden kann.

Von Verbindung 19 ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \textit{tert}$ -Butyl) konnte eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden. Bei dieser ist zu erkennen, daß zur Stabilisierung des Tricarbonyleisenfragmentes ein freies Elektronenpaar des Cyclopentensauerstoffs in die Koordination mit einbezogen wird.

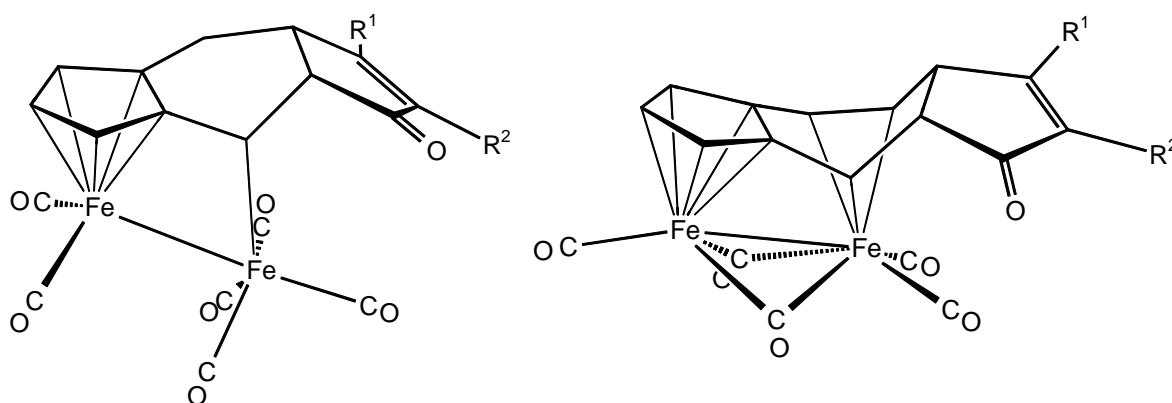
Abb. 4.3: Möglicher Mechanismus zur Bildung der Komplexe **16** bis **19**

Die Cyclisierung zum Cyclopentenonsystem geschieht hierbei analog einer *Pauson-Khand-Reaktion* ^[123-126]. Auch bei dieser wird ein Cyclopentenonsystem generiert, wobei es sich formal um einen [2+2+1]-Cycloadditionsprozeß eines Alkins mit einem Alken sowie einem Äquivalent Kohlenmonoxid handelt. Als Katalysator dient dabei Dicobaltoctacarbonyl, welches zum einen das Alkin komplexiert und zum anderen auch Kohlenmonoxid liefert. Die Orientierung monosubstituierter Alkine erfolgt hierbei meist derart, daß der Substituent in vicinaler Stellung zur Carbonylgruppe vorliegt. Auch bei der Umsetzung von **5** mit 3,3-Dimethyl-1-buten kann ausschließlich das Produkt mit der voluminösen *tert*-Butylgruppe in α -Stellung zur Carbonylfunktion gefunden werden.

Abb. 4.4: Vereinfachtes Reaktionsschema zur *Pauson-Khand-Reaktion*



Ähnliche Cyclisierungsprodukte konnten auch bei Umsetzungen von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -4*H*-indenyl)dieisen(*Fe-Fe*) bzw. Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -azulen)dieisen(*Fe-Fe*) mit Alkinen erhalten werden ^[52,53]. Jedoch wird bei beiden Verbindungsklassen der Cyclopentenonsauerstoff nicht in die Koordination am Eisen mit einbezogen.



4.4. Umsetzung von 6-Methyl-6-phenylfulven mit Enneacarbonyldieisen

Der Reaktionsmechanismus zur Entstehung der Verbindungen **2**, **3** und **4** kann in Anlehnung an den vorgeschlagenen Mechanismus von *R. C. Kerber* und *D. J. Ehntholt* formuliert werden ^[127], in welchem v. a. auf die praktische Arbeiten von *E. Weiss* und *W. Hübel* verwiesen wird ^[56-58].

Hierbei wird im ersten Schritt, ausgehend von Enneacarbonyldieisen und dem verwendeten Fulven, ein Tetracarbonyleisenfragment η^2 an eine der Doppelbindungen im Ring koordiniert. Der nach Carbonylabspaltung entstehende Tricarbonylkomplex [D2] kann bei der Verwendung von 6,6-Diphenylfulven isoliert werden, bei Einsatz von 6-Methyl-6-phenylfulven gelingt dessen Isolierung jedoch nicht. Schließlich besteht die Möglichkeit, durch eine weitere Carbonylabspaltung das hochreaktive Diradikal [D3] zu bilden, welchem mehrere Reaktionswege offenstehen.

Zum einen kann durch Dimerisierung Komplex **4** gebildet werden, bei welchem die CC-Verknüpfung in Kopf-Kopf-Position erfolgt. Die Struktur kann hierbei anhand der NMR- und IR-Spektren sowie durch Vergleich mit Daten analoger Komplexe determiniert werden. Darüber hinaus gelang im Falle von Tetracarbonyl(μ - $\eta^{5:5}$ -1,2-dicyclopentadienyl-N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)dieisen die Anfertigung einer Kristallstrukturanalyse ^[56,107-110].

Zum anderen besteht die Möglichkeit über Anlagerung eines Tetracarbonyleisenfragmentes das Diradikal zu stabilisieren, woraus Komplex **3** mit $\eta^{5:1}$ -koordiniertem Liganden entsteht. Bei diesem ist der sterische Aufwand am Tetracarbonyleisenfragment jedoch recht hoch, so daß die Abspaltung eines Carbonylliganden leicht möglich ist. Komplex **2** bezieht zur elektronischen Absättigung zwei Elektronen des aromatischen Systems an der Koordination des Tricarbonyleisenfragmentes mit ein.

Das Molverhältnis beider Verbindungen liegt nach säulenchromatographischer Aufarbeitung bei 60:40, jedoch kann Komplex **3** unter Bestrahlung mit Licht im UV-Bereich quantitativ in Komplex **2** überführt werden. Die entsprechende Rückreaktion erhält man durch Einleiten von Kohlenmonoxid in eine Lösung von **2** bei tiefen Temperaturen. Auch diese Reaktion erfolgt quantitativ.

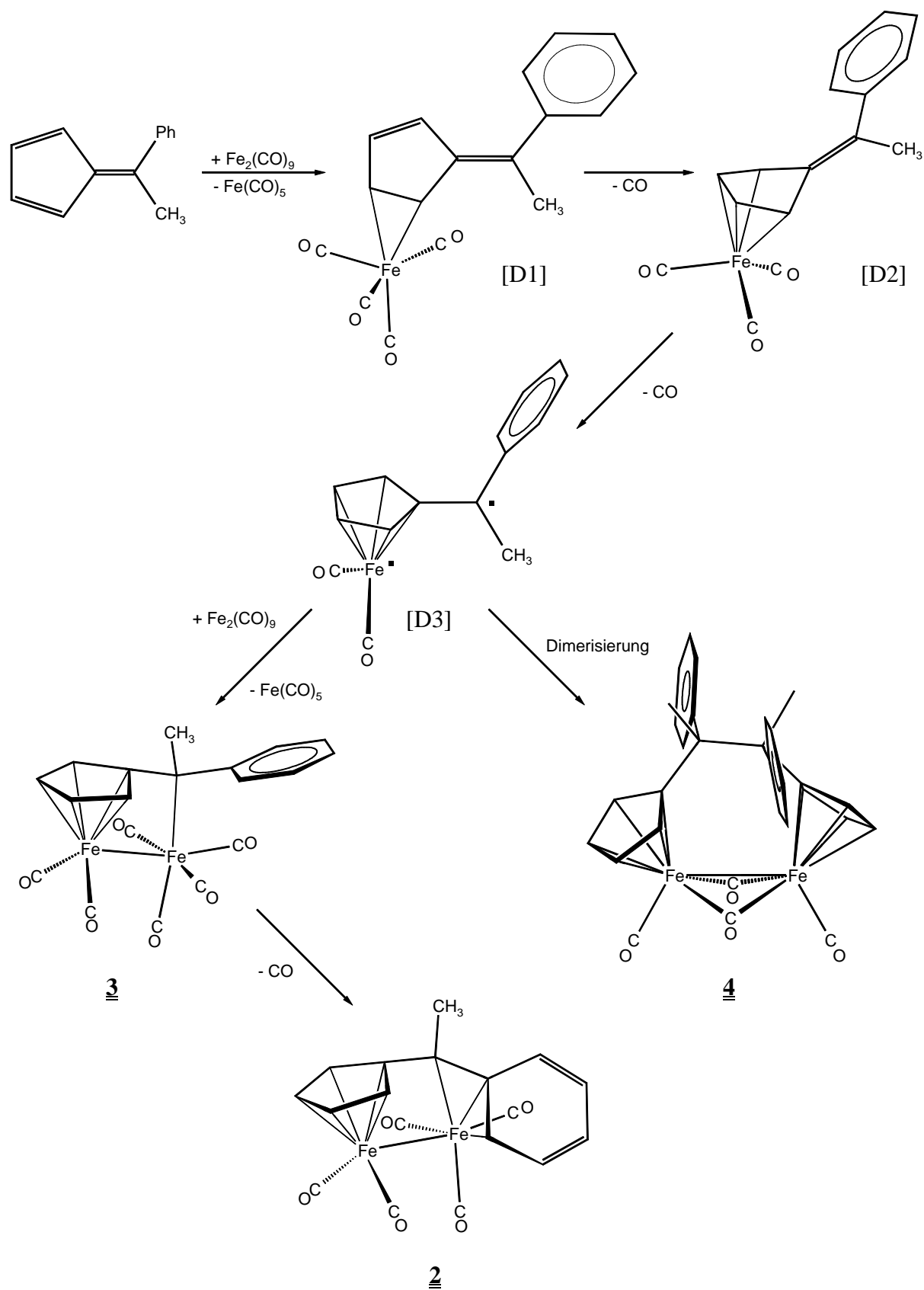
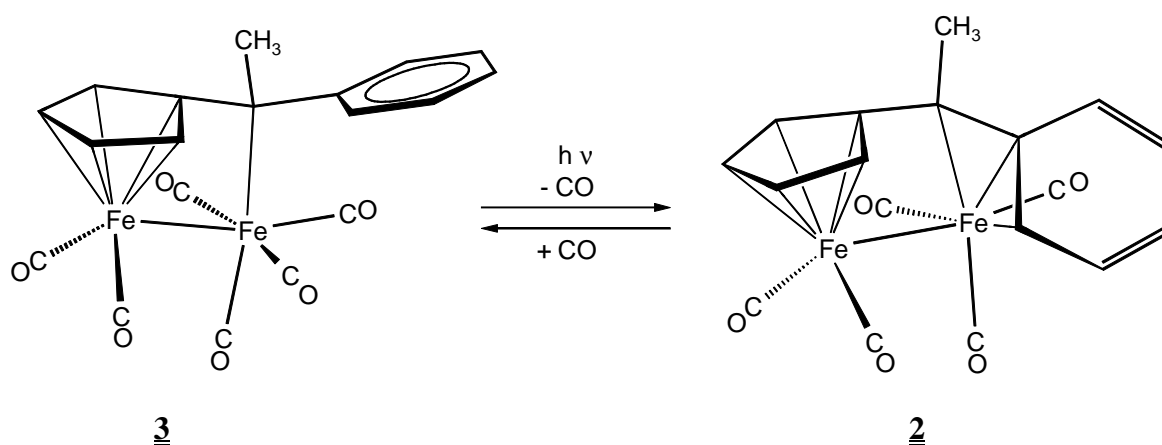
Abb. 4.5: Möglicher Mechanismus zur Bildung der Komplexe 2, 3 und 4

Abb. 4.6: Gleichgewicht von 3 mit 2

4.5. Untersuchung dynamischer Phänomene

4.5.1. Dynamik von Verbindung 1 und 2

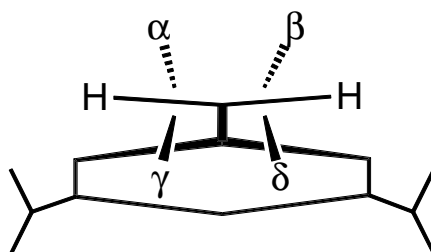
Die Untersuchung des dynamischen Verhaltens von Molekülen in Lösung stellt ein interessantes Anwendungsgebiet der NMR-Spektroskopie dar. Dabei kann anhand von temperaturvariablen NMR-Spektren auf das Verhalten der Moleküle in Lösung geschlossen werden.

Auch für Komplex 1 und 2 konnte ein dynamisches Verhalten in Lösung nachgewiesen werden. Bei beiden handelt es sich um Verbindungen mit $\eta^{5:3}$ -koordiniertem Fulvensystem, bei welchem zwei Elektronen eines Phenylsubstituenten an der η^3 -Koordination beteiligt sind.

Dynamische Phänomene an metallorganischen Verbindungen mit η^3 -koordiniertem Benzylsystem konnten erstmals 1965 von *R. B. King*, mit $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ als Komplexfragment, beobachtet werden ^[128]. Eine elegante Studie von *F. A. Cotton* 1969 half den Mechanismus zu klären ^[129,130]. Durch Einführung enantiotoper Isopropylgruppen wurde die Möglichkeit geschaffen, sowohl den Wechsel des Metallfragmentes zwischen zwei Positionen auf der gleichen Seite des aromatischen Systems, als auch den Wechsel zwischen zwei Positionen auf unterschiedlichen Seiten des Systems zu unterscheiden (siehe Abb. 4.7). Bei Messung variabler ^1H -NMR-Spektren konnte *Cotton* als experimentelles Ergebnis den Zusammenfall von vier Dubletts für die Methylgruppen bei tiefen Temperaturen, zu nur einem Dublett bei höheren Temperaturen beobachten. Somit kam er zu der Schlußfolgerung, daß das

Metallfragment die Möglichkeit besitzt alle vier verschiedenen Positionen zu besetzen, was nur durch eine π - σ - π -Umlagerung der Molybdäneinheit erklärt werden konnte. Ein Wechsel lediglich zwischen den Position α und β bzw. α und γ hätte den Verbleib von zwei Dubletts bei hohen Temperaturen zur Folge.

Abb. 4.7:



B. E. Mann hingegen bezweifelt diese Hypothese und interpretiert das von *Cotton* bei hohen Temperaturen beobachtete Dublett als eine Überlagerung zweier nichtaufgelöster Dubletts ^[131]. In *Manns* temperaturabhängigen Studien an 2- bzw. 3-methylsubstituierten Benzylsystemen mit $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ -Fragmenten kommt er zu dem Schluß, daß im wesentlichen drei dynamische Prozesse eine Rolle spielen. Zum einen ein sigmatroper [1,5]-Shift, der bei niedrigster Aktivierungsenergie von weniger als 33 kJ/mol abläuft und nicht eingefroren werden kann. Zum anderen der Prozeß der Allylrotation, welcher eine Aktivierungsenergie von etwa 65.7 kJ/mol besitzt und letztendlich der Vorgang einer π - σ - π -Umlagerung bei höchster Energie mit abgeschätzten 102.6 kJ/mol.

Nach *Manns* Aussage hätte somit *Cotton* lediglich den Vorgang der Allylrotation beobachten können, der Prozeß der π - σ - π -Umlagerung wäre bei den Meßtemperaturen jedoch noch nicht detektierbar gewesen und hätte somit nicht stattgefunden.

Bei *Manns* Studien sei der Austausch der Signale der beiden terminalen Protonen im 3-methylsubstituierten Komplex bei hohen Temperaturen somit lediglich auf die Kombination von [1,5]-sigmatropem Shift sowie Allylrotation zurückzuführen.

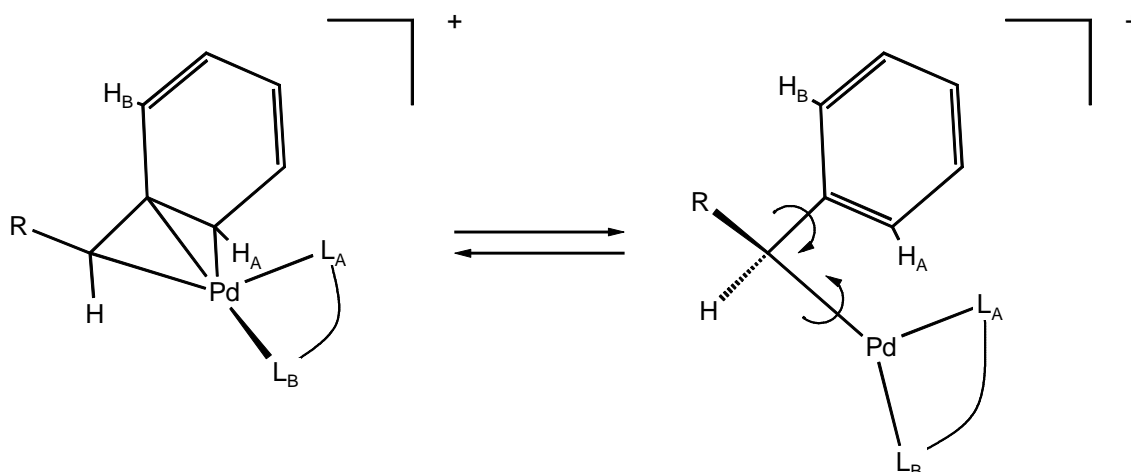
Neuere Studien an Palladiumkomplexen unterstützen einen analogen Mechanismus mit π - σ - π -Umlagerung ^[132] wie ihn *Cotton* postuliert hat ^[132]. Die untersuchten Benzylsysteme besitzen einen Methyl- bzw. Ethylsubstituenten in terminaler Position, sowie ein η^3 -koordiniertes Palladiumfragment mit voluminösem Chelatliganden und positiver Ladung.

Als Resultat dieser Studien konnten zwei unterschiedliche dynamische Prozesse aufgeschlüsselt werden.

Nach Wechsel des Metallfragmentes in die σ -Koordination kann zum einen eine Rotation des Phenylliganden um die $C\alpha$ -*ipso*-C-Achse registriert werden, was durch Austausch der Signale der beiden *ortho*-Protonen ersichtlich ist. Bei einem [1,5]-sigmatropen Shift würden aufgrund der unterschiedlichen Substituenten in terminaler Stellung beide *ortho*-Positionen nicht äquivalent werden. Zum anderen erfolgt die Rotation des Metallfragmentes um die Pd-C α -Achse, was am Austausch der entsprechenden Signale am Chelatliganden festgestellt werden kann.

Die Rotation des Phenylliganden findet hierbei schon bei niedrigerer Energie (68 kJ/mol) statt als die Rotation des Metallfragmentes, welche eine Aktivierungsenergie von 77 kJ/mol erfordert.

Abb. 4.8: Vereinfachte Darstellung zum Mechanismus, vorgestellt von Gatti



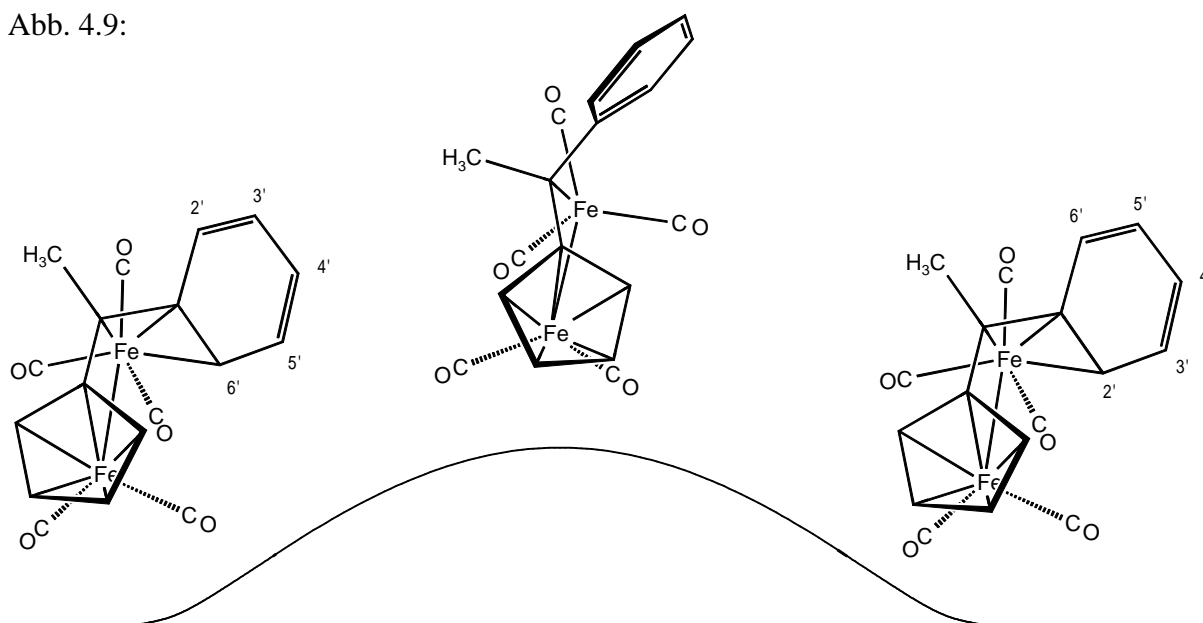
Auch Verbindung **2** besitzt ein η^3 -koordiniertes Benzylsystem. Bei den durchgeführten variablen $^1\text{H-NMR}$ -Messungen erhält man im Tieftemperaturbereich jeweils ein separiertes Signal für jedes Proton am Phenylsubstituenten. Bei Erhöhung der Meßtemperatur beginnen die Signale der *ortho*- und *meta*-Protonen zu verbreitern und im Hochtemperaturgebiet kann schließlich eine Ausmittelung der Signale festgestellt werden. Als Aktivierungsenergie für diesen Prozeß wurde anhand vollständiger Linienformanalyse ein Wert von 51.3 kJ/mol ermittelt.

Von den drei vorgestellten Mechanismen kann bei Verbindung **2** der Vorgang der Allylrotation ausgeschlossen werden. Dieser wäre nur nach einem Bindungsbruch der Metall-Metallbindung oder nach Ablösung des Dicarboxyleisenfragmentes vom Liganden möglich, was jedoch eine zu hohe Aktivierungsenergie erfordern würde und weiterhin auch starke Zersetzung der Verbindung bei den durchgeführten Messungen zur Folge hätte.

Durch einen [1,5]-sigmatropen Shift wäre ein Ausgleich der beiden *ortho*-Positionen in keinem Fall möglich, da das α C-Atom zwei unterschiedliche Substituenten besitzt. Weiterhin müßten bei tiefen Temperaturen zwei Isomere detektierbar sein, bei welchen das Tricarboxyleisenfragment eine *Z*- bzw. *E*-ständige Position zum Methylsubstituenten einnimmt.

Bei der hier beobachteten Dynamik muß es sich folglich um den Prozeß einer π - σ - π -Umlagerung mit einhergehender Rotation des Phenylsubstituenten um die C6-*ipso*-C-Achse handeln (Abb. 4.9). Nur so ist der Austausch der entsprechenden Positionen am Phenylsubstituenten deutbar, da die Rotation erst durch einen Koordinationswechsel des Tricarboxyleisenfragmentes von η^3 nach η^1 freigegeben werden kann. Darüber hinaus wird durch den Koordinationswechsel nach η^1 die Energiebilanz aufgrund der Rearomatisierung des Phenylliganden positiv beeinflusst.

Abb. 4.9:

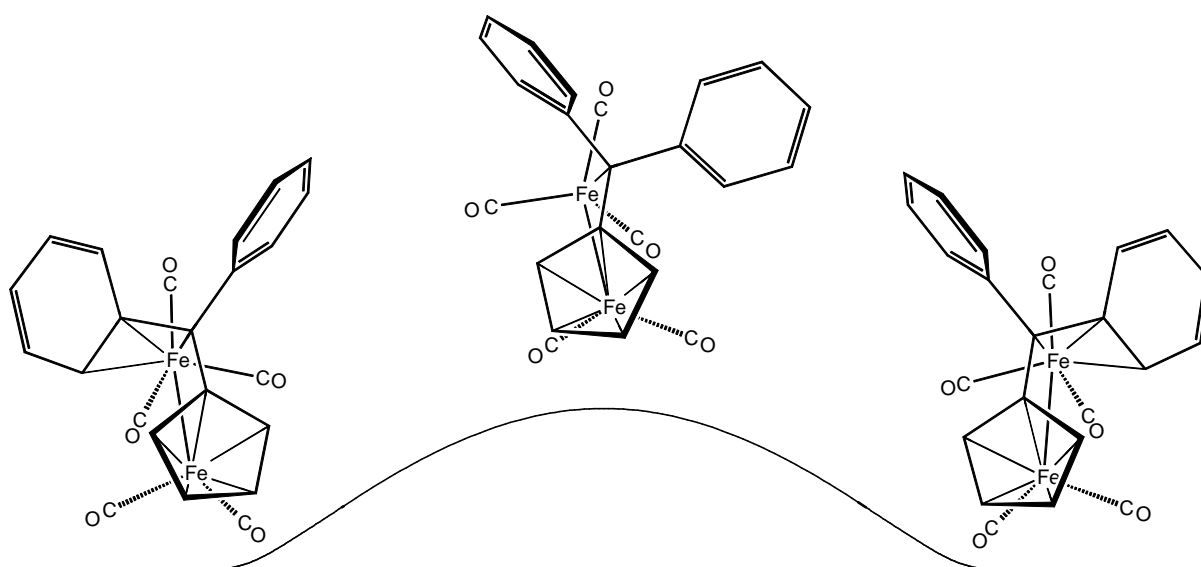


Auch für Verbindung **1** kann bei tiefen Temperaturen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für jedes der fünf Protonen am koordinierten Phenylsubstituenten ein separiertes Signal detektiert werden. Zusätzlich kann hierbei auch für den freien Phenylsubstituenten jeweils ein Signal für jedes Proton beobachtet werden, was auch auf eine Rotationsbehinderung von diesem hinweist. Bei Erhöhung der Meßtemperatur beginnen die Signale zu verbreitern und zu verschmelzen, wobei ein Austausch der Signale der jeweiligen Protonen in *ortho*-, *meta*- und *para*-Position zu verzeichnen ist. Ferner ist auch für die jeweiligen Protonen in α - und β -Position am Fünfring ist ein Austausch feststellbar.

Die Dynamik bei Verbindung **1** kann wiederum über den Mechanismus einer π - σ - π -Umlagerung gedeutet werden. Nach Wechsel der Koordination des Tricarbonylisenfragementes von η^3 nach η^1 können in **1** nun beide Phenylliganden rotieren. Da es im Anschluß prinzipiell gleich ist, mit welchem Phenylsystem das Metallfragment daraufhin die erneute η^3 -Koordination eingeht, werden alle vier *ortho*-Positionen gleichberechtigt an diesem Wechsel beteiligt. Somit kann der experimentelle Befund durch das Pendeln der Tricarbonyliseneneinheit zwischen den beiden Phenylsubstituenten einerseits und der damit einhergehenden Rotation der Phenylliganden um die jeweilige C6-*ipso*-C-Achse andererseits, gedeutet werden.

Als Aktivierungsenergie für diesen Prozeß wurde anhand vollständiger Linienformanalyse ein Wert von $E_A = 69.4 \text{ kJ/mol}$ ermittelt.

Abb. 4.10:

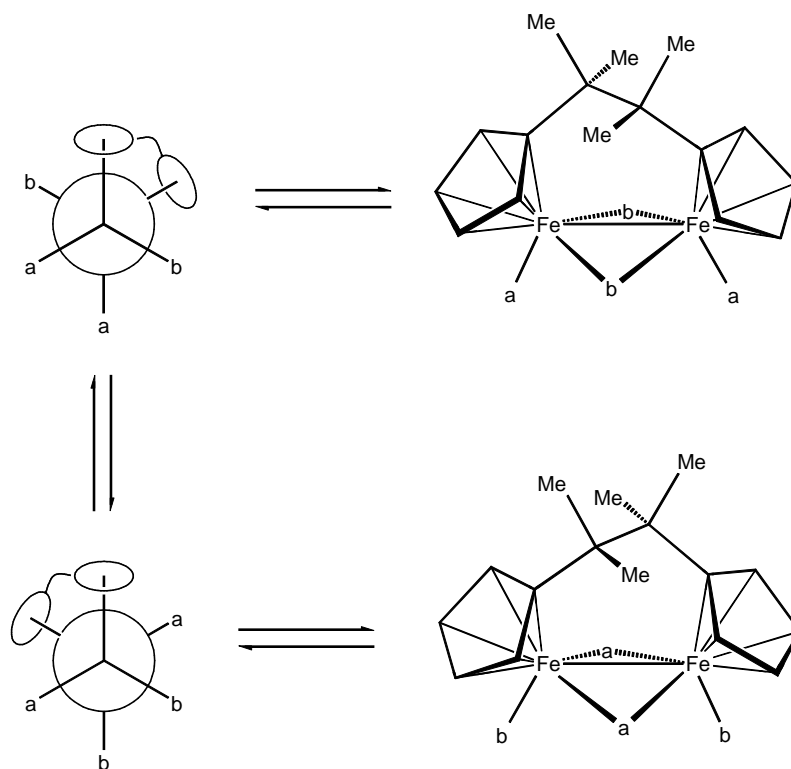


4.5.2. Dynamik von Verbindung 4

Auch für Komplex 4 kann ^1H -NMR-spektroskopisch eine Dynamik festgestellt werden. Aufgrund der C_2 -Symmetrie im Molekül besitzt die Verbindung im NMR-Spektrum lediglich den halben Signalsatz, bei welchem bei Temperaturerhöhung ein Austausch der Signale der jeweiligen *ortho*- und *meta*-Protonen am Phenylsystem beobachtet werden kann.

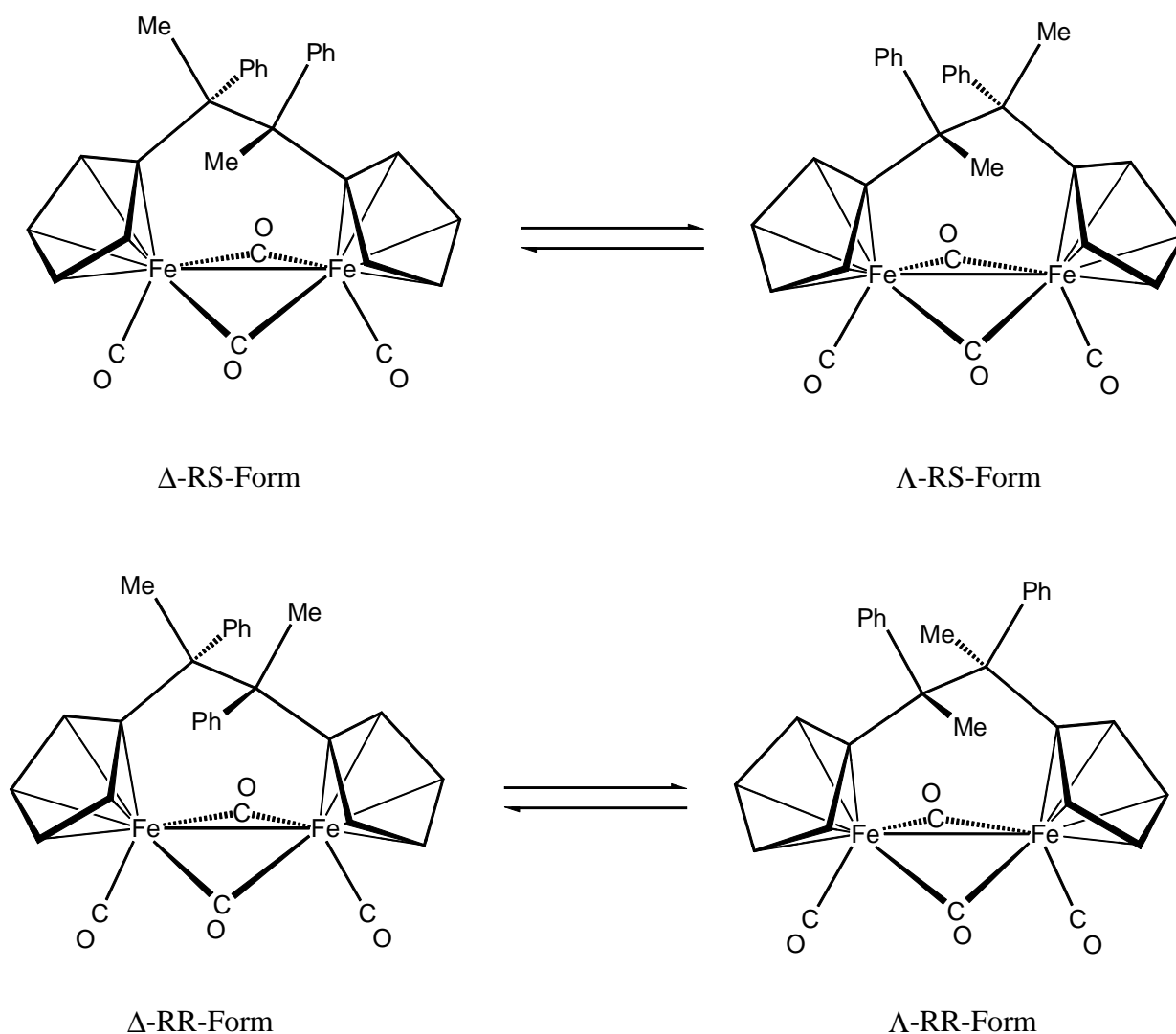
Anhand eines analogen Komplexes zu Verbindung 4, mit vier Methylgruppen an der Ethylenbrücke, beschreibt *Cotton* 1976 einen Mechanismus zur Deutung des CO-Austausches aus terminaler und verbrückender Position. Hierbei nehmen im ersten Schritt auch die beiden verbrückenden Carbonylliganden eine terminale Position ein, so daß eine Verdrillung der beiden Eisenfragmente zueinander um die Eisen-Eisen-Achse ermöglicht wird (Abb. 4.11). Nach einer Rotation zueinander um 120° können nun die beiden anderen, in der Ausgangssituation terminalen Carbonylliganden, eine verbrückende Position einnehmen, wodurch der Austausch erklärt werden kann. Als Aktivierungsenergie für diesen Prozeß wurde anhand der Carbonylsignale in variablen ^{13}C -NMR-Spektren ein Wert von ca. 46 kJ/mol ermittelt ^[133-135].

Abb. 4.11:



Die Verdrillung der Metallfragmente geht mit einem Wechsel des Ligandensystems vom Λ -Isomer in die Δ -Form bzw. vom Δ -Isomer in die Λ -Form einher. Hierbei wechseln die Substituenten der Ethylenbrücke aus äquatorialer Position in die axiale, bzw. aus axialer Position in die äquatoriale. Würde der von *Cotton* geforderte Mechanismus auch bei Verbindung **4** stattfinden, so müßte der Wechsel der Δ -Form in die Λ -Form insbesondere anhand der Signale der Methylprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu beobachten sein.

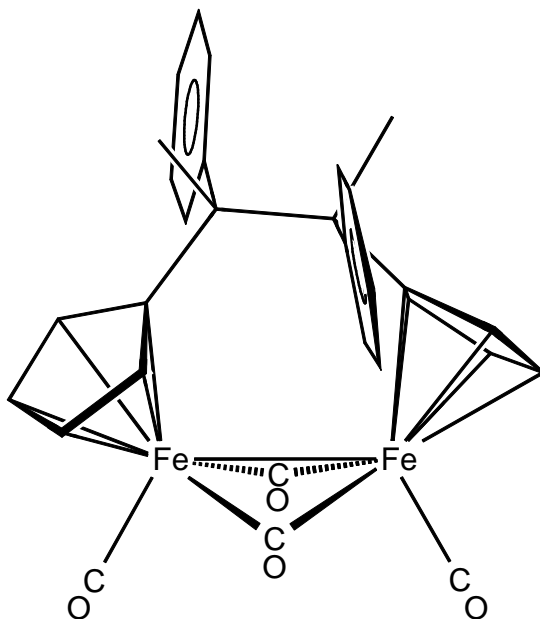
Da bei sämtlichen Meßtemperaturen lediglich der einfache Signalsatz für den organischen Liganden aufgefunden werden kann, liegt Verbindung **4** nicht in der *RS*- bzw. *SR*-Konformationen vor. Bei diesen wäre, zumindest bei tiefen Temperaturen, aufgrund der unterschiedlichen Umgebung der Phenyl- und Methylgruppen, der volle Signalsatz zu detektieren.



Ausschließlich Verbindung 4 in *RR*- bzw. *SS*-Konformation kann zur Detektion des einfachen Signalsatzes im NMR-Spektrum führen. Bei Annahme des von Cotton vorgeschlagenen Mechanismus müßten jedoch bei tiefen Temperaturen die jeweiligen Λ - und Δ -Isomerenpaare nebeneinander aufgefunden werden, auch wenn hierbei das Isomerenpaar mit den beiden Methylsubstituenten in 1,4-Position aufgrund sterischer Aspekte bevorzugt vorliegen würde (siehe Abschnitt 3.2.3.). Darüber hinaus wäre bei hohen Temperaturen auch ein Austausch an den Protonen in *para*-Position der Phenylsubstituenten festzustellen.

Da mittels der durchgeführten ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen kein Hinweis auf eine Erfüllung dieser Forderungen gefunden werden konnte, kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei der aufgefundenen Dynamik nicht um den von *Cotton* vorgeschlagenen Mechanismus handelt.

Anhand der experimentellen Befunde kann ausschließlich auf eine Rotationsbehinderung der Phenylsubstituenten in Verbindung 4 geschlossen werden, welche auf sterische Effekte zurückführbar ist. Die Nachbargruppen behindern dabei die Rotation der beiden Phenylsysteme derart, daß hierfür eine Aktivierungsenergie von $E_A = 54.7 \text{ kJ/mol}$ resultiert.



Dies widerspricht jedoch nicht dem von *Cotton* aufgezeigten Mechanismus. Es zeigt sich aber, daß in Verbindung 4 der Wechsel der Λ - in die Δ -Konfiguration bei den gewählten Meßtemperaturen ^1H -NMR-spektroskopisch noch nicht zu beobachten ist.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

Sämtliche präparativen Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer katalytisch von Sauerstoff befreiten und getrockneten Stickstoffatmosphäre (Stickstoff, *BASF, Ludwigshafen/Rhein*) durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch evakuiert, ausgeheizt und mit Stickstoff begast. Die Lösungsmittel wurden gemäß Literaturvorschrift^[136] getrocknet (Diethylether und *n*-Pentan über Calciumhydrid; Methylenchlorid und *n*-Hexan über Phosphorpentoxid; Tetrahydrofuran über Kalium), unter Stickstoff destilliert und aufbewahrt.

Das zur Säulenchromatographie verwendete neutrale Aluminiumoxid (*Macherey-Nagel GmbH & Co KG, Düren*) wurde am Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz ausgeheizt, mit vier Gewichtsprozent stickstoffgesättigtem Wasser desaktiviert und unter Stickstoff aufbewahrt.

Die Photoreaktionen wurden in einem kühlbaren Reaktor aus Duranglas mit einem Fassungsvermögen von 175 ml durchgeführt, wobei eine Quecksilbertauchlampe (150 W, TQ 150, *Heraeus Noblelight GmbH, Kleinostheim*) als UV-Lichtquelle diente.

Zur Kühlung der Apparaturen wurde ein Kryostat (LAUDA, SK 80D) mit Ethanol als Kühlflüssigkeit verwendet.

Um eine Durchmischung der Reaktionslösung zu erreichen, wurde diese während der Bestrahlung ständig mit einem leichten Stickstoffstrom durchspült. Hierbei wurde der Fortgang der Reaktion in regelmäßigen Abständen IR-spektroskopisch verfolgt und die Reaktion abgebrochen, sobald ein Rückgang in der Intensität der neu detektierten IR-Banden zu verzeichnen ist, oder sich im IR-Spektrum keine weiteren Änderungen abzeichnen.

5.2. Analytische Methoden

An einem FT-IR-Spektrometer PC-16 der Firma *Perkin-Elmer* erfolgte die Aufnahme der IR-Spektren in Calciumfluoridküvetten der Schichtdicke 0.2 mm. Der Meßbereich lag hierbei zwischen 2200 und 1600 cm^{-1} ; als Lösungsmittel diente *n*-Pentan.

Für die Aufnahme der Massenspektren wurde ein *Finnigan* MAT 90 Massenspektrometer eingesetzt.

Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren diente ein *Bruker* AMX 400 (Meßfrequenz ^1H 400.13 MHz bzw. ^{13}C 100.63 MHz) sowie ein *Bruker* AC 200 (Meßfrequenz: ^1H 200.13 MHz bzw. ^{13}C 50.32 MHz). Als Lösungsmittel fanden $[\text{D}_2]$ Dichlormethan, $[\text{D}_8]$ Toluol sowie $[\text{D}_6]$ Benzol Verwendung, welche gleichzeitig als interne Standards dienten. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt nach der δ -Skala in ppm, während die Kopplungskonstanten ohne Berücksichtigung des Vorzeichens in Hz angegeben werden.

Die Elementaranalysen wurden mit einem Elementar-Analyser Modell 2400 (*Perkin-Elmer*, 88662 Überlingen) bestimmt.

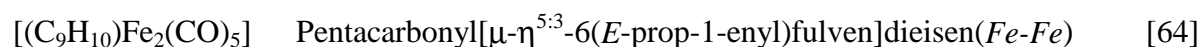
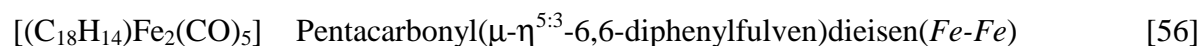
5.3. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Folgende Substanzen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert:

$[\text{C}_5\text{H}_6]$	Cyclopentadien (monomer)	[100]
$[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$	6,6-Diphenylfulven	[101]
$[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]$	6-Methyl-6-phenylfulven	[102]
$[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}\{\text{CHCH}(\text{CH}_3)\}]$	6-(<i>trans</i> -Prop-1-enyl)fulven	[103]

Eine umfangreiche Übersicht zur Synthese von substituierten Fulvenen wurde vor einiger Zeit publiziert ^[137].

Folgende Substanzen wurden nach modifizierter Literaturvorschrift synthetisiert:



**5.3.1. Synthese von Hexacarbonyl($\mu-\eta^{5:1}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen($Fe-Fe$) (3),
Pentacarbonyl($\mu-\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen($Fe-Fe$) (2) sowie
Tetracarbonyl($\mu-\eta^{5:5}$ -1,2-dicyclopentadiendiyl-1,2-dimethyl-1,2-diphenylethan)-
dieisen($Fe-Fe$) (4)**

Hexacarbonyl($\mu-\eta^{5:1}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen($Fe-Fe$) (3), Pentacarbonyl($\mu-\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen($Fe-Fe$) (2) sowie Tetracarbonyl($\mu-\eta^{5:5}$ -1,2-dicyclopentadiendiyl-1,2-dimethyl-1,2-di-phenylethan)dieisen($Fe-Fe$) (4) waren bislang nicht literaturbekannt und wurden in Anlehnung an die Darstellung von 1 synthetisiert ^[56].

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Absaugstück mit Hahn und Stopfen werden unter Stickstoff 5 g ($M = 363.79$ g/mol, 13.7 mmol) Enneacarbonyldieisen in 125 ml *n*-Pentan vorgelegt. Daraufhin wird 1 g ($M = 168$ g/mol, 6 mmol) 6-Methyl-6-phenylfulven zugegeben und die Lösung für 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff an Aluminiumoxid mit Petrolether chromatographisch aufgearbeitet. Hierzu wird der Feststoff mit Petrolether mehrfach extrahiert, die erhaltenen Lösungen auf die Säule aufgetragen und danach mit Petrolether chromatographiert. Hierbei wandern die beiden entstandenen zweikernigen Komplexe sehr langsam durch die Säule und können zum Großteil von unumgesetztem Fulven sowie von Zersetzungsprodukten abgetrennt werden. Höherkernige Eisenkomplexe sowie organische Polymere verbleiben überwiegend im Rückstand der Extraktionen bzw. am Säulenkopf.

1. Fraktion: Petrolether, gelborange Lösung.

Selbst nach weiterer säulenchromatographischer Aufarbeitung kann aus dieser Fraktion keine analysenreine Substanz gewonnen werden.

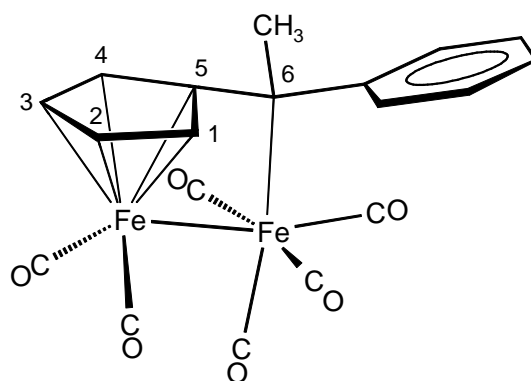
2. Fraktion: Petrolether/Diethylether = 50 : 3, orange Lösung,

Hexacarbonyl(μ - $\eta^{5:1}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (3).

Nach erneuter Chromatographie und Kristallisation aus *n*-Pentan mit wenig Dichlormethan bei 243 K erhält man 3 in Form orangener Kristallrosen.

Ausbeute: 300 mg ($M = 447.99$ g/mol, 0.67 mmol, 11.3 % bezogen auf 6-Methyl-6-phenylfulven).

Spektroskopische Daten von 3:



Elementaranalyse:

ber.: C, 50.94; H, 2.70 %;

gef.: C, 51.30; H, 2.52 %.

IR-Spektrum, (*n*-Pentan):

2074 (s), 2015 (s), 1996 (vs), 1978 (w), 1950 (m) [cm^{-1}].

$^1\text{H-NMR}$, (CD_2Cl_2 , 298 K): $\text{CHDCl}_2 = 5.32$ ppm.

δ [ppm] = 7.59 (2, d, *o*- C_6H_5), 7.30 (2, t, *m*- C_6H_5), 7.15 (1, t, *p*- C_6H_5), 5.24 (1, ddd, 2.8 Hz, 2.8 Hz, 1.6 Hz, 2-H), 4.97 (1, ddd, 2.8 Hz, 2.7 Hz, 1.6 Hz, 3-H), 4.21 (1, ddd, 2.8 Hz, 1.9 Hz, 1.6 Hz, 1-H), 4.11 (1, ddd, 2.7 Hz, 1.9 Hz, 1.6 Hz, 4-H), 1.90 (3, s, 6- CH_3).

^{13}C -NMR, (CD_2Cl_2 , 298 K): $^{13}\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.5$ ppm.

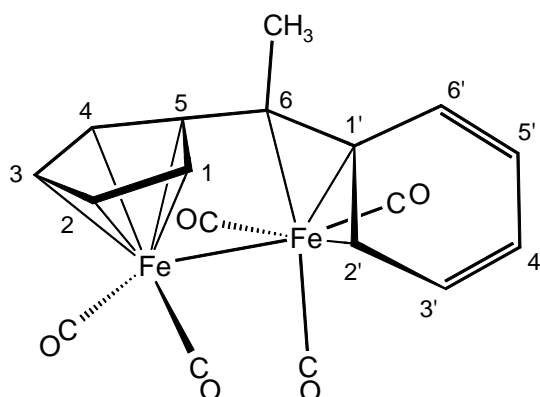
δ [ppm] = 213.6 (s, breit, CO), 152.0 (s, *i*-C), 130.4 (d, 2C, 155 Hz, *m*-C), 128.7 (d, 2C, 160 Hz, *o*-C), 126.1 (d, 161 Hz, *p*-C), 104.6 (s, 5-C), 85.6 (d, 179 Hz, 2-C), 82.3 (d, 180 Hz, 3-C), 76.2 (d, 180 Hz, 1-C), 71.9 (d, 178 Hz, 4-C), 36.7 (q, 128 Hz, 6- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 35.5 (s, 6-C).

3. Fraktion: Petrolether/Diethylether = 50 : 3, himbeerfarbene Lösung,
Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (2).

Nach erneuter Chromatographie und Kristallisation aus *n*-Pentan mit wenig Dichlormethan bei 243 K erhält man 2 in Form himbeerfarbener Kristallnadeln.

Ausbeute: 200 mg (M = 419.98 g/mol, 0.48 mmol, 8 % bezogen auf 6-Methyl-6-phenylfulven).

Spektroskopische Daten von 2:



Elementaranalyse:

ber.: C, 51.48; H, 2.88 %;

gef.: C, 50.91; H, 2.60 %.

IR-Spektrum, (*n*-Pentan):

2038 (s), 1988 (vs), 1968 (s), 1965 (sh), 1940 (w) [cm^{-1}].

^1H -NMR, (CD_2Cl_2 , 298 K): $\text{CHDCl}_2 = 5.32$ ppm.

δ [ppm] = 7.60 (1, 40 Hz^a, 6'- C_6H_5), 7.25 (2, 120 Hz^a, 5'/3'- C_6H_5), 7.09 (1, t, 4'- C_6H_5), 4.96 (1, ddd, 2.8 Hz, 2.8 Hz, 1.6 Hz, 3-H), 4.95 (1, ddd, 2.8 Hz, 2.8 Hz, 1.8 Hz, 2-H), 4.30 (1, 60 Hz^a, 2'- C_6H_5), 4.36 (1, ddd, 2.8 Hz, 1.9 Hz, 1.8 Hz, 4-H), 2.93 (1, ddd, 2.8 Hz, 1.9 Hz, 1.6 Hz, 1-H), 2.79 (3, s, 6- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$).
^a) Ungefähre Halbwertsbreite

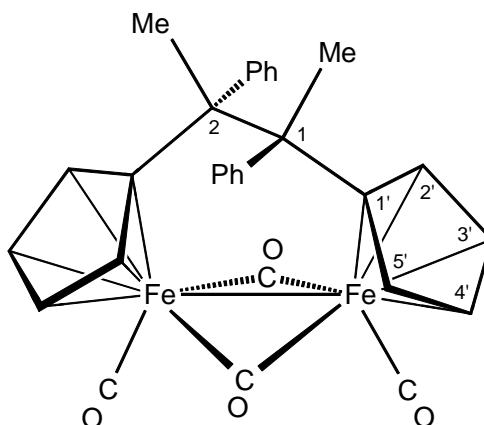
^{13}C -NMR, (CD_2Cl_2 , 298 K): $^{13}\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.5$ ppm.

δ [ppm] = 219.5 (s, CO), 218.1 (s, CO), 215.1 (s, CO), 124.7 (d, 164 Hz, 4'-C), 110.4 (s, 5-C), 87.1 (d, 180 Hz, 2-C), 84.3 (d, 180 Hz, 3-C), 80.6 (d, 178 Hz, 4-C), 73.2 (d, 179 Hz, 1-C), 56.1 (s, 6-C), 25.5 (q, 128 Hz, 6- CH_3).

4. Fraktion: Dichlormethan, rote Lösung,
Tetracarbonyl(μ - $\eta^{5:5}$ -1,2-dicyclopentadiendiyl-1,2-dimethyl-1,2-diphenyl-ethan)dieisen(*Fe-Fe*) (**4**).

Ausbeute: 67 mg ($M = 560.21$ g/mol, 0.12 mmol, 2 % bezogen auf 6-Methyl-6-phenylfulven).

Spektroskopische Daten von **4**:



Elementaranalyse:

ber.: C, 64.32; H, 4.32 %;

gef.: C, 64.64; H, 4.61 %.

IR-Spektrum, (CH_2Cl_2):

1998 (vs), 1959 (m), 1781 (vs) [cm^{-1}].

^1H -NMR, ($\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$, 343 K): $\text{CHD}_2\text{C}_6\text{D}_5 = 2.30$ ppm.

δ [ppm] = 7.08 (1, t, 7.5 Hz, 1.3 Hz, *p*- C_6H_5), 6.99 (2, t, 7.8 Hz, 7.5 Hz, 0.9 Hz, *m,m'*- C_6H_5), 6.74 (2, d, 7.8 Hz, 1.3 Hz, *o,o'*- C_6H_5), 5.59 (1, ddd, 3.1 Hz, 1.9 Hz, 1.4 Hz, 5'-H), 5.04 (1, ddd, 3.1 Hz, 2.5 Hz, 1.7 Hz, 4'-H), 4.97 (1, ddd, 3.0 Hz, 1.9 Hz, 1.7 Hz, 2'-H), 4.84 (1, ddd, 3.0 Hz, 2.5 Hz, 1.4 Hz, 3'-H), 1.81 (3, s, 1- CH_3).

^{13}C -NMR, (CD_2Cl_2 , 298 K): $^{13}\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.5$ ppm.

δ [ppm] = 272.7 (s, CO), 210.3 (s, CO), 143.6 (s, *i*-C), 129.7 (d, 2C, 160 Hz, *m*-C), 126.7 (d, 160 Hz, *p*-C), 126.4 (d, 2C, 160 Hz, *o*-C), 107.2 (s, 1'-C), 96.2 (d, 177 Hz, 5'-C), 95.8 (d, 178 Hz, 4'-C), 83.0 (d, 180 Hz, 2'-C), 80.9 (d, 180 Hz, 3'-C), 51.4 (s, 1-C), 27.1 (q, 128 Hz, 1- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

5.3.2. Synthese von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (1)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Absaugstück mit Hahn und Stopfen werden unter Stickstoff 10 g ($M = 363.79$ g/mol, 27.4 mmol) Enneacarbonyldieisen in 125 ml *n*-Pentan vorgelegt. Daraufhin werden 3.5 g ($M = 230.30$ g/mol, 15.2 mmol) 6,6-Diphenylfulven zugegeben und die Lösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum eingeengt und der hierbei ausfallende graubraune, feinpulvrige Feststoff über eine Fritte abgetrennt und mit *n*-Pentan gewaschen.

Octacarbonyl(μ - $\eta^{2:2}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen (20).

Ausbeute: 3.3 g ($M = 566.08$ g/mol, 5.8 mmol, 38.1 % bezogen auf 6,6-Diphenylfulven).

Die verbleibende Lösung wird am Hochvakuum weiter eingeengt und der im Folgenden ausfallende Feststoff erneut über eine Fritte abgetrennt und mit *n*-Pentan gewaschen.

Tricarbonyl(μ - η^4 -6,6-diphenylfulven)eisen (21).

Ausbeute: 2.0 g ($M = 370.19$ g/mol, 5.4 mmol, 35.5 % bezogen auf 6,6-Diphenylfulven).

Das restliche Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff säulenchromatographisch an Aluminiumoxid mit Petrolether aufgearbeitet. Hierzu wird der Feststoff mit Petrolether mehrfach extrahiert, die Lösung auf die Säule aufgetragen und mit Petrolether chromatographiert. Bei diesem Vorgang wandert der entstandene Pentacarbonylkomplex sehr langsam durch die Säule und kann zum Großteil von unumgesetztem Fulven sowie Zersetzungsprodukten abgetrennt werden. Höherkernige Eisenkomplexe sowie organische Polymere verbleiben überwiegend im Extraktionsrückstand bzw. am Säulenkopf.

1. Fraktion: Petrolether, gelborange Lösung.

Selbst nach weiterer säulenchromatographischer Aufarbeitung kann aus dieser Fraktion keine analysenreine Substanz gewonnen werden.

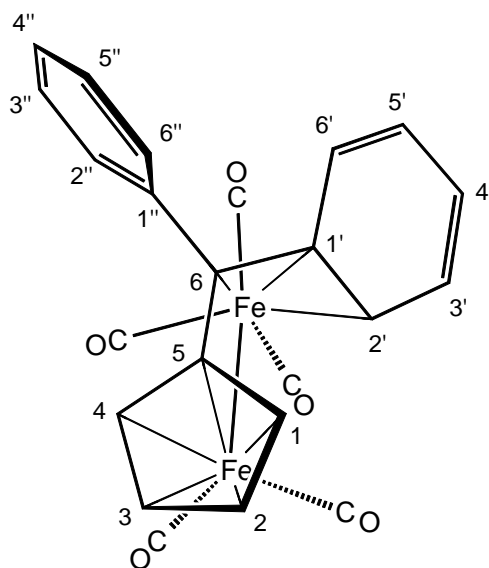
2. Fraktion: Petrolether/Diethylether = 50 : 3, violette Lösung,

Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (1).

Nach erneuter Chromatographie und Kristallisation aus *n*-Pentan mit wenig Diethylether bei 243 K erhält man 1 in Form tiefvioletter Kristalle.

Ausbeute: 550 mg ($M = 482.05$ g/mol, 0.72 mmol, 7.5 % bezogen auf 6,6-Diphenylfulven).

Spektroskopische Daten von 1:



Elementaranalyse:

ber.: C, 57.31; H, 2.93 %;

gef.: C, 56.92; H, 2.80 %.

IR-Spektrum, (*n*-Pentan):

2038 (s), 1988 (vs), 1970 (s), 1942 (m) [cm^{-1}].

$^1\text{H-NMR}$, (CD_2Cl_2 , 228 K): $\text{CHDCl}_2 = 5.32$ ppm.

δ [ppm] = 7.79 (1, d, 8.0 Hz, 1.9 Hz, 0.6 Hz, 0.5 Hz, 6''-C₆H₅), 7.67 (1, d, 7.5 Hz, 1.9 Hz, 1.2 Hz, 0.6 Hz, 2''-C₆H₅), 7.51 (1, t, 7.5 Hz, 7.3 Hz, 1.4 Hz, 0.5 Hz, 3''-C₆H₅), 7.49 (1, t, 8.0 Hz, 7.3 Hz, 1.4 Hz, 0.6 Hz, 5''-C₆H₅), 7.43 (1, t, 7.3 Hz, 7.3 Hz, 1.4 Hz, 1.1 Hz, 4''-C₆H₅), 7.19 (1, t, 9.1 Hz, 6.8 Hz, 1.2 Hz, 0.4 Hz, 5'-C₆H₅), 7.15 (1, t, 8.6 Hz, 6.7 Hz, 0.7 Hz, 0.7 Hz, 3'-C₆H₅), 7.08 (1, d, 9.1 Hz, 1.8 Hz, 0.9 Hz, 0.7 Hz, 6'-C₆H₅), 7.05 (1, t, 8.6 Hz, 6.8 Hz, 0.9 Hz, 0.7 Hz, 4'-C₆H₅), 4.18 (1, d, 6.7 Hz, 1.8 Hz, 0.7 Hz, 0.4 Hz, 2'-C₆H₅), 5.07 (1, ddd, 2.7 Hz, 2.7 Hz, 1.5 Hz, 3-H), 4.86 (1, ddd, 3.0 Hz, 2.7 Hz, 1.5 Hz, 2-H), 3.88 (1, ddd, 2.7 Hz, 1.9 Hz, 1.5 Hz, 4-H), 3.15 (1, ddd, 3.0 Hz, 1.9 Hz, 1.5 Hz, 1-H).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CD_2Cl_2 , 293 K): $^{13}\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.5$ ppm.

δ [ppm] = 218.8 (s, CO), 217.5 (s, CO), 215.0 (s, CO), 141.3 (s, 1''-C), 136.4 (d, 163 Hz, 6''-C), 133.1 (d, 161 Hz, 2''-C), 132.2 (d, 158 Hz, 3''-C), 131.4 (d, 164 Hz, 5''-C), 128.8 (d, 159 Hz, 4''-C), 128.6 (d, 160 Hz, 5'-C), 127.8 (d, 135 Hz, 3'-C), 126.4 (d, 140 Hz, 6'-C), 124.8 (d, 166 Hz, 4'-C), 110.7 (s, 5-C), 86.6 (d, 180 Hz, 3-C), 85.7 (s, 1'-C), 83.7 (d, 180 Hz, 2-C), 82.6 (d, 180 Hz, 4-C), 72.6 (d, 179 Hz, 1-C), 68.8 (d, 163 Hz, 2'-C), 66.5 (s, 6-C).

5.3.3. Synthese von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(*E*-prop-1-enyl)fulven]dieisen(*Fe-Fe*) (5)

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Absaugstück mit Hahn und Stopfen werden unter Stickstoff 6 g ($M = 363.79$ g/mol, 16.4 mmol) Enneacarbonyldieisen in 200 ml *n*-Hexan vorgelegt. Daraufhin wird 0.6 g ($M = 118.18$ g/mol, 5.1 mmol) 6-(*trans*-Prop-1-enyl)fulven zugegeben und die Lösung für 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird an Aluminiumoxid mit Petrolether chromatographisch aufgearbeitet. Hierzu wird der Feststoff mit Petrolether mehrfach extrahiert, die Lösung auf die Säule aufgetragen und im Anschluß daran mit Petrolether chromatographiert. Bei diesem Vorgang wandert der entstandene zweikernige Komplex sehr langsam durch die Säule und kann zum Großteil von unumgesetztem Fulven sowie Zersetzungsprodukten abgetrennt werden. Höherkernige Eisenkomplexe sowie organische Polymere verbleiben überwiegend im Extraktionsrückstand bzw. am Säulenkopf.

1. Fraktion: Petrolether, gelborange Lösung.

Selbst nach weiterer säulenchromatographischer Aufarbeitung kann aus dieser Fraktion keine analysenreine Substanz gewonnen werden.

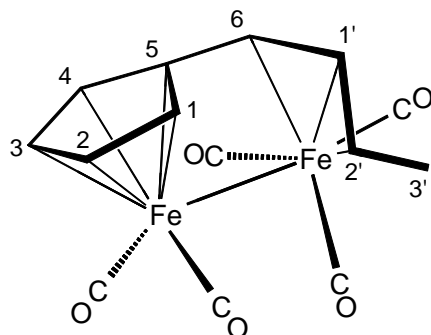
2. Fraktion: Petrolether/Diethylether = 100 : 3, orangerote Lösung,

Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(*E*-prop-1-enyl)fulven]dieisen(*Fe-Fe*) (5).

Nach erneuter Chromatographie und Kristallisation aus *n*-Pentan mit wenig Dichlormethan bei 243 K erhält man 5 in Form roter Kristalle.

Ausbeute: 420 mg ($M = 369.93$ g/mol, 1.14 mmol, 22.3 % bezogen auf 6-(*trans*-Prop-1-enyl)fulven).

Spektroskopische Daten von 5:



Elementaranalyse:

ber.: C, 45.46; H, 2.72 %;

gef.: C, 44.94; H, 2.44 %.

IR-Spektrum, (*n*-Pentan):

2040 (s), 1988 (vs), 1972 (s), 1946 (m) [cm⁻¹].

¹H-NMR, (CD₂Cl₂, 293 K): CHDCl₂ = 5.32 ppm.

δ [ppm] = 5.25 (1, dd, 6.6 Hz, 0.8 Hz, 6-H), 4.94 (1, ddd, 2.9 Hz, 2.8 Hz, 1.7 Hz, 2-H), 4.90 (1, ddq, 11.4 Hz, 6.6 Hz, 0.6 Hz, 1'-H), 4.76 (1, ddd, 2.8 Hz, 2.8 Hz, 1.5 Hz, 3-H), 3.82 (1, ddd, 2.8 Hz, 1.8 Hz, 1.7 Hz, 4-H), 2.95 (1, ddd, 2.9 Hz, 1.8 Hz, 1.5 Hz, 1-H), 2.10 (1, ddq, 11.4 Hz, 6.2 Hz, 0.8 Hz, 2'-H), 1.41 (3, dd, 6.2 Hz, 0.6 Hz, 3'-H).

¹³C-NMR, (CD₂Cl₂, 293 K): ¹³CD₂Cl₂ = 53.5 ppm.

δ [ppm] = 219.2 (s, CO), 217.6 (s, CO), 215.4 (s, CO), 91.0 (d, 161 Hz, 6-C), 87.8 (d, 180 Hz, 2-C), 83.2 (s, 5-C), 82.8 (d, 181 Hz, 3-C), 80.9 (d, 178 Hz, 4-C), 72.4 (d, 180 Hz, 1-C), 63.7 (d, 160 Hz, 1'-C), 51.2 (d, 167 Hz, 2'-C), 20.1 (q, 128 Hz, 3'-C).

Die übrigen verwendeten Reagenzien waren handelsübliche Präparate.

5.4. Photochemische Umsetzungen

5.4.1. Photochemische Umsetzungen von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (1) mit Alkinen

5.4.1.1. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(*Fe-Fe*) (1) mit 2-Butin (A)

In einer Bestrahlungsapparatur wird bei 243 K eine Lösung aus 131 mg (0.27 mmol) der Verbindung 1 und 0.1 ml (69 mg, 1.27 mmol) 2-Butin (A) in 175 ml *n*-Pentan mit UV-Licht bestrahlt. Um eine Durchmischung der Reaktionslösung zu erreichen und um eventuell freiwerdendes Kohlenmonoxid zu verdrängen, wird hierbei der Reaktionsraum ständig mit einem schwachen Stickstoffstrom durchperlt.

Die in regelmäßigen Zeitabständen durchgeführte IR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt nach 75 Minuten den vollständigen Verbrauch der Ausgangsverbindung an und die Reaktion wird beendet. Durch Filtration über gepreßte Filterflocken wird die Reaktionslösung von Zersetzungsprodukten befreit und im Anschluß daran am Hochvakuum das Lösungsmittel entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen, mit Kieselgur versetzt und erneut am Hochvakuum getrocknet. Das Pulver wird auf den Kopf einer mit Aluminiumoxid/*n*-Pentan gefüllten Säule überführt und bei 243 K mit *n*-Pentan bzw. *n*-Pentan/Diethylether chromatographisch aufgetrennt.

1. Fraktion: *n*-Pentan, gelbe Lösung.

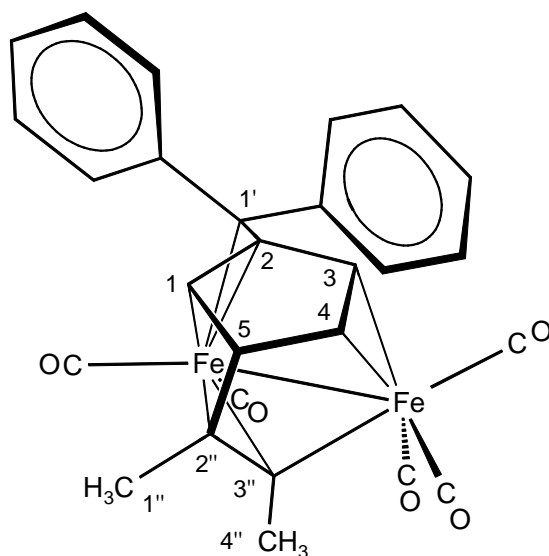
Aus dieser Lösung kann selbst nach weiterer chromatographischer Aufarbeitung kein Produkt isoliert werden, dessen Reinheitsgrad eine NMR-spektroskopische Untersuchung erlauben würde.

2. Fraktion: *n*-Pentan/Diethylether = 50 : 5, orangerote Lösung.

Nach erneuter Chromatographie kann Pentacarbonyl[μ -3,4,3"- η :1,2,1',2'',3"- η -5(2"-buten-2'',3"-diyl)-2-diphenylmethylencyclo-pent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*) (6) als orangebrauner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 80 mg (0.15 mmol) = 55 % bez. auf 1.

Spektroskopische Daten von **6**:



Elementaranalyse:

ber.: C, 60.49; H, 3.76 %;

gef.: C, 61.10; H, 4.04 %.

IR-Spektrum, (*n*-Pentan):

2040 (s), 1992 (vs), 1978 (s), 1970 (m), 1943 (w) [cm⁻¹].

¹H-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): CHDCl₂ = 5.32 ppm.

δ [ppm] = 7.68-7.13 (10, C₆H₅), 3.80 (1, dd, 4.3 Hz, 2.0 Hz, 3-H), 3.47 (1, ddd, 4.3 Hz, 4.1 Hz, 0.8 Hz, 4-H), 3.24 (1, dd, 4.1 Hz, 3.9 Hz, 5-H), 2.58 (1, ddd, 3.9 Hz, 2.0 Hz, 0.8 Hz, 1-H), 2.57 (3, s, 4''-CH₃), 1.43 (3, s, 1''-CH₃).

¹³C-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): ¹³CD₂Cl₂ = 53.5 ppm.

δ [ppm] = 217.1 (s, CO), 213.0 (s, CO), 151.9 (s, 3''-C), 146.5 (s, *i*-C), 144.5 (s, *i*-C), 130.3 (d, 2C, 157 Hz, *m*-C), 128.4 (d, 2C, 158 Hz, *m*-C), 128.0 (d, 2C, 159 Hz, *o*-C), 127.5 (d, 2C, 158 Hz, *o*-C), 126.7 (d, 161 Hz, *p*-C), 126.2 (d, 161 Hz, *p*-C), 100.1 (s, 1'-C), 97.1 (s, 2''-C), 84.7 (s, 2-C), 60.5 (d, 174 Hz, 3-C), 55.8 (d, 174 Hz, 4-C), 52.0 (d, 143 Hz, 5-C), 27.3 (q, 127 Hz, 4''-C), 27.2 (d, 179 Hz, 1-C), 19.8 (q, 127 Hz, 1''-C).

5.4.1.2. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(*Fe-Fe*) (1) mit 3,3-Dimethyl-1-butin (B)

Die UV-Bestrahlung von 1 in Gegenwart von 3,3-Dimethyl-1-butin (B) sowie die chromatographische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie in 5.4.1.1. beschrieben.

Die Ansatzgröße betrug 130 mg (0.27 mmol) 1 und 0.08 ml (54 mg, 0.66 mmol) B, die Reaktionsdauer 46 Minuten.

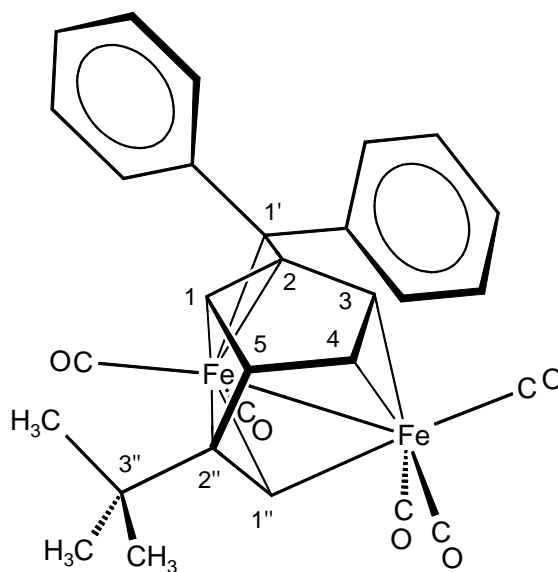
1. Fraktion: *n*-Pentan, gelbe Lösung.

2. Fraktion: *n*-Pentan/Diethylether = 1 : 1, orangebraune Lösung.

Nach Kristallisation aus *n*-Pentan und wenig Dichlormethan kann Pentacarbonyl[μ -3,4,1''- η :1,2,1',1'',2''- η -5(3'',3''-dimethylbut-1''-en-1'',2''-diyl)-2-diphenylmethylencyclo-pent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*) (7) als dunkelbrauner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 95 mg (0.17 mmol) = 62 % bez. auf 1.

Spektroskopische Daten von 7:



Elementaranalyse:

ber.: C, 61.74; H, 4.29 %;

gef.: C, 61.14; H, 4.14 %.

IR-Spektrum, (*n*-Pentan):

2043 (s), 1992 (vs), 1980 (s), 1978 (sh), 1941 (w) [cm⁻¹].

¹H-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): CHDCl₂ = 5.32 ppm.

δ [ppm] = 7.50-7.09 (10, C₆H₅), 5.97 (1, d, 1.0 Hz, 1''-H), 3.96 (1, dd, 4.3 Hz, 1.8 Hz, 3-H), 3.60 (1, ddd, 4.3 Hz, 4.2 Hz, 0.8 Hz, 4-H), 3.42 (1, ddd, 4.2 Hz, 3.8 Hz, 1.0 Hz, 5-H), 2.58 (1, ddd, 3.8 Hz, 1.8 Hz, 0.8 Hz, 1-H), 0.93 (9, s, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): ¹³CD₂Cl₂ = 53.5 ppm.

δ [ppm] = 217.6 (s, CO), 213.7 (s, CO), 212.9 (s, CO), 146.6 (s, *i*-C), 145.1 (s, *i*-C), 130.5 (d, 2C, 158 Hz, *m*-C), 129.2 (s, 2''-C), 128.2 (d, 2C, 158 Hz, *o*-C), 127.9 (d, 2C, 158 Hz, *m*-C), 127.5 (d, 2C, 158 Hz, *o*-C), 126.7 (d, 160 Hz, *p*-C), 126.6 (d, 158 Hz, 1''-C), 126.2 (d, 160 Hz, *p*-C), 98.4 (s, 1'-C), 83.3 (s, 2-C), 62.2 (d, 171 Hz, 3-C), 61.6 (d, 174 Hz, 4-C), 46.8 (d, 147 Hz, 5-C), 36.8 (s, 3''-C), 27.9 (q, 3C, 127 Hz, C(CH₃)₃), 23.6 (d, 180 Hz, 1-C).

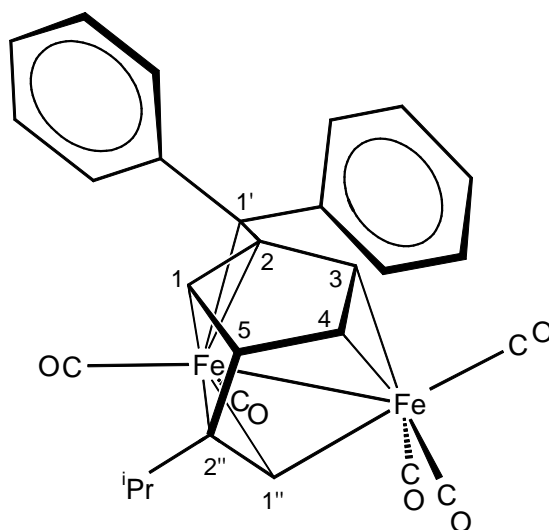
5.4.1.3. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ-η^{5:3}-6,6-diphenylfulven)-dieisen(*Fe-Fe*) (1) mit 1-Pentin (C)

Die UV-Bestrahlung von 1 in Gegenwart von 1-Pentin (C) erfolgt wie in 5.4.1.1. beschrieben. Bei Versuchen, die Reaktionsprodukte säulenchromatographisch aufzuarbeiten konnte lediglich Zersetzung beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde die filtrierte Reaktionslösung in einem weiteren Versuch direkt am Hochvakuum eingeeengt und im Anschluß daran ohne chromatographische Aufarbeitung zur Kristallisation bei 243 K gebracht.

Die Ansatzgröße betrug 125 mg (0.27 mmol) 1 und 0.03 ml (42 mg, 0.61 mmol) C, die Reaktionsdauer 27 Minuten. Man erhält 49 mg Pentacarbonyl[μ-3,4,1''-η:1,2,1',1'',2''-η-5(pent-1''-en-1'',2''-diyl)-2-diphenylmethylencyclo-pent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*) (8) in Form dunkelbrauner Kristalle.

Ausbeute: 49 mg (0.09 mmol) = 33 % bez. auf 1.

Spektroskopische Daten von **8**:



Elementaranalyse:

ber.: C, 61.13; H, 4.03 %;

gef.: C, 61.11; H, 3.78 %.

IR-Spektrum, (*n*-Pentan):

2044 (s), 1994 (vs), 1979 (s), 1944 (w) [cm⁻¹].

¹H-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): CHDCl₂ = 5.32 ppm.

δ [ppm] = 7.57-7.11 (10, C₆H₅), 5.81 (1, s, 1''-H), 3.86 (1, dd, 4.2 Hz, 1.8 Hz, 3-H), 3.66 (1, ddd, 4.2 Hz, 4.1 Hz, 0.5 Hz, 4-H), 3.29 (1, dd, 4.1 Hz, 3.5 Hz, 5-H), 2.42 (1, ddd, 3.5 Hz, 1.8 Hz, 0.5 Hz, 1-H), 1.71-1.27 (4, 3''/4''-CH₂), 0.89 (3, t, 5''-CH₃).

¹³C-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): ¹³CD₂Cl₂ = 53.5 ppm.

δ [ppm] = 217.7 (s, CO), 213.0 (s, CO), 212.7 (s, CO), 146.7 (s, *i*-C), 144.7 (s, *i*-C), 130.4 (d, 2C, 160 Hz, *m*-C), 128.4 (d, 2C, 158 Hz, *m*-C), 128.0 (d, 2C, 159 Hz, *o*-C), 127.9 (d, 2C, 160 Hz, *o*-C), 127.5 (d, 161 Hz, 1''-C), 126.8 (d, 162 Hz, *p*-C), 126.2 (d, 162 Hz, *p*-C), 110.7 (s, 2''-C), 99.3 (s, 1'-C), 83.9 (s, 2-C), 61.4 (d, 172 Hz, 3-C), 59.4 (d, 175 Hz, 4-C), 47.8 (d, 148 Hz, 5-C), 40.4 (t, 125 Hz, 3''-CH₂), 25.7 (d, 182 Hz, 1-C), 20.7 (t, 126 Hz, 4''-CH₂), 13.5 (q, 125 Hz, 5''-CH₃).

5.4.1.4. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)-dieisen(*Fe-Fe*) (1) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (D)

Die UV-Bestrahlung von 1 in Gegenwart von Acetylendicarbonsäuredimethylester (D) sowie die chromatographische Aufarbeitung erfolgt wie in 5.4.1.1. beschrieben.

Die Ansatzgröße betrug 137 mg (0.28 mmol) 1 und 0.12 ml (139 mg, 0.98 mmol) D, die Reaktionsdauer 55 Minuten.

1. Fraktion: *n*-Pentan, gelbe Lösung.

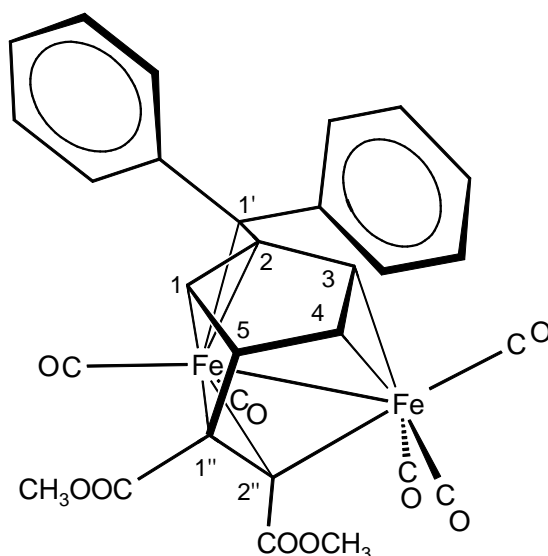
2. Fraktion: *n*-Pentan/Diethylether = 2 : 1, violette Lösung,
Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (1).

3. Fraktion: *n*-Pentan/Diethylether = 1 : 1, orange Lösung.

Nach erneuter Chromatographie kann Pentacarbonyl[μ -3,4,2''- η :1,2,1',1'',2''- η -5(1'',2''-dimethoxycarbonyl-1''-en-1'',2''-diyl)-2-diphenylmethylcyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*) (9) als orangeroter Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 63 mg (0.10 mmol) = 36 % bez. auf 1.

Spektroskopische Daten von 9:



Elementaranalyse:

ber.: C, 55.81; H, 3.23 %;

gef.: C, 56.02; H, 3.37 %.

IR-Spektrum, (*n*-Pentan):

2075 (s), 2044 (vs), 2011 (vs), 1996 (s), 1729 (w), 1721 (w) [cm⁻¹].

¹H-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): CHDCl₂= 5.32 ppm.

δ [ppm] = 7.39-7.01 (10, C₆H₅), 4.83 (1, dd, 3.9 Hz, 3.6 Hz, 3-H), 4.42 (1, ddd, 3.9 Hz, 0.9 Hz, 0.8 Hz, 4-H), 3.93 (3, s, 2"-COOCH₃), 3.75 (1, dd, 6.7 Hz, 0.8 Hz, 5-H), 3.45 (3, s, 1"-COOCH₃), 2.73 (1, ddd, 6.7 Hz, 3.6 Hz, 0.9 Hz, 1-H).

¹³C-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): ¹³CD₂Cl₂= 53.5 ppm.

δ [ppm] = 211.5 (s, CO), 209.3 (s, CO), 207.5 (s, CO), 180.5 (s, 2"-COOCH₃), 175.3 (s, 1"-COOCH₃), 167.5 (s, 2"-C), 146.7 (s, 1"-C), 142.0 (s, *i*-C), 141.0 (s, *i*-C), 133.1 (s, 1'-C), 129.5 (d, 2C, 159 Hz, *m*-C), 128.4 (d, 2C, 159 Hz, *m*-C), 128.3 (d, 2C, 160 Hz, *o*-C), 128.1 (d, 2C, 160 Hz, *o*-C), 127.2 (d, 160 Hz, *p*-C), 127.1 (d, 160 Hz, *p*-C), 84.9 (d, 170 Hz, 3-C), 62.1 (d, 173 Hz, 4-C), 60.0 (s, 2-C), 52.6 (q, 147 Hz, 2"-COOCH₃), 52.0 (q, 148 Hz, 1"-COOCH₃), 40.4 (d, 146 Hz, 5-C), 2.0 (d, 167 Hz, 1-C).

5.4.1.5. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ-η^{5:3}-6,6-diphenylfulven)-dieisen(*Fe-Fe*) (1) mit Acetylendicarbonsäurediethylester (E)

Die UV-Bestrahlung von 1 in Gegenwart von Acetylendicarbonsäurediethylester (E) sowie die chromatographische Aufarbeitung erfolgt wie in 5.4.1.1. beschrieben.

Die Ansatzgröße betrug 130 mg (0.27 mmol) 1 und 0.12 ml (140 mg, 0.82 mmol) E, die Reaktionsdauer 30 Minuten.

1. Fraktion: *n*-Pentan, gelbe Lösung.

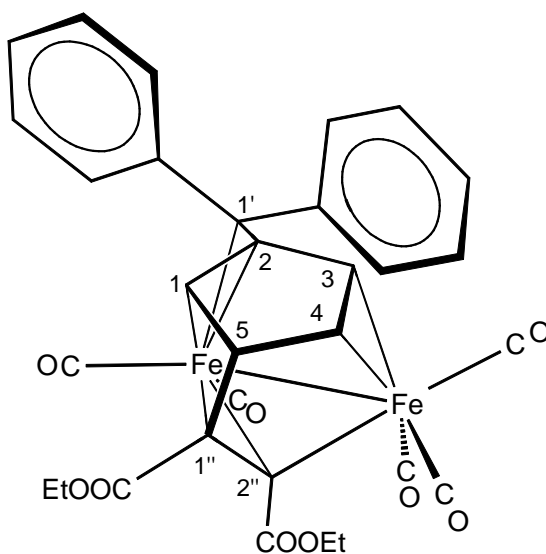
2. Fraktion: *n*-Pentan/Diethylether = 2 : 1, violette Lösung,
Pentacarbonyl(μ-η^{5:3}-6,6-diphenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (1).

3. Fraktion: *n*-Pentan/Diethylether = 1 : 1, orange Lösung.

Nach erneuter Chromatographie kann Pentacarbonyl[μ -3,4,2''- η :1,2,1',1'',2''- η -5(1'',2''-diethoxycarbonyleth-1''-en-1'',2''-diyl)-2-diphenylmethylcyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*) (**10**) als orangeroter Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 65 mg (0.10 mmol) = 37 % bez. auf **1**.

Spektroskopische Daten von **10**:



Elementaranalyse:

ber.: C, 57.09; H, 3.71 %;

gef.: C, 57.52; H, 3.87 %.

IR-Spektrum, (*n*-Pentan):

2074 (s), 2043 (vs), 2010 (vs), 1995 (s), 1726 (w), 1716 (w) [cm⁻¹].

¹H-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): CHDCl₂ = 5.32 ppm.

δ [ppm] = 7.37-7.04 (10, C₆H₅), 4.79 (1, ddd, 3.8 Hz, 3.5 Hz, 0.7 Hz, 3-H), 4.38 (1, dq, 10.7 Hz, 7.2 Hz, 2''-COOCH₂CH₃), 4.38 (1, ddd, 3.8 Hz, 1.2 Hz, 0.8 Hz, 4-H), 4.28 (1, dq, 10.7 Hz, 7.2 Hz, 2''-COOCH₂CH₃), 3.99 (1, dq, 10.7 Hz, 7.1 Hz, 1''-COOCH₂CH₃), 3.73 (1, ddd, 6.7 Hz, 0.8 Hz, 0.7 Hz, 5-H), 3.72 (1, dq, 10.7 Hz, 7.1 Hz, 1''-COOCH₂CH₃), 2.70 (1, ddd, 6.7 Hz, 3.5 Hz, 1.2 Hz, 1-H), 1.43 (3, dd, 7.2 Hz, 7.2 Hz, 2''-COOCH₂CH₃), 1.05 (3, dd, 7.1 Hz, 7.1 Hz, 1''-COOCH₂CH₃).

^{13}C -NMR, (CD_2Cl_2 , 298 K): $^{13}\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.5$ ppm.

δ [ppm] = 213.5 (s, CO), 211.7 (s, CO), 207.6 (s, CO), 180.9 (s, 2''- $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 174.6 (s, 1''- $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 166.9 (s, 2''-C), 146.8 (s, 1''-C), 142.1 (s, *i*-C), 141.3 (s, *i*-C), 133.0 (s, 1'-C), 129.6 (d, 2C, 159 Hz, *m*-C), 128.5 (d, 2C, 159 Hz, *m*-C), 128.3 (d, 2C, 160 Hz, *o*-C), 128.1 (d, 2C, 160 Hz, *o*-C), 127.2 (d, 160 Hz, *p*-C), 127.1 (d, 160 Hz, *p*-C), 85.1 (d, 170 Hz, 3-C), 61.9 (d, 173 Hz, 4-C), 61.7 (t, 148 Hz, 2''- $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 61.2 (t, 148 Hz, 1''- $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 59.9 (s, 2-C), 40.3 (d, 146 Hz, 5-C), 14.2 (q, 127 Hz, 2''- $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 13.7 (q, 127 Hz, 1''- $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 2.1 (d, 166 Hz, 1-C).

5.4.2. Photochemische Umsetzungen von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (2) mit Alkinen

5.4.2.1. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (2) mit 2-Butin (A)

In einer Bestrahlungsapparatur werden 120 mg (0.27 mmol) der Verbindung 2 in 175 ml *n*-Pentan gelöst und zunächst 7 Minuten bei 243 K mit UV-Licht bestrahlt, um Reste von Hexacarbonyl(μ - $\eta^{5:1}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (3) in die entsprechende Pentacarbonylverbindung 2 zu überführen. Danach wird 0.1 ml (69 mg, 1.27 mmol) 2-Butin (A) zugegeben. Um eine Durchmischung der Reaktionslösung zu erreichen und um eventuell freiwerdendes Kohlenmonoxid zu verdrängen, wird der Reaktionsraum ständig mit einem schwachen Stickstoffstrom durchperlt.

Nach weiteren 10 Minuten zeigt die IR-spektroskopische Reaktionskontrolle den vollständigen Verbrauch der Ausgangsverbindung an und die Bestrahlung wird eingestellt. Durch Filtration über gepreßte Filterflocken wird die Reaktionslösung von Zersetzungsprodukten befreit und im Anschluß daran am Hochvakuum das Lösungsmittel entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen, mit Kieselgur versetzt und erneut am Hochvakuum getrocknet. Das Pulver wird auf den Kopf einer mit Aluminiumoxid/*n*-Pentan gefüllten Säule überführt und daraufhin säulenchromatographisch bei 243 K aufgetrennt.

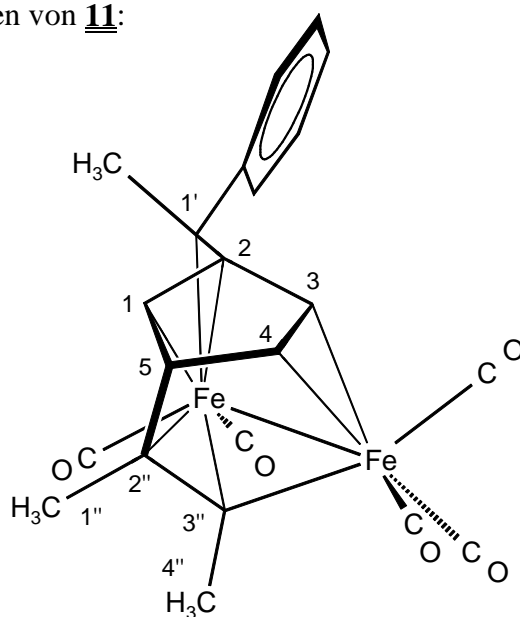
1. Fraktion: *n*-Pentan, gelbe Lösung.

2. Fraktion: *n*-Pentan/Diethylether = 100 : 1, orangebraune Lösung.

Nach erneuter Chromatographie kann Pentacarbonyl[μ -3,4,3''- η :1,2,1',2'',3''- η -5(but-2''-en-2'',3''-diyl)-2(1'-phenylethylidene)cyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*) (**11**) als orangebraunes Öl isoliert werden.

Ausbeute: 45 mg (0.09 mmol) = 35 % bez. auf **2**.

Spektroskopische Daten von **11**:



Elementaranalyse:

ber.: C, 55.74; H, 3.83 %;

gef.: C, 55.43; H, 3.68 %.

IR-Spektrum, (*n*-Pentan):

2040 (s), 1990 (vs), 1975 (s), 1972 (sh), 1940 (w) [cm⁻¹].

¹H-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): CHDCl₂ = 5.32 ppm.

δ [ppm] = 7.54 (2, d, *o*-C₆H₅), 7.27 (2, t, *m*-C₆H₅), 7.17 (1, t, *p*-C₆H₅), 4.17 (1, ddd, 4.3 Hz, 1.9 Hz, 0.3 Hz, 3-H), 3.48 (1, ddd, 4.3 Hz, 4.2 Hz, 0.6 Hz, 4-H), 3.16 (1, ddd, 4.2 Hz, 3.7 Hz, 0.3 Hz, 5-H), 2.56 (3, s, 4''-CH₃), 2.37 (1, ddd, 3.7 Hz, 1.9 Hz, 0.6 Hz, 1-H), 1.81 (3, s, 1'-CH₃), 1.39 (3, s, 1''-CH₃).

^{13}C -NMR, (CD_2Cl_2 , 298 K): $^{13}\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.5$ ppm.

δ [ppm] = 216.3 (s, CO), 213.4 (s, CO), 151.7 (s, 3''-C), 146.6 (s, *i*-C), 128.2 (d, 2C, 160 Hz, *o*-C), 127.4 (d, 2C, 157 Hz, *m*-C), 126.5 (d, 161 Hz, *p*-C), 96.2 (s, 1'-C), 92.6 (s, 2''-C), 82.4 (s, 2-C), 57.6 (d, 174 Hz, 3-C), 56.0 (d, 176 Hz, 4-C), 52.4 (d, 142 Hz, 5-C), 28.4 (q, 128 Hz, 1'- CH_3), 28.1 (d, 180 Hz, 1-C), 27.4 (q, 127 Hz, 4''-C), 19.7 (q, 128 Hz, 1''-C).

5.4.2.2. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (2) mit 3,3-Dimethyl-1-butin (B)

Die UV-Bestrahlung von 2 in Gegenwart von 3,3-Dimethyl-1-butin (B) sowie die chromatographische Aufarbeitung erfolgt wie in 5.4.2.1. beschrieben.

Die Ansatzgröße betrug 120 mg (0.27 mmol) 2 und 0.1 ml (69 mg, 1.27 mmol) B, die Reaktionsdauer 20 Minuten.

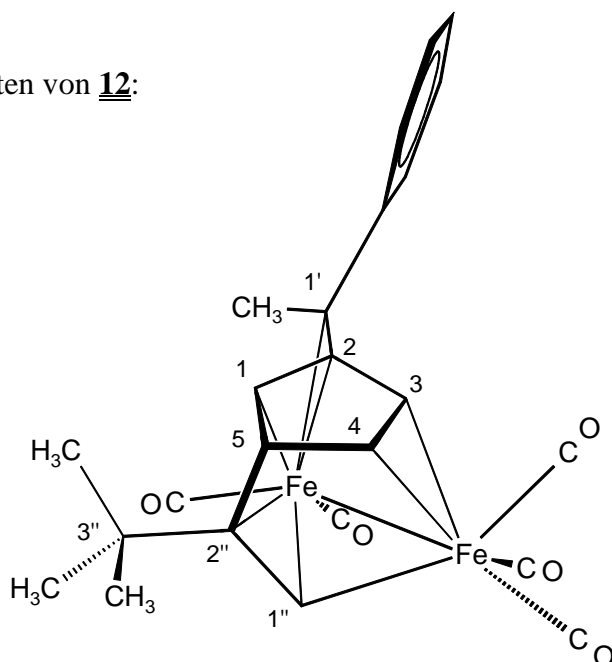
1. Fraktion: *n*-Pentan, gelbe Lösung.

2. Fraktion: *n*-Pentan/Diethylether = 100 : 1, orangebraune Lösung.

Nach erneuter Chromatographie kann Pentacarbonyl[μ -3,4,1''- η :1,2,1',1'',2''- η -5(3'',3''-dimethylbut-1''-en-1'',2''-diyl)-2(1'-phenylethyliden)cyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*) (12) als orangebrauner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 51 mg (0.10 mmol) = 38 % bez. auf 2.

Spektroskopische Daten von 12:



Elementaranalyse:

ber.: C, 57.41; H, 4.42 %;

gef.: C, 57.93; H, 4.49 %.

IR-Spektrum, (*n*-Pentan):

2042 (s), 1992 (vs), 1976 (s), 1938 (w) [cm⁻¹].

¹H-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): CHDCl₂= 5.32 ppm.

δ [ppm] = 7.53 (2, d, *o*-C₆H₅), 7.27 (2, t, *m*-C₆H₅), 7.17 (1, t, *p*-C₆H₅), 6.00 (1, d, 1.0 Hz, 1''-H), 4.37 (1, dd, 4.3 Hz, 1.7 Hz, 3-H), 3.63 (1, ddd, 4.3 Hz, 4.2 Hz, 0.5 Hz, 4-H), 3.32 (1, ddd, 4.2 Hz, 3.9 Hz, 1.0 Hz, 5-H), 2.30 (1, ddd, 3.9 Hz, 1.7 Hz, 0.5 Hz, 1-H), 1.82 (3, s, 1'-CH₃), 0.89 (9, s, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): ¹³CD₂Cl₂= 53.5 ppm.

δ [ppm] = 217.0 (s, CO), 214.2 (s, CO), 213.4 (s, CO), 146.4 (s, *i*-C), 128.9 (s, 2''-C), 128.2 (d, 2C, 159 Hz, *o*-C), 127.2 (d, 2C, 157 Hz, *m*-C), 126.6 (d, 161 Hz, *p*-C), 126.0 (d, 158 Hz, 1''-C), 90.3 (s, 1'-C), 80.8 (s, 2-C), 61.6 (d, 174 Hz, 3-C), 59.3 (d, 173 Hz, 4-C), 46.9 (d, 146 Hz, 5-C), 36.6 (s, 3''-C), 29.1 (q, 3C, 128 Hz, C(CH₃)₃), 27.8 (q, 127 Hz, 1'-CH₃), 24.3 (d, 180 Hz, 1-C).

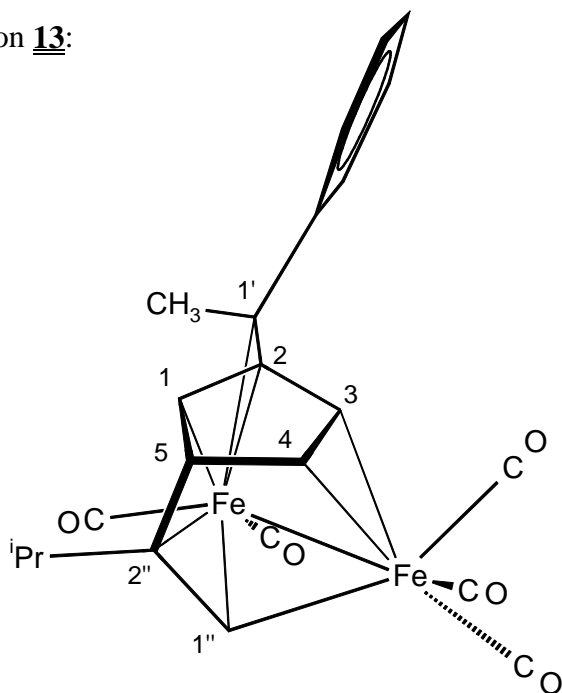
5.4.2.3. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ-η^{5:3}-6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (2) mit 1-Pentin (C)

Die UV-Bestrahlung von 2 in Gegenwart von 1-Pentin (C) erfolgt wie in 5.4.2.1. beschrieben. Bei Versuchen, die Reaktionsprodukte säulenchromatographisch aufzuarbeiten konnte lediglich Zersetzung beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde die filtrierte Reaktionslösung in einem weiteren Versuch direkt am Hochvakuum eingeeengt und im Anschluß daran zur Kristallisation bei 243 K gebracht.

Die Ansatzgröße betrug 101 mg (0.23 mmol) 2 und 0.03 ml (42 mg, 0.62 mmol) C, die Reaktionsdauer 10 Minuten. Man erhält 28 mg von Pentacarbonyl[μ-3,4,1''-η:1,2,1',1'',2''-η-5-(pent-1''-en-1'',2''-diyl)-2(1'-phenylethylidene)cyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*) (13) in Form dunkelbrauner Kristalle.

Ausbeute: 28 mg (0.06 mmol) = 25 % bez. auf 2.

Spektroskopische Daten von 13:



Elementaranalyse:

ber.: C, 56.60; H, 4.13 %;

gef.: C, 55.91; H, 3.80 %.

IR-Spektrum, (*n*-Pentan):

2044 (s), 1993 (vs), 1976 (s), 1942 (w) [cm⁻¹].

¹H-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): CHDCl₂ = 5.32 ppm.

δ [ppm] = 7.57 (2, d, *o*-C₆H₅), 7.27 (2, t, *m*-C₆H₅), 7.18 (2, d, *p*-C₆H₅), 5.84 (1, d, 0.6 Hz, 1''-H), 4.23 (1, ddd, 4.3 Hz, 1.8 Hz, 0.5 Hz, 3-H), 3.67 (1, ddd, 4.3 Hz, 4.2 Hz, 0.8 Hz, 4-H), 3.20 (1, dddd, 4.2 Hz, 3.7 Hz, 0.6 Hz, 0.5 Hz, 5-H), 2.18 (1, ddd, 3.7 Hz, 1.8 Hz, 0.8 Hz, 1-H), 1.79 (3, s, 1'-CH₃), 1.64-1.25 (4, 3''/4''-CH₂), 0.89 (3, t, 5''-CH₃).

¹³C-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): ¹³CD₂Cl₂ = 53.5 ppm.

δ [ppm] = 217.1 (s, CO), 213.3 (s, CO), 213.2 (s, CO), 146.7 (s, *i*-C), 128.1 (d, 2C, 160 Hz, *o*-C), 127.4 (d, 2C, 158 Hz, *m*-C), 127.3 (d, 2C, 158 Hz, 1''-C), 126.6 (d, 160 Hz, *p*-C), 110.0 (s, 2''-C), 91.7 (s, 1'-C), 81.3 (s, 2-C), 59.7 (d, 174 Hz, 3-C), 58.6 (d, 173 Hz, 4-C), 47.9 (d, 150 Hz, 5-C), 40.4 (t, 130 Hz, 3''-CH₂), 28.7 (q, 128 Hz, 1'-CH₃), 26.4 (d, 180 Hz, 1-C), 20.7 (t, 127 Hz, 4''-CH₂), 13.4 (q, 124 Hz, 5''-CH₃).

5.4.2.4. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (2) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (D)

Die UV-Bestrahlung von 2 in Gegenwart von Acetylendicarbonsäuredimethylester (D) sowie die chromatographische Aufarbeitung erfolgt wie in 5.4.2.1. beschrieben.

Die Ansatzgröße betrug 130 mg (0.29 mmol) 2 und 0.12 ml (139 mg, 0.98 mmol) D, die Reaktionsdauer 40 Minuten.

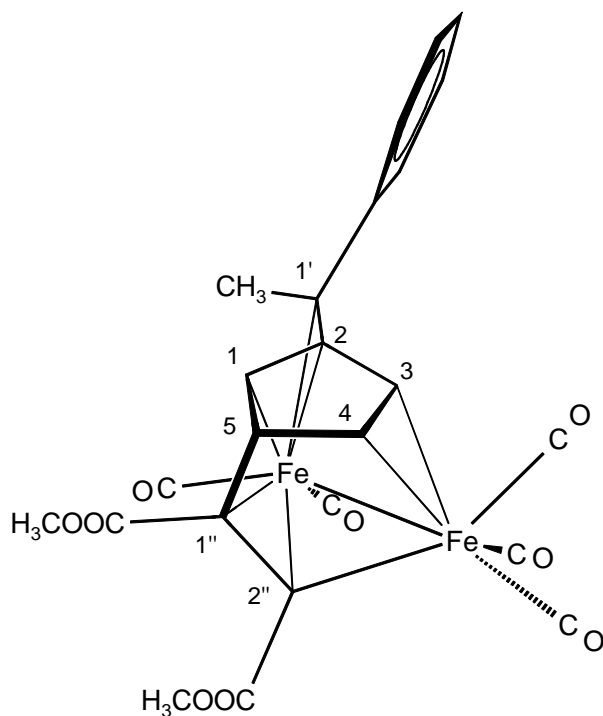
1. Fraktion: *n*-Pentan, gelbe Lösung.

2. Fraktion: *n*-Pentan/Diethylether = 10 : 1, orange Lösung.

Nach erneuter Chromatographie kann Pentacarbonyl[μ -3,4,2"- η :1,2,1',1'',2"- η -5(1'',2''-dimethoxycarbonyl-eth-1''-en-1''-yl)-2(1'-phenylethylidene)cyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*) (14) als orangeroter Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 40 mg (0.07 mmol) = 25 % bez. auf 2.

Spektroskopische Daten von 14:



Elementaranalyse:

ber.: C, 51.28; H, 3.23 %;

gef.: C, 49.92; H, 3.11 %.

IR-Spektrum, (*n*-Pentan):

2075 (s), 2042 (vs), 2007 (vs), 1995 (s), 1728 (w), 1722 (w) [cm⁻¹].

¹H-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): CHDCl₂= 5.32 ppm.

δ [ppm] = 7.37 (2, t, *m*-C₆H₅), 7.29 (1, t, *p*-C₆H₅), 7.23 (2, d, *o*-C₆H₅), 4.62 (1, ddd, 3.8 Hz, 3.6 Hz, 0.7 Hz, 3-H), 4.28 (1, ddd, 3.8 Hz, 1.0 Hz, 1.0 Hz, 4-H), 4.23 (1, ddd, 6.9 Hz, 1.0 Hz, 0.7 Hz, 5-H), 3.77 (3, s, 2"-COOCH₃), 3.64 (3, s, 1"-COOCH₃), 2.62 (1, ddd, 6.9 Hz, 3.6 Hz, 1.0 Hz, 1-H), 1.91 (3, s, 1'-CH₃).

¹³C-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): ¹³CD₂Cl₂= 53.5 ppm.

δ [ppm] = 214.4 (s, CO), 211.7 (s, CO), 209.4 (s, CO), 207.8 (s, CO), 204.1 (s, CO), 180.3 (s, 2"-COOCH₃), 175.3 (s, 1"-COOCH₃), 168.5 (s, 2"-C), 143.6 (s, 1"-C), 142.8 (s, *i*-C), 129.0 (s, 1'-C), 128.3 (d, 2C, 160 Hz, *o*-C), 128.2 (d, 2C, 159 Hz, *m*-C), 127.0 (d, 160 Hz, *p*-C), 83.3 (d, 170 Hz, 3-C), 65.6 (d, 171 Hz, 4-C), 60.4 (s, 2-C), 52.5 (q, 146 Hz, 2"-COOCH₃), 52.4 (q, 146 Hz, 1"-COOCH₃), 41.4 (d, 144 Hz, 5-C), 21.7 (q, 128 Hz, 1'-CH₃), 2.5 (d, 166 Hz, 1-C).

5.4.2.5. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl(μ-η^{5:3}-6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (**2**) mit Acetylendicarbonsäurediethylester (**E**)

Die UV-Bestrahlung von **2** in Gegenwart von Acetylendicarbonsäurediethylester (**E**) sowie die chromatographische Aufarbeitung erfolgt wie in 5.4.2.1. beschrieben.

Die Ansatzgröße betrug 130 mg (0.29 mmol) **2** und 0.12 ml (14 mg, 0.98 mmol) **E**, die Reaktionsdauer 40 Minuten.

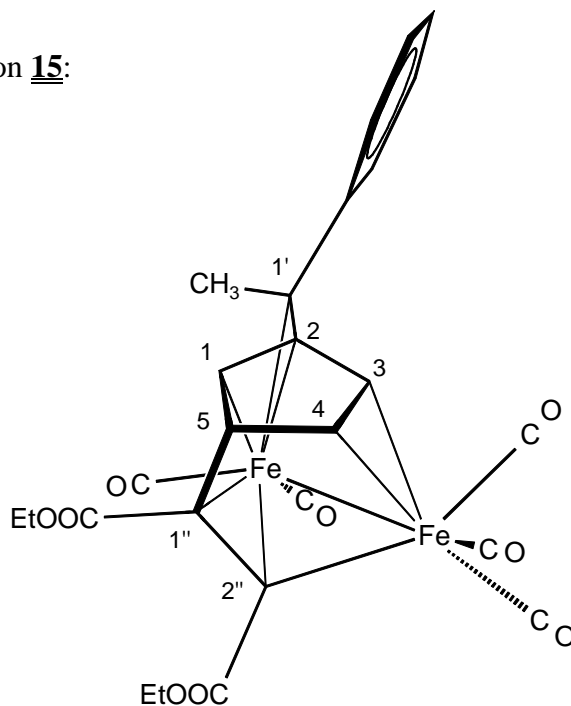
1. Fraktion: *n*-Pentan, gelbe Lösung.

2. Fraktion: *n*-Pentan/Diethylether = 10 : 1, orange Lösung.

Nach erneuter Chromatographie kann Pentacarbonyl[μ -3,4,2''- η :1,2,1',1'',2''- η -5(1'',2''-diethoxycarbonyleth-1''-en-1''-yl)-2(1'-phenylethylidene)cyclopent-3-en-1-yl]dieisen(*Fe-Fe*) (15) als orangeroter Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 43 mg (0.09 mmol) = 25 % bez. auf 2.

Spektroskopische Daten von 15:



Elementaranalyse:

ber.: C, 52.92; H, 3.76 %;

gef.: C, 52.10; H, 3.43 %.

IR-Spektrum, (*n*-Pentan):

2073 (s), 2040 (vs), 2007 (vs), 1994 (s), 1724 (w), 1716 (w) [cm⁻¹].

¹H-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): CHDCl₂ = 5.32 ppm.

δ [ppm] = 7.36 (2, t, *m*-C₆H₅), 7.28 (1, t, *p*-C₆H₅), 7.22 (2, d, *o*-C₆H₅), 4.63 (1, ddd, 3.8 Hz, 3.5 Hz, 0.8 Hz, 3-H), 4.31 (1, dq, 10.7 Hz, 7.1 Hz, 2''-COOCH₂CH₃), 4.31 (1, ddd, 3.8 Hz, 1.3 Hz, 1.2 Hz, 4-H), 4.23 (1, ddd, 6.9 Hz, 1.3 Hz, 0.8 Hz, 5-H), 4.15 (1, dq, 10.7 Hz, 7.1 Hz, 1''-COOCH₂CH₃), 4.10 (1, dq, 10.7 Hz, 7.1 Hz, 2''-COOCH₂CH₃), 4.00 (1, dq, 10.7 Hz, 7.1 Hz, 1''-COOCH₂CH₃), 2.63 (1, ddd, 6.9 Hz, 3.5 Hz, 1.2 Hz, 1-H), 1.91 (3, s, 1'-CH₃), 1.34 (3, dd, 7.1 Hz, 7.1 Hz, 2''-COOCH₂CH₃), 1.20 (3, dd, 7.1 Hz, 7.1 Hz, 1''-COOCH₂CH₃).

^{13}C -NMR, (CD_2Cl_2 , 298 K): $^{13}\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.5$ ppm.

δ [ppm] = 214.4 (s, CO), 211.8 (s, CO), 209.5 (s, CO), 207.9 (s, CO), 204.3 (s, CO), 180.8 (s, 2"- $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 174.5 (s, 1"- $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 167.8 (s, 2"-C), 143.8 (s, 1"-C), 142.9 (s, *i*-C), 128.8 (s, 1'-C), 128.3 (d, 2C, 160 Hz, *m*-C), 126.9 (d, 2C, 160 Hz, *o*-C), 126.9 (d, 160 Hz, *p*-C), 83.7 (d, 170 Hz, 3-C), 65.6 (d, 171 Hz, 4-C), 61.5 (t, 147 Hz, 2"- $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 61.4 (t, 147 Hz, 1"- $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 60.0 (s, 2-C), 41.3 (d, 144 Hz, 5-C), 21.7 (q, 127 Hz, 1'-C), 14.2 (q, 127 Hz, 2"- $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 13.8 (q, 127 Hz, 1"- $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 2.5 (d, 166 Hz, 1-C).

5.4.2.6. Photochemische Umsetzung von 2 mit Kohlenmonoxid

Um Reste von Hexacarbonyl(μ - $\eta^{5:1}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (3) in die entsprechende Pentacarbonylverbindung 2 zu überführen, werden in einer Bestrahlungsapparatur 120 mg (0.27 mmol) der Verbindung 2 in 175 ml *n*-Pentan gelöst und zunächst 7 Minuten bei 243 K mit UV-Licht bestrahlt. Danach wird die Bestrahlung abgebrochen und die Lösung mit einem schwachen Kohlenmonoxidstrom durchperlt. Die IR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt nach 12 Minuten die vollständige Rücküberführung von 2 in 3 an. Dieser Prozeß kann mehrmals wiederholt werden.

5.4.3. Photochemische Umsetzungen von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(*E*-prop-1-enyl)-fulven]dieisen(*Fe-Fe*) (5) mit Alkinen

5.4.3.1. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(*E*-prop-1-enyl)-fulven]dieisen(*Fe-Fe*) (5) mit 2-Butin (A)

In einer Bestrahlungsapparatur werden 99 mg (0.27 mmol) der Verbindung 5 in 175 ml *n*-Pentan gelöst und nach Zugabe von 0.03 ml (22 mg, 0.40 mmol) 2-Butin (A) bei 243 K mit UV-Licht bestrahlt. Um eine Durchmischung der Reaktionslösung zu erreichen und um eventuell freiwerdendes Kohlenmonoxid zu verdrängen, wird der Reaktionsraum ständig mit einem schwachen Stickstoffstrom durchperlt.

Nach 83 Minuten zeigt die in regelmäßigen Abständen durchgeführte IR-spektroskopische Reaktionskontrolle den Rückgang der Intensitäten der neu gebildeten IR-Banden an und die Reaktion wird abgebrochen. Durch Filtration über gepreßte Filterflocken wird die Reaktionslösung von Zersetzungsprodukten befreit und im Anschluß daran am Hochvakuum das Lösungsmittel entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen, mit Kieselgur versetzt und erneut am Hochvakuum getrocknet. Das Pulver wird auf den Kopf einer mit Aluminiumoxid/*n*-Pentan gefüllten Säule überführt und daraufhin säulenchromatographisch bei 243 K aufgetrennt.

1. Fraktion: *n*-Pentan, gelborange Lösung.

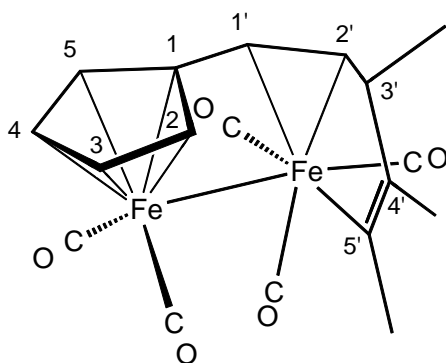
Aus dieser kann selbst nach weiterer chromatographischer Aufarbeitung kein Produkt isoliert werden, dessen Reinheitsgrad eine NMR-spektroskopische Untersuchung erlauben würde.

2. Fraktion: *n*-Pentan, violette Lösung.

Nach erneuter Chromatographie kann Pentacarbonyl[μ -1,2,3,4,5- η :1',2',5'- η -cyclopentadienyl-1(3',4'-dimethylhexa-1',4'-dien-1',5'-diyl)]dieisen(*Fe-Fe*) (16) als violetter Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 35 mg (0.08 mmol) = 31 % bez. auf 5.

Spektroskopische Daten von **16**:



Elementaranalyse:

ber.: C, 50.99; H, 3.80 %;

gef.: C, 51.45; H, 3.89 %.

IR-Spektrum, (*n*-Pentan):

2024 (vs), 1966 (sh), 1961 (vs), 1934 (w) [cm⁻¹].

¹H-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): CHDCl₂ = 5.32 ppm.

δ [ppm] = 4.90 (1, ddd, 2.8 Hz, 2.7 Hz, 1.4 Hz, 3-H), 4.79 (1, ddd, 2.8 Hz, 2.7 Hz, 1.6 Hz, 4-H), 4.66 (1, dddd, 2.8 Hz, 1.4 Hz, 1.3 Hz, 0.5 Hz, 5-H), 4.39 (1, dddq, 7.7 Hz, 1.4 Hz, 0.5 Hz, 0.4 Hz, 1'-H), 4.06 (1, ddd, 2.8 Hz, 1.6 Hz, 1.3 Hz, 2-H), 3.07 (1, dd, 7.7 Hz, 1.4 Hz, 2'-H), 2.96 (1, ddq, 6.6 Hz, 1.4 Hz, 1.4 Hz, 3'-H), 2.63 (3, s, 5'-CH₃), 1.36 (3, dd, 6.6 Hz, 0.4 Hz, 3'-CH₃), 1.29 (3, s, 4'-CH₃).

¹³C-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): ¹³CD₂Cl₂ = 53.5 ppm.

δ [ppm] = 219.3 (s, CO), 217.4 (s, CO), 216.5 (s, CO), 184.6 (s, 5'-C), 103.0 (s, 1-C), 90.2 (d, 180 Hz, 3-C), 84.4 (d, 179 Hz, 4-C), 81.1 (d, 178 Hz, 5-C), 81.0 (d, 170 Hz, 1'-C), 77.1 (d, 181 Hz, 2-C), 71.2 (s, 4'-C), 67.1 (d, 164 Hz, 2'-C), 45.0 (d, 129 Hz, 3'-C), 31.2 (q, 127 Hz, 5'-CH₃), 23.3 (q, 127 Hz, 4'-CH₃), 21.1 (q, 127 Hz, 3'-CH₃).

3. Fraktion: *n*-Pentan, rote Lösung,

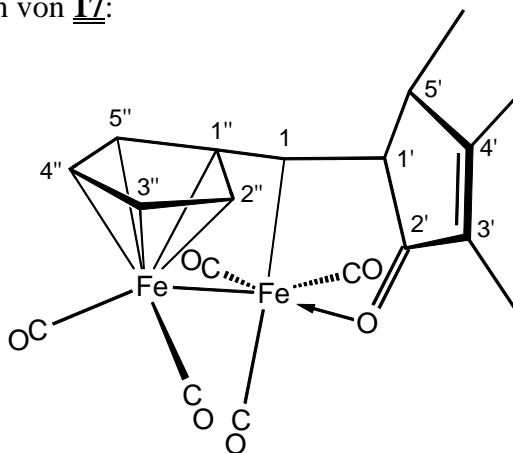
Pentacarbonyl[μ-η^{5:3}-6(*E*-prop-1-enyl)fulven]dieisen(*Fe-Fe*) (**5**).

4. Fraktion: *n*-Pentan/Diethylether = 50 : 1, violette Lösung.

Nach erneuter Chromatographie kann Pentacarbonyl- $1\kappa^3C,2\kappa^2C$ - $[\eta^5$ -cyclopentadiendiyl-(3',4',5'-trimethylcyclopent-3'-en-2'-on-1'-yl- $1\kappa O$)methyl- $1\kappa^1C$]-dieisen(*Fe-Fe*) (**17**) als violetter Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: spektroskopische Mengen.

Spektroskopische Daten von **17**:



IR-Spektrum, (*n*-Pentan):

2043 (s), 1974 (vs), 1950 (m), 1932 (w), 1610 (w) [cm^{-1}].

$^1\text{H-NMR}$, (CD_2Cl_2 , 298 K): $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 5.32$ ppm.

δ [ppm] = 5.16 (1, ddd, 2.8 Hz, 2.7 Hz, 1.4 Hz, 4''-H), 4.76 (1, ddd, 2.8 Hz, 2.5 Hz, 1.7 Hz, 3''-H), 3.71 (1, ddd, 2.7 Hz, 1.9 Hz, 1.7 Hz, 5''-H), 3.58 (1, dd, 6.6 Hz, 0.6 Hz, 1-H), 3.15 (1, ddq, 6.6 Hz, 2.3 Hz, 0.8 Hz, 2'-H), 2.71 (1, ddqq, 7.1 Hz, 2.3 Hz, 1.7 Hz, 0.6 Hz, 5'-H), 2.48 (1, ddd, 2.5 Hz, 1.9 Hz, 1.4 Hz, 2''-H), 2.01 (3, q, 0.9 Hz, 3'- CH_3), 1.51 (3, dq, 1.7 Hz, 0.9 Hz, 0.3 Hz, 4'- CH_3), 1.34 (3, ddq, 7.1 Hz, 0.8 Hz, 0.3 Hz, 5'- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CD_2Cl_2 , 298 K): $^{13}\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.5$ ppm.

δ [ppm] = 225.2 (s, 2'-CO), 220.5 (s, CO), 219.8 (s, CO), 185.4 (s, 4'-C), 92.7 (s, 1''-C), 86.4 (d, 178 Hz, 4''-C), 82.5 (d, 180 Hz, 3''-C), 75.1 (d, 178 Hz, 5''-C), 72.6 (d, 175 Hz, 2''-C), 66.7 (d, 126 Hz, 5'-C), 43.4 (d, 131 Hz, 1'-C), 29.6 (d, 152 Hz, 1-C), 15.8 (q, 2C, 128 Hz, 4'/5'- CH_3), 7.4 (q, 128 Hz, 3'- CH_3).

5.4.3.2. Photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(*E*-prop-1-enyl)-fulven]dieisen(*Fe-Fe*) (5) mit 3,3-Dimethyl-1-butin (B)

Die UV-Bestrahlung von 5 in Gegenwart von 3,3-Dimethyl-1-butin (B) sowie die chromatographische Aufarbeitung erfolgt wie in 5.4.3.1. beschrieben.

Die Ansatzgröße betrug 134 mg (0.36 mmol) 5 und 0.07 ml (45 mg, 0.54 mmol) B, die Reaktionsdauer 20 Minuten.

Kurzzeitig kann am Anfang der IR-spektroskopischen Reaktionskontrolle das Auftreten von IR-Banden beobachtet werden, welche aufgrund ihrer Lage auf ein zu Verbindung 16 analoges Produkt hinweisen.

Charakteristische IR-Banden in der Reaktionslösung bei ca. 2020 cm^{-1} , 1932 cm^{-1} sowie eine Schulter bei ca. 1960 cm^{-1} .

1. Fraktion: *n*-Pentan, gelborange Lösung.

Aus dieser kann selbst nach weiterer chromatographischer Aufarbeitung kein Produkt isoliert werden, dessen Reinheitsgrad eine NMR-spektroskopische Untersuchung erlauben würde.

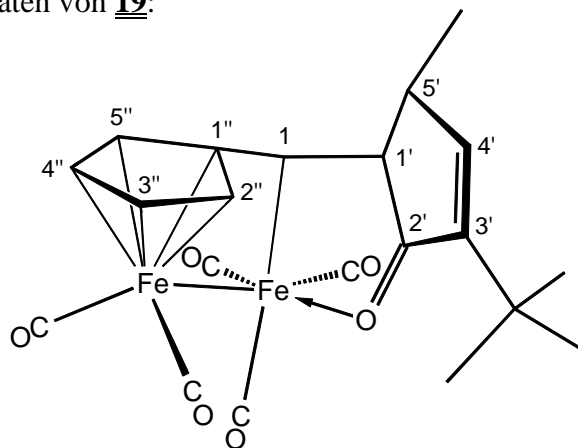
2. Fraktion: *n*-Pentan, rote Lösung,

Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(*E*-prop-1-enyl)fulven]dieisen(*Fe-Fe*) (5).

3. Fraktion: *n*-Pentan/Diethylether = 50 : 1, rotviolette Lösung.

Nach erneuter Chromatographie kann Pentacarbonyl-1 κ^3 C,2 κ^2 C-[η^5 -cyclopentadiendiyl-(3'-*tert*-butyl-5'-methylcyclopent-3'-en-2'-on-1'-yl-1 κ O)methyl-1 κ^1 C]dieisen(*Fe-Fe*) (19) als rotvioletter Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 74 mg (0.15 mmol) = 43 % bez. auf 5.

Spektroskopische Daten von **19**:

Elementaranalyse:

ber.: C, 52.54; H, 4.20 %;

gef.: C, 52.08; H, 4.36 %.

IR-Spektrum, (*n*-Pentan):2044 (s), 1974 (vs), 1951 (m), 1932 (w), 1630 (w) [cm⁻¹].¹H-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): CHDCl₂= 5.32 ppm.

δ [ppm] = 7.46 (1, d, 2.1 Hz, 4'-H), 5.18 (1, ddd, 2.8 Hz, 2.5 Hz, 1.4 Hz, 4''-H), 4.78 (1, ddd, 2.8 Hz, 2.5 Hz, 1.7 Hz, 3''-H), 3.73 (1, ddd, 2.5 Hz, 1.7 Hz, 1.7 Hz, 5''-H), 3.57 (1, dd, 6.8 Hz, 0.5 Hz, 1-H), 3.20 (1, dddq, 6.8 Hz, 2.0 Hz, 0.5 Hz, 0.5 Hz, 1'-H), 2.79 (1, dddq, 7.2 Hz, 2.1 Hz, 2.0 Hz, 0.5 Hz, 5'-H), 2.54 (1, ddd, 2.5 Hz, 1.7 Hz, 1.4 Hz, 2''-H), 1.34 (3, dd, 7.2 Hz, 0.5 Hz, 5'-CH₃), 1.02 (9, s, 3'-C(CH₃)₃).

¹³C-NMR, (CD₂Cl₂, 298 K): ¹³CD₂Cl₂= 53.5 ppm.

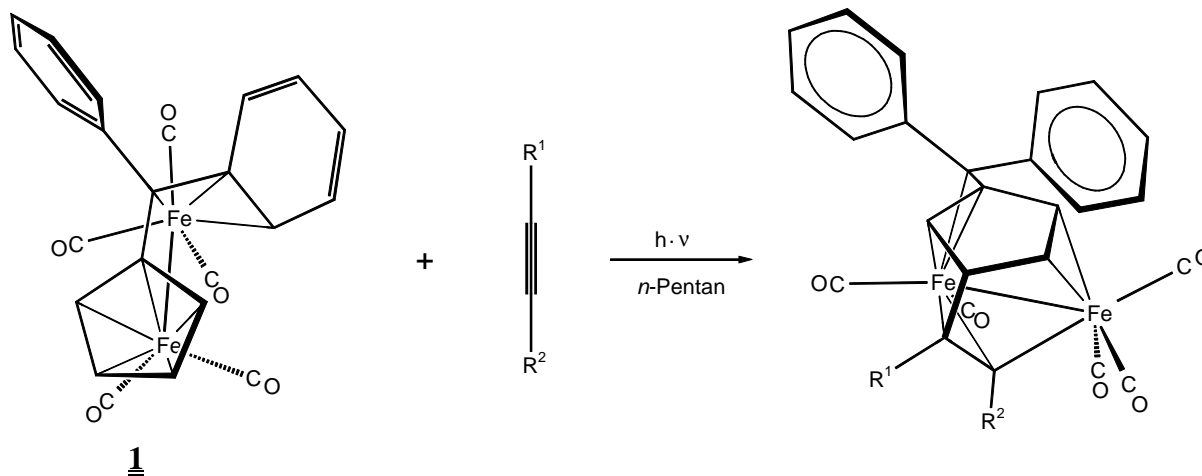
δ [ppm] = 227.2 (s, 2'-CO), 220.4 (s, CO), 219.8 (s, CO), 170.1 (d, 163 Hz, 4'-C), 149.3 (s, 3'-C), 92.7 (s, 1''-C), 86.7 (d, 178 Hz, 4''-C), 82.6 (d, 180 Hz, 3''-C), 75.3 (d, 178 Hz, 5''-C), 72.5 (d, 174 Hz, 2''-C), 69.8 (d, 127 Hz, 5'-C), 39.3 (d, 133 Hz, 1'-C), 31.6 (s, 3'-C(CH₃)₃), 27.7 (q, 3C, 126 Hz, 3'-C(CH₃)₃), 27.5 (d, 155 Hz, 1-C), 17.4 (q, 127 Hz, 5'-CH₃).

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Reaktionsverhalten von zweikernigen Eisencarbonylkomplexen mit $\eta^{5:3}$ -koordinierten, verbrückenden Fulvenliganden gegenüber ausgewählten Alkinen untersucht.

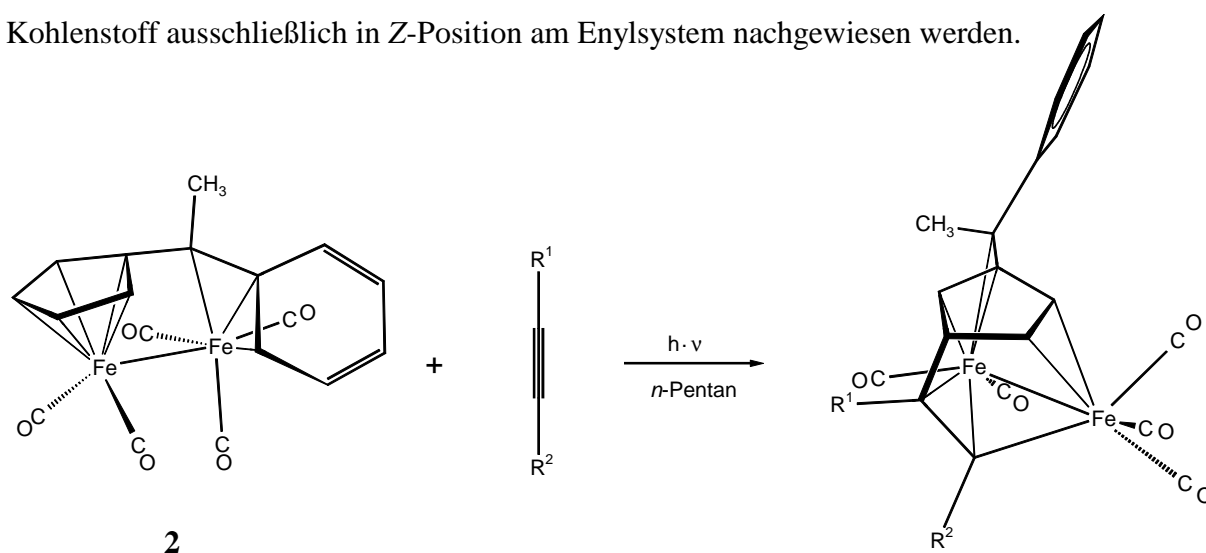
Hierzu kamen die drei Komplexe Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6,6-diphenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (**1**), Pentacarbonyl(μ - $\eta^{5:3}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (**2**) und Pentacarbonyl[μ - $\eta^{5:3}$ -6(*E*-prop-1-enyl)fulven]dieisen(*Fe-Fe*) (**5**) zum Einsatz, wobei die Photoreaktionen sowie die säulenchromatographische Aufarbeitung der dabei anfallenden Produkte bei 243 K durchgeführt wurden. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte anhand der IR-, ^1H -NMR- sowie ^{13}C -NMR-Spektren. Darüber hinaus konnte von den Verbindungen **7** und **19** eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden.

Bei den Umsetzungen des literaturbekannten Komplexes **1** ^[56] mit ausgewählten Alkinen konnten fünf Produkte isoliert werden. Bei diesen insertiert das eingesetzte Alkin ausschließlich in β -Position am Fünfring in die Eisen-Kohlenstoff-Bindung, wobei die CC-Bindungsknüpfung bei unsymmetrisch substituierten Alkinen regiospezifisch an C2 erfolgt. Hierbei wird das aromatische System am Phenylsubstituenten zurückgebildet, während es im Fünfring verloren geht.



Alkin	R ¹	R ²	Produkt
A	CH ₃	CH ₃	6
B	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	7
C	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	8
D	COOCH ₃	COOCH ₃	9
E	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	10

Auch bei den Umsetzungen von **2** mit Alkinen konnten fünf Produkte synthetisiert werden. Bei diesen handelt es sich um Analoga zu **6** bis **10**, bei welchen am exocyclischen Kohlenstoffatom 1'-C ein Phenylsubstituent durch eine Methylgruppierung ersetzt ist. Die Insertion des Alkins erfolgt hierbei ebenfalls in β -Position am Fünfringsystem und wiederum findet die CC-Bindungsknüpfung in 2-Position am Acetylen statt. Aufgrund NMR-spektroskopischer Untersuchungen konnte darüber hinaus die Stellung der Methylgruppe am exocyclischen Kohlenstoff ausschließlich in Z-Position am Enylsystem nachgewiesen werden.



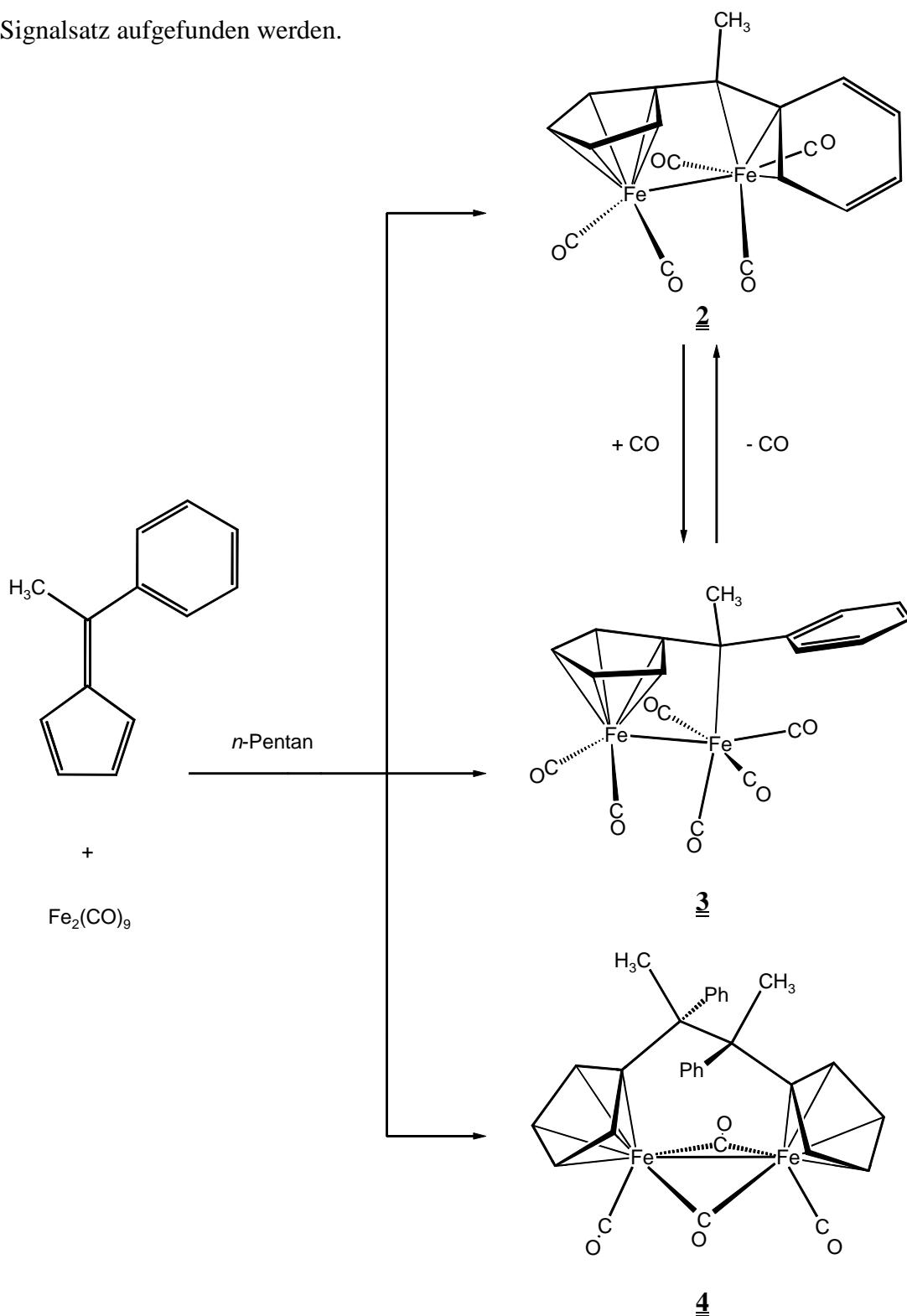
Alkin	R ¹	R ²	Produkt
A	CH ₃	CH ₃	11
B	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	12
C	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	13
D	COOCH ₃	COOCH ₃	14
E	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	15

Verbindung **2** war bis dato nicht literaturbekannt und stellt somit einen weiteren Vertreter in der Reihe zweikerniger Übergangsmetallcarbonylkomplexe mit verbrückendem Fulvenliganden dar ^[54-85]. Zusätzlich konnten bei der Synthese von **2** die beiden ebenfalls bislang unbekanntenen Komplexe Hexacarbonyl(μ - $\eta^{5:1}$ -6-methyl-6-phenylfulven)dieisen(*Fe-Fe*) (**3**) und Tetracarbonyl(μ - $\eta^{5:5}$ -1,2-dicyclopentadiendiyl-1,2-dimethyl-1,2-diphenylethan)dieisen (*Fe-Fe*) (**4**) isoliert werden.

Komplex **3** besitzt im Vergleich zu **2** einen zusätzlichen Carbonylliganden. Aus diesem Grund wird das aromatische System nicht mehr in die Koordination mit einbezogen woraus eine $\eta^{5:1}$ -Koordination des Liganden resultiert. Beide Komplexe können quantitativ ineinander überführt werden, indem einerseits Komplex **3** mit Licht im UV-Bereich bestrahlt wird. Hierdurch erfolgt die Abspaltung eines Carbonylliganden und Komplex **2** wird gebildet.

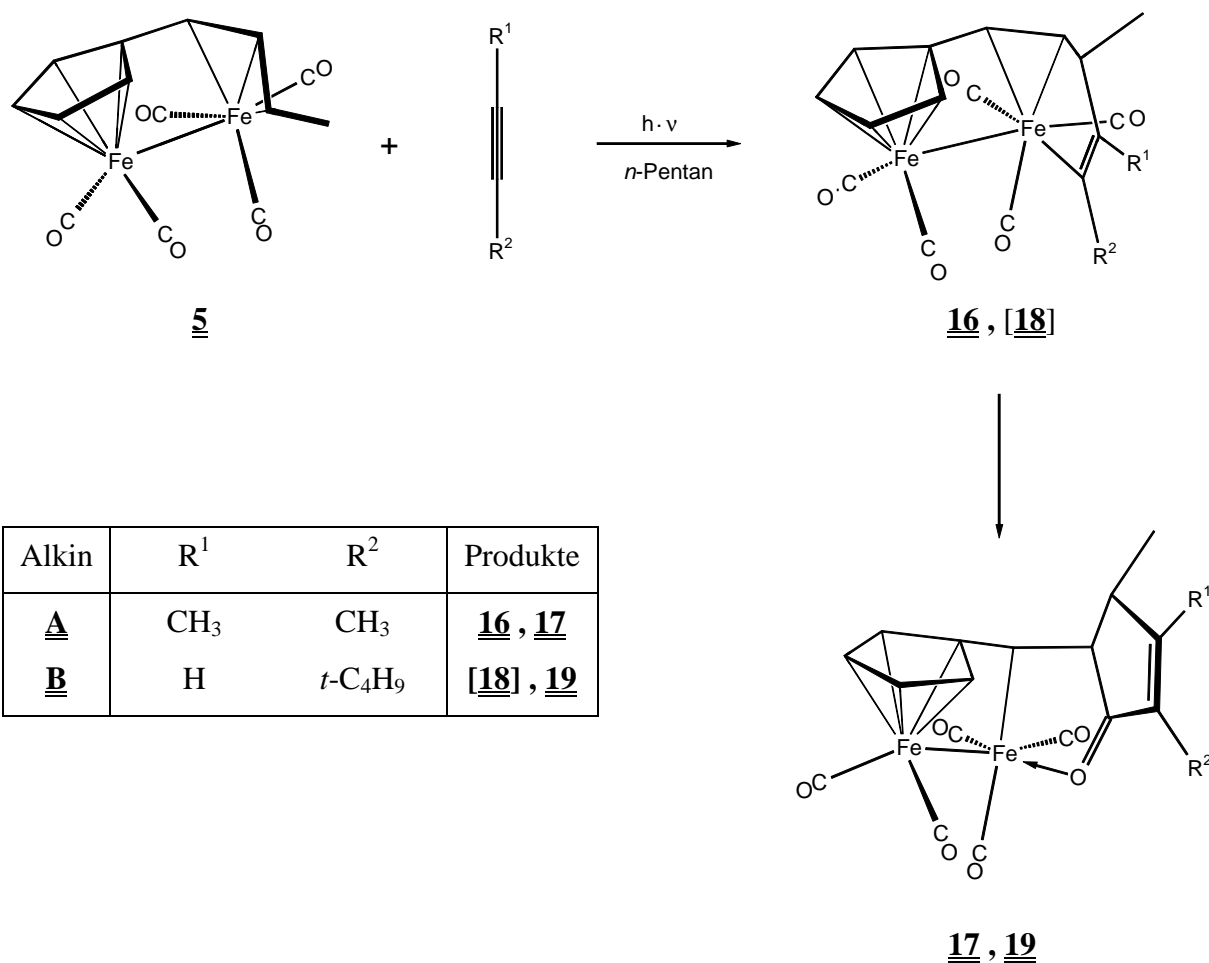
Umgekehrt kann bei tiefen Temperaturen und unter Kohlenmonoxid-Gasphase die entsprechende Rückreaktion erfolgen.

Verbindung **4** besitzt als koordinierten organischen Liganden ein System, welches durch Kopf-Kopf-Kupplung zweier Fulvenmoleküle gebildet wird. Es verbrückt eine Tetracarbonyl-eiseneinheit, deren Eisenatome jeweils η^5 an die beiden Cyclopentadienylsysteme koordiniert sind. Aufgrund der C_2 -Symmetrie im Molekül kann in den NMR-Spektren nur der halbe Signalsatz aufgefunden werden.



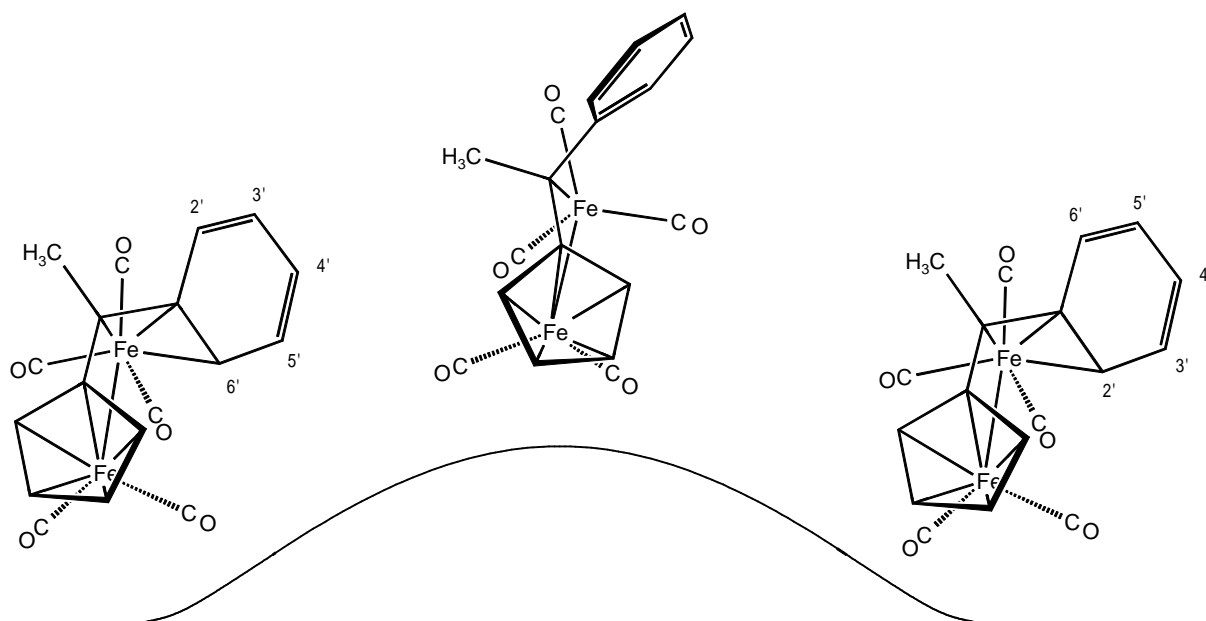
Bei den photochemischen Umsetzungen der literaturbekannten Verbindung **5**^[64] mit Alkinen konnte ein vollkommen anderes Produktbild aufgefunden werden. Hier erfolgt die CC-Bindungsknüpfung zwischen dem Alkin und dem Fulvenliganden nicht am Fünfring, sondern am exocyclischen Enylsystem. In einer *Pauson-Khand*-analogen Reaktion wird unter Einbezug eines Äquivalentes Kohlenmonoxid ein Cyclopentenonsystem generiert, dessen Sauerstoffatom an die Pentacarbonyldieiseneinheit koordiniert ist. Von Verbindung **19** konnte eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden.

Bei Verwendung von 2-Butin als Reaktionspartner kann zusätzlich Komplex **16** isoliert werden, welcher als ein Zwischenprodukt auf dem Wege der Synthese des Cyclopentenonsystems angesehen werden kann. Bei Einsatz von *tert*-Butylacetylen gelingt die Isolierung eines analogen Zwischenproduktes nicht, jedoch kann anhand der IR-spektroskopischen Reaktionskontrolle aufgrund charakteristischer IR-Banden ein Hinweis auf dessen intermediärer Existenz gefunden werden.

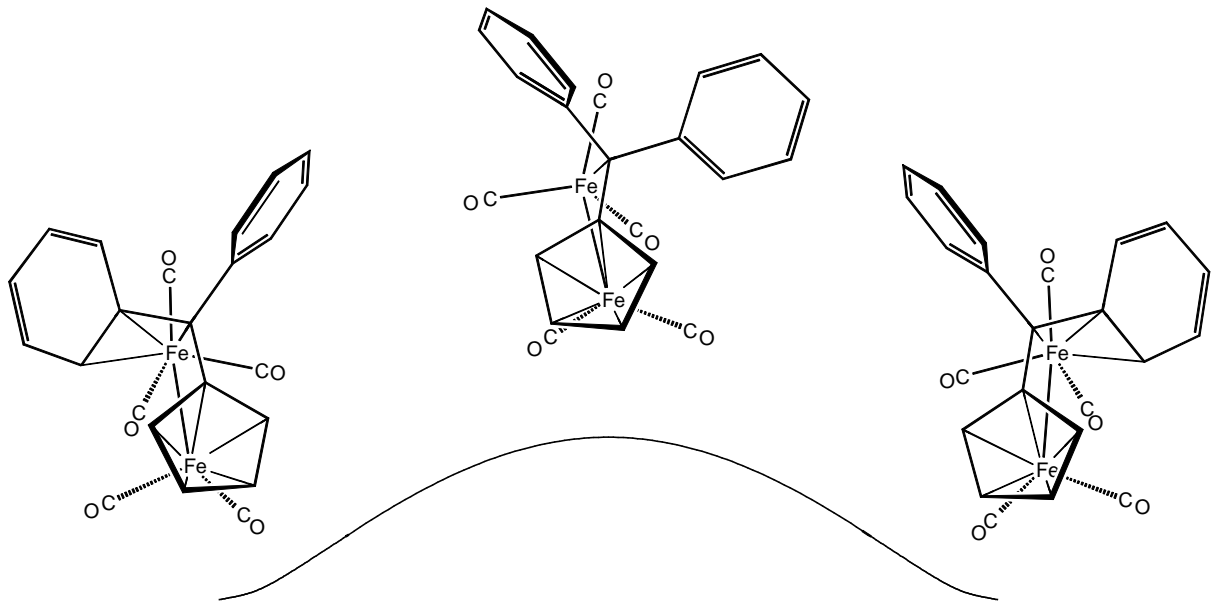


In den drei Verbindungen **1**, **2** und **4** konnten gehinderte Ligandbewegungen mit Hilfe der dynamischen NMR-Spektroskopie aufgefunden und studiert werden.

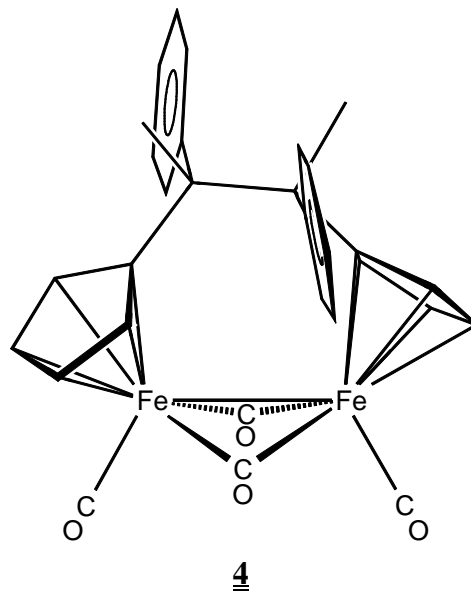
In Komplex **2** wird die η^3 -Koordination des Tricarbonylisenfragementes kurzzeitig zugunsten der Rückbildung des aromatischen Systems am Phenylsubstituenten aufgegeben. Somit wird die Rotation des Phenylrings um die C6-*ipso*-C-Achse ermöglicht, wobei der Austausch der jeweiligen *ortho*- und *meta*-Protonen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt werden kann. Als Aktivierungsenergie konnte ein Wert von $E_A = 51.3 \text{ kJ/mol}$ durch vollständige Linienformanalyse der temperaturabhängigen NMR-Spektren bestimmt werden.



Auch in Komplex **1** konnte der Prozeß einer π - σ - π -Umlagerung mit einhergehender Phenylrotation nachgewiesen werden. Jedoch blockiert in Verbindung **1** der koordinierte Phenylsubstituent durch dessen Stellung quer zur Ebene des zweiten Phenylsubstituenten, sterisch auch dessen Rotation. Aus diesem Grund wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei tiefer Temperatur, für jedes Proton der beiden Phenylsubstituenten je ein Signal detektiert. Nach Koordinationswechsel des Tricarbonylisenfragementes von η^3 nach η^1 rotieren beide Phenylsubstituenten um die C6-*ipso*-C-Achsen. Die erneute η^3 -Koordination kann gleichberechtigt zu beiden Phenylsubstituenten ausgebildet werden und das Tricarbonylisenfragment pendelt zwischen beiden Positionen hin und her. Die Aktivierungsenergie beträgt hierbei $E_A = 69.4 \text{ kJ/mol}$.



Im Gegensatz zu den beiden zuvor beschriebenen Prozessen, ist die gehinderte Ligandbewegung in 4 auf rein sterische Faktoren zurückzuführen. Die Rotation der Phenylsubstituenten wird durch die benachbarten Gruppen so sehr behindert, daß dieser Prozeß $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht werden kann. Als Aktivierungsenergie wurde ein Wert von $E_A = 54.7 \text{ kJ/mol}$ ermittelt.



7. Literaturverzeichnis

- [1] J. E. Bäckvall, B. Akermark, S. O. Ljunggren, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2411.
- [2] J. H. Clark, *Catalysis of Organic Reactions by Supported Inorganic Reagents*, VCH, New York, **1994**.
- [3] J. Hagen, *Technische Katalyse, Eine Einführung*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1996**.
- [4] R. F. Heck, H. A. Dieck, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133.
- [5] R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345.
- [6] R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Syntheses*, Academic Press, New York, **1985**.
- [7] C. Masters, *Homogenous transition-metal catalysis: a gentle art*, Chapman and Hall, London, **1981**.
- [8] R. A. Shelton, J. K. Kochi, *Metal catalysed oxidations of organic compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [9] J. P. Collman, L. S. Hegehus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and applications of organotransition metal chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1987**.
- [10] G. C. Bond, *Heterogeneous catalysis*, 2. Aufl., Oxford University Press, **1987**.
- [11] C. Elchenbroich, A. Salzer, *Organometalchemie*, 3. Aufl., B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, **1993**.
- [12] P. S. Bratermann, *Reactions of coordinated Ligands*, Vol. 1, Plenum Press, New York, **1986**.
- [13] F. R. Hartley, S. Patai, *The Chemistry of the Metal-Carbon-Bond*, Vol. 3, John Wiley & Sons, New York, **1985**.
- [14] R. E. Davis, T. A. Dodds, T.-H. Hsen, J. C. Wagnon, T. Devon, J. Taucrede, J. S. McKennis, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7562.
- [15] A. F. Dyke, S. A. R. Knox, P. J. Naish, G. E. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 803.
- [16] C. P. Casey, W. H. Miles, P. J. Fagan, K. J. Haller, *Organometallics* **1985**, *4*, 559.
- [17] G. Hogarth, F. Kayser, S. A. R. Knox, D. A. V. Morton, A. G. Orpen, M. L. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 358.
- [18] J. H. Rigby, T. L. Moore, S. Rege, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2398.

- [19] J. H. Rigby, H. S. Ateeq, N. R. Charles, S. V. Cuisiat, M. D. Ferguson, J. A. Henshilwood, A. C. Krüger, C. O. Ogbu, K. Short, M. J. Heeg, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1382.
- [20] J. H. Rigby, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 579.
- [21] H. Fleckner, F.-W. Grevels, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2027.
- [22] R. D. Adams, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 335.
- [23] C. G. Kreiter, N. K. Wachter, G. J. Reiß, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 655.
- [24] C. Kayran, S. Özkar, S. Saldamlý, A. Tekkaya, C. G. Kreiter, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *284*, 229.
- [25] C. G. Kreiter, U. Kern, G. Wolmershäuser, G. Heckmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 127.
- [26] C. G. Kreiter, R. Eckert, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 9.
- [27] C. G. Kreiter, R. Meuser, W. Frank, S. Müller-Becker, *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 2701.
- [28] C. G. Kreiter, R. Eckert, W. Frank, G. J. Reiß, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *251*, 95.
- [29] C. G. Kreiter, E.-C. Koch, W. Frank, G. J. Reiß, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51B*, 1473.
- [30] W. Frank, C. G. Kreiter, G. J. Reiß, S. Schufft, *Acta Cryst.* **1995**, *C52*, 356.
- [31] C. G. Kreiter, W. Conrad, R. Exner, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48B*, 1635.
- [32] C. G. Kreiter, K. Lehr, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 159.
- [33] C. G. Kreiter, K. Lehr, M. Leyendecker, W. S. Sheldrick, R. Exner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 3.
- [34] C. G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 297.
- [35] E. Michels, W. S. Sheldrick, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 964.
- [36] C. B. Schwarz, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1996**.
- [37] A. Georg, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1998**.
- [38] G. Wendt, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1986**.
- [39] M. Leyendecker, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1984**.
- [40] A. Würtz, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1988**.
- [41] W. Conrad, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1990**.
- [42] W. Michels, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1988**.
- [43] K.-H. Franzreb, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1984**.
- [44] K.-H. Franzreb, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern, **1980**.
- [45] R. Meuser, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern, **1990**.

- [46] U. Kern, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern, **1989**.
- [47] C. G. Kreiter, W. Lipps, *Chem. Ber.* **1983**, *115*, 973.
- [48] A. Georg, C. G. Kreiter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 651.
- [49] C. G. Kreiter, A. Georg, G. J. Reiß, *Chem. Ber., Recueil* **1997**, *130*, 1197.
- [50] C. G. Kreiter, C. B. Schwarz, W. Frank, G. J. Reiß, *Acta Cryst.* **1997**, *C53*, 1018.
- [51] W. Baumann, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1990**.
- [52] M. Packheiser, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1997**.
- [53] C. Ulrich, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1998**.
- [54] E. Weiss, W. Hübel, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 298.
- [55] E. Weiss, W. Hübel, R. Merényi, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1155.
- [56] E. Weiss, W. Hübel, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1186.
- [57] U. Behrens, E. Weiss, *J. Organometal. Chem.* **1975**, *96*, 399.
- [58] U. Behrens, E. Weiss, *J. Organometal. Chem.* **1975**, *96*, 435.
- [59] U. Behrens, E. Weiss, *J. Organometal. Chem.* **1974**, *73*, C64.
- [60] U. Behrens, E. Weiss, *J. Organometal. Chem.* **1974**, *73*, C67.
- [61] U. Behrens, E. Weiss, *J. Organometal. Chem.* **1973**, *59*, 335.
- [62] O. Koch, U. Behrens, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1998.
- [63] S. Töpfke, E. T. K. Haupt, U. Behrens, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 96.
- [64] J. D. Edwards, S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1813.
- [65] P. Eilbracht, P. Dahler, *J. Organometal. Chem.* **1977**, *135*, C23.
- [66] P. Eilbracht, U. Mayser, *J. Organometal. Chem.* **1977**, *135*, C26.
- [67] R. M. Moharty, K. Chen, J. Filippen, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6489.
- [68] Gmelin 1, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Springer Verlag, New York, **1981**, Organo Iron Compounds, Vol. C5, S. 9.
- [69] R. Aumann, *J. Organometal. Chem.* **1974**, *76*, C32.
- [70] P. L. Pauson, M. A. Sandhu, W. E. Watts, *J. Chem. Soc.* **1968**, 860.
- [71] F. Edelmann, U. Behrens, *J. Organometal. Chem.* **1977**, *128*, 131.
- [72] E. H. Braye, W. Hübel, *J. Organometal. Chem.* **1965**, *3*, 25.
- [73] D. F. Hunt, J. W. Russel, *J. Organometal. Chem.* **1976**, *104*, 373.
- [74] K. K. Joshi, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 594.
- [75] R. Burton, M. L. H. Green, E. W. Abel, G. Wilkinson, *Chem. Ind. [London]* **1958**, 1592.

- [76] R. Burton, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4290.
- [77] F. A. Cotton, B. E. Hanson, J. R. Kolb, P. Lahuerta, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 89.
- [78] G. Deganello, L. Toniolo, *J. Organometal. Chem.* **1974**, *74*, 255.
- [79] D. G. Leppard, H.-J. Hansen, K. Bachmann, W. v. Philipsborn, *J. Organometal. Chem.* **1976**, *110*, 359.
- [80] F. A. Cotton, B. E. Hanson, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1861.
- [81] R. B. King, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4557.
- [82] R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2075.
- [83] M. R. Churchill, J. Wormald, *Chem. Commun.* **1968**, 1597.
- [84] M. R. Churchill, J. Wormald, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2239.
- [85] F. A. Cotton, D. L. Hunter, P. Lahuerta, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 511.
- [86] E. O. Fischer, W. Semmlinger, *Naturwissenschaften* **1961**, *48*, 525.
- [87] R. L. Cooper, E. O. Fischer, W. Semmlinger, *J. Organometal. Chem.* **1967**, *9*, 333.
- [88] E. O. Fischer, B.-J. Weimann, *J. Organometal. Chem.* **1967**, *8*, 535.
- [89] W. E. Watts, *J. Organometal. Chem.* **1981**, *220*, 165.
- [90] F. Edelmann, U. Behrens, *J. Organometal. Chem.* **1977**, *134*, 31.
- [91] F. Edelmann, K.-J. Jens, U. Behrens, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2895.
- [92] O. Koch, F. Edelmann, B. Lubke, U. Behrens, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3049.
- [93] E. C. Ribakove, R. C. Kerber, *Organometallics* **1990**, *9*, 531.
- [94] J. A. Bandy, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2037.
- [95] A. Christofides, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Organometal. Chem.* **1982**, *232*, 279.
- [96] J. Altmann, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5654.
- [97] H.-F. Klein, E. Auer, T. Jung, C. Röhr, *Organometallics* **1995**, *14*, 2725.
- [98] G. Brodt, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 633.
- [99] D. Seyferth, J. S. Merola, *J. Organometal. Chem.* **1978**, *160*, 275.
- [100] H. G. O. Becker, *Organikum*, 20. Aufl., Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig, **1996**.
- [101] G. Kresze, S. Rau, G. Sabelus, H. Goetz, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *648*, 51.
- [102] G. Kresze, H. Goetz, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2161.
- [103] M. Neuenschwander, D. Meuche, H. Schaltegger, *Helv.* **1964**, *47*, 1022.
- [104] P. McArdle, A. R. Manning, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 2133.
- [105] P. A. McArdle, A. R. Manning, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1498.

- [106] J. G. Bullitt, F. A. Cotton, *Inorganica Chimica Acta* **1971**, 637.
- [107] R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 801.
- [108] F. S. Stephens, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1722.
- [109] P. A. McArdle, A. R. Manning, *Chem. Comm.* **1969**, 1310.
- [110] P. McArdle, A. R. Manning, *J. Chem. Soc.* **1970**, 2119.
- [111] P. McArdle, A. R. Manning, *J. Chem. Soc.* **1970**, 2123.
- [112] P. McArdle, A. R. Manning, *J. Chem. Soc.* **1970**, 2128.
- [113] P. H. M. Budzelaar, *gnmr, Software zur Bearbeitung und Simulation von NMR-Spektren*, Version 4.0.0, Ivory Soft, c/o CHEM Research GmbH, Frankfurt, Cherwell Scientific Publishing, **1997**.
- [114] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1992**.
- [115] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**.
- [116] J. Weaver, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1439.
- [117] P. A. Wegner, V. A. Uski, R. P. Kiester, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 4846.
- [118] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1991**.
- [119] W. Liebscher, J. Neels, *Nomenklatur der Anorganischen Chemie*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1990**.
- [120] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Nomenklatur of Inorganic Chemistry, Definitive Rules*, Butterworth & Co., London, **1970**.
- [121] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chem., Vol. 28, No. 1*, **1971**.
- [122] *Alchemie III*, Tripos, Inc., St. Louis, **1988**.
- [123] I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts, M. I. Forman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. (I)* **1973**, 977.
- [124] P. L. Pauson, *Tetrahedron* **1985**, 41, 5855.
- [125] N. E. Schore, *Org. React.* **1991**, 40, 1.
- [126] J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reissig, *Organic Synthesis Highlights*, VCH, Weinheim, **1991**, 140.
- [127] R. C. Kerber, D. J. Ehntholt, *Synth.* **1970**, 449.
- [128] R. B. King, A. Fronzaglia, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 709.

- [129] F. A. Cotton, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1339.
- [130] F. A. Cotton, *Accounts Chem. Res.* **1968**, *1*, 257.
- [131] B. E. Mann, S. D. Shaw, *J. Organometal. Chem.* **1987**, *326*, C13.
- [132] G. Gatti, J. A. López, C. Mealli, A. Musco, *J. Organometal. Chem.* **1994**, *483*, 77.
- [133] F. A. Cotton, D. L. Hunter, P. Lahuerta, A. J. White, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 557.
- [134] F. A. Cotton, L. Kruczynski, A. J. White, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1402.
- [135] F. A. Cotton, B. A. Frenz, A. J. White, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1407.
- [136] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd Edition, Pergamon Press, New York, **1980**.
- [137] K.-P. Zeller, Houben - Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl, 5/2c, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1985**, 505.
- [138] $U_{\text{äq}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.
- [139] DIAMOND, *Visual Crystal Structure Information System*, Version 2.0, Crystal Impact GbR, **1998**.

8. Anhang

8.1. Daten zur Kristallstrukturbestimmung von Komplex 7

Empirische Formel	$C_{29}H_{24}Fe_2O_5$
Molmasse	564.18 g/mol
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)
Gitterkonstanten	$a = 8.799(6) \text{ \AA}$ $b = 10.143(9) \text{ \AA}$ $c = 15.307(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 72.79(5)^\circ$ $\beta = 76.20(5)^\circ$ $\gamma = 78.49(5)^\circ$
Volumen	$1255.0(16) \text{ \AA}^3$
Z	2
$F(000)$	580
Meßtemperatur	293(2) K
Absorptionskoeffizient	1.194 mm^{-1}
P4-Vierkreisdiffraktometer	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Strahlung	Mo-K α
Monochromator	Graphitkristall
2θ -Meßbereich	$5.10^\circ < 2\theta < 25.25^\circ$
Indexbereich	$-1 \leq h \leq 10$ $-11 \leq k \leq 11$ $-18 \leq l \leq 18$
Zahl der gemessenen Reflexe	5567
Zahl der unabhängigen Reflexe	4470
Zahl der beobachteten Reflexe	2435
Zahl der Parameter	329
R	0.1543
wR	0.0901
$Goof$	1.039

Tab. 8.1: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U -Werte^[138] [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von Verbindung 7

Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Fe1	0.54883(10)	0.83687(9)	0.34799(6)	0.0355(3)
Fe2	0.28240(10)	0.84844(9)	0.28189(6)	0.0310(3)
C13	0.7281(9)	0.7129(7)	0.3372(5)	0.0500(18)
O13	0.8376(6)	0.6319(5)	0.3362(4)	0.0772(17)
C14	0.4755(8)	0.7185(7)	0.4528(5)	0.0464(18)
O14	0.4302(7)	0.6462(5)	0.5244(3)	0.0738(16)
C15	0.6209(8)	0.9482(7)	0.3905(4)	0.0463(18)
O15	0.6624(6)	1.0274(5)	0.4173(3)	0.0728(16)
C16	0.0884(8)	0.9000(6)	0.2599(4)	0.0385(16)
O16	-0.0380(5)	0.9367(5)	0.2463(3)	0.0586(13)
C17	0.2262(8)	0.6977(7)	0.3721(5)	0.0427(17)
O17	0.1765(7)	0.6043(5)	0.4261(3)	0.0739(16)
C1	0.3596(8)	1.0072(6)	0.1604(4)	0.0390(16)
C2	0.4470(7)	0.8754(6)	0.1611(4)	0.0308(14)
C3	0.5916(7)	0.8723(7)	0.1945(4)	0.0348(15)
C4	0.5861(7)	0.9965(6)	0.2217(4)	0.0365(15)
C5	0.4303(7)	1.0878(6)	0.2069(4)	0.0345(15)
C6	0.3833(7)	0.7585(6)	0.1631(4)	0.0323(14)
C7	0.3411(7)	0.9514(5)	0.3658(4)	0.0313(14)
C8	0.3098(7)	1.0701(6)	0.2964(4)	0.0341(14)
C9	0.1786(7)	1.1905(6)	0.3089(4)	0.0437(16)
C10	0.1130(9)	1.2648(7)	0.2190(5)	0.064(2)
C11	0.2554(9)	1.2966(7)	0.3339(6)	0.073(2)
C12	0.0421(9)	1.1462(7)	0.3895(5)	0.069(2)
C21	0.2525(7)	0.7652(6)	0.1125(4)	0.0326(15)
C22	0.2405(7)	0.8641(6)	0.0271(4)	0.0378(15)
C23	0.1202(8)	0.8668(7)	-0.0177(4)	0.0509(19)
C24	0.0161(8)	0.7697(8)	0.0193(5)	0.055(2)

C25	0.0286(8)	0.6723(7)	0.1019(5)	0.0488(18)
C26	0.1457(8)	0.6699(6)	0.1477(4)	0.0406(16)
C31	0.4948(7)	0.6219(6)	0.1676(4)	0.0356(15)
C32	0.5433(7)	0.5327(6)	0.2489(4)	0.0399(16)
C33	0.6496(8)	0.4166(7)	0.2448(5)	0.0527(19)
C34	0.7126(8)	0.3813(7)	0.1623(5)	0.058(2)
C35	0.6687(10)	0.4659(9)	0.0809(5)	0.081(3)
C36	0.5607(9)	0.5839(8)	0.0844(5)	0.064(2)

Tab. 8.2: Ortskoordinaten und isotrope U -Werte [\AA^2] der Wasserstoffatome von Verbindung 7

Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
H1	0.2941	1.0537	0.1152	0.051
H3	0.6794	0.8072	0.1765	0.045
H4	0.6809	1.0388	0.2052	0.047
H5	0.4401	1.1829	0.1731	0.045
H7	0.2806	0.9447	0.4277	0.047
H10A	0.0622	1.2021	0.2031	0.096
H10B	0.0383	1.3449	0.2281	0.096
H10C	0.1994	1.2938	0.1694	0.096
H11A	0.2957	1.2527	0.3901	0.109
H11B	0.3408	1.3254	0.2836	0.109
H11C	0.1798	1.3766	0.3422	0.109
H12A	0.0829	1.1001	0.4454	0.104
H12B	-0.0326	1.2261	0.3991	0.104
H12C	-0.0092	1.0831	0.3743	0.104
H22	0.3143	0.9300	0.0003	0.053
H23	0.1086	0.9353	-0.0753	0.071
H24	-0.0669	0.7720	-0.0122	0.077
H25	-0.0446	0.6057	0.1274	0.068
H26	0.1550	0.6005	0.2052	0.057

H32	0.5027	0.5567	0.3071	0.056
H33	0.6791	0.3559	0.3013	0.074
H34	0.7887	0.2994	0.1603	0.081
H35	0.7097	0.4415	0.0229	0.113
H36	0.5328	0.6445	0.0275	0.089

Tab. 8.3: Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von Verbindung 7

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe1	0.0287(6)	0.0417(6)	0.0364(6)	-0.0080(5)	-0.0101(5)	-0.0041(5)
Fe2	0.0253(5)	0.0368(6)	0.0327(5)	-0.0088(4)	-0.0076(4)	-0.0061(4)
C13	0.051(5)	0.049(4)	0.052(4)	-0.014(4)	-0.010(4)	-0.013(4)
O13	0.049(3)	0.074(4)	0.096(4)	-0.020(3)	-0.016(3)	0.020(3)
C14	0.042(4)	0.048(4)	0.048(4)	-0.010(4)	-0.017(4)	0.001(4)
O14	0.089(4)	0.074(4)	0.048(3)	0.009(3)	-0.017(3)	-0.020(3)
C15	0.048(4)	0.061(5)	0.036(4)	-0.022(3)	-0.012(3)	-0.003(4)
O15	0.077(4)	0.100(4)	0.057(3)	-0.033(3)	-0.008(3)	-0.036(3)
C16	0.045(4)	0.040(4)	0.029(3)	-0.001(3)	-0.006(3)	-0.017(3)
O16	0.026(3)	0.075(3)	0.076(3)	-0.015(3)	-0.021(3)	-0.003(3)
C17	0.037(4)	0.041(4)	0.056(5)	-0.015(4)	-0.018(4)	-0.003(3)
O17	0.084(4)	0.060(3)	0.068(3)	0.013(3)	-0.009(3)	-0.037(3)
C1	0.041(4)	0.040(4)	0.027(3)	0.004(3)	-0.006(3)	-0.008(3)
C2	0.031(4)	0.035(4)	0.028(3)	-0.013(3)	-0.007(3)	0.001(3)
C3	0.029(4)	0.055(4)	0.017(3)	-0.002(3)	-0.004(3)	-0.009(3)
C4	0.026(4)	0.044(4)	0.034(4)	0.002(3)	-0.002(3)	-0.015(3)
C5	0.035(4)	0.030(3)	0.034(3)	0.001(3)	-0.005(3)	-0.013(3)
C6	0.034(4)	0.039(4)	0.026(3)	-0.013(3)	-0.007(3)	0.000(3)
C7	0.039(4)	0.030(3)	0.033(3)	-0.018(3)	-0.008(3)	-0.008(3)
C8	0.033(4)	0.036(4)	0.041(4)	-0.017(3)	-0.010(3)	-0.008(3)
C9	0.036(4)	0.039(4)	0.054(4)	-0.011(3)	-0.008(4)	-0.001(3)
C10	0.058(5)	0.050(4)	0.078(5)	-0.003(4)	-0.025(4)	0.004(4)

C11	0.071(6)	0.053(5)	0.109(6)	-0.028(4)	-0.038(5)	-0.007(4)
C12	0.049(5)	0.065(5)	0.090(6)	-0.028(4)	-0.010(5)	0.007(4)
C21	0.035(4)	0.034(4)	0.038(4)	-0.021(3)	-0.012(3)	-0.001(3)
C22	0.034(4)	0.047(4)	0.028(3)	-0.007(3)	-0.003(3)	-0.003(3)
C23	0.049(5)	0.071(5)	0.026(3)	-0.013(3)	-0.014(3)	0.016(4)
C24	0.038(4)	0.076(5)	0.061(5)	-0.030(4)	-0.027(4)	0.007(4)
C25	0.038(4)	0.059(5)	0.057(5)	-0.021(4)	-0.019(4)	-0.003(4)
C26	0.052(4)	0.036(4)	0.037(4)	-0.004(3)	-0.019(3)	-0.010(3)
C31	0.030(4)	0.040(4)	0.040(4)	-0.014(3)	-0.011(3)	-0.003(3)
C32	0.035(4)	0.046(4)	0.037(4)	-0.012(3)	-0.006(3)	-0.002(3)
C33	0.050(5)	0.047(4)	0.062(5)	-0.014(4)	-0.021(4)	0.003(4)
C34	0.040(4)	0.061(5)	0.079(5)	-0.033(4)	-0.021(4)	0.013(4)
C35	0.075(6)	0.107(7)	0.065(5)	-0.054(5)	-0.024(5)	0.039(5)
C36	0.058(5)	0.089(6)	0.041(4)	-0.030(4)	-0.015(4)	0.025(5)

8.2. Daten zur Kristallstrukturbestimmung von Komplex 19

Empirische Formel	$C_{21}H_{20}Fe_2O_6$
Molmasse	452.02 g/mol
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
Gitterkonstanten	$a = 11.010(2) \text{ \AA}$ $b = 12.510(3) \text{ \AA}$ $c = 30.000(6) \text{ \AA}$
Volumen	$4132.1(15) \text{ \AA}^3$
<i>Z</i>	8
Dichte (ber.)	1.543 g/cm^3
<i>F</i> (000)	1968
Meßtemperatur	293(2) K
Absorptionskoeffizient	1.438 mm^{-1}
P4-Vierkreisdiffraktometer	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Strahlung	Mo-K α
Monochromator	Graphitkristall
2 θ -Meßbereich	$5.12^\circ < 2\theta < 25.00^\circ$
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 14$ $-35 \leq l \leq 35$
Zahl der gemessenen Reflexe	24763
Zahl der unabhängigen Reflexe	3493
Zahl der beobachteten Reflexe	2732
Zahl der Parameter	271
<i>R</i>	0.0571
<i>wR</i>	0.0950
<i>Goof</i>	1.928

Tab. 8.4: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U -Werte^[138] [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von Verbindung **19**

Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Fe1	0.04875(3)	0.33871(4)	0.326740(10)	0.03939(10)
Fe2	-0.07370(3)	0.51716(3)	0.345631(10)	0.03924(10)
O2	0.10820(14)	0.31881(16)	0.39074(5)	0.0440(5)
C15	0.0472(2)	0.6031(3)	0.30555(8)	0.0463(7)
O21	-0.04631(18)	0.3923(2)	0.23973(6)	0.0706(8)
C10	0.19141(19)	0.4498(2)	0.32468(7)	0.0383(7)
O25	-0.28883(16)	0.4978(2)	0.29036(6)	0.0759(8)
C4	0.3600(2)	0.4462(3)	0.43183(8)	0.0492(8)
C13	-0.0110(2)	0.6593(3)	0.37393(8)	0.0496(8)
O22	0.1844(2)	0.1714(3)	0.28041(8)	0.1003(9)
C25	-0.2038(2)	0.5050(3)	0.31203(8)	0.0507(8)
C12	0.0763(2)	0.5773(3)	0.37927(8)	0.0450(7)
C2	0.2090(2)	0.3600(3)	0.39749(7)	0.0415(7)
C1	0.2795(2)	0.4089(2)	0.36059(7)	0.0393(7)
C5	0.3689(2)	0.4859(3)	0.38425(8)	0.0438(7)
C3	0.2711(2)	0.3767(2)	0.43998(7)	0.0430(7)
C31	0.2299(2)	0.3277(3)	0.48351(8)	0.0508(8)
C11	0.1155(2)	0.5402(2)	0.33643(7)	0.0400(7)
C21	-0.0103(2)	0.3754(3)	0.27540(8)	0.0505(8)
O24	-0.1932(2)	0.4186(3)	0.42116(7)	0.0877(9)
O23	-0.1782(2)	0.2250(3)	0.34841(9)	0.0965(10)
C14	-0.0287(3)	0.6751(3)	0.32810(9)	0.0515(8)
C23	-0.0911(3)	0.2684(3)	0.34032(9)	0.0549(8)
C22	0.1375(3)	0.2347(3)	0.30132(8)	0.0591(9)
C32	0.3204(3)	0.3552(4)	0.52089(9)	0.0742(12)
C51	0.4983(2)	0.4858(3)	0.36600(10)	0.0622(9)
C33	0.2218(4)	0.2086(3)	0.47853(10)	0.0805(12)
C24	-0.1453(2)	0.4572(3)	0.39038(8)	0.0515(8)
C34	0.1066(3)	0.3766(4)	0.49550(9)	0.0727(11)

Tab. 8.5: Ortskoordinaten und isotrope U -Werte [\AA^2] der Wasserstoffatome
von Verbindung **19**

Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
H15	0.0523	0.5971	0.2747	0.056
H13	-0.0498	0.6962	0.3968	0.060
H12	0.1040	0.5514	0.4065	0.054
H14	-0.0812	0.7243	0.3151	0.062
H32A	0.2956	0.3207	0.5480	0.111
H32B	0.3220	0.4312	0.5253	0.111
H32C	0.4000	0.3307	0.5127	0.111
H51A	0.5458	0.5382	0.3816	0.093
H51B	0.4968	0.5029	0.3348	0.093
H51C	0.5337	0.4164	0.3701	0.093
H33A	0.1586	0.1911	0.4577	0.121
H33B	0.2037	0.1769	0.5069	0.121
H33C	0.2979	0.1814	0.4678	0.121
H34A	0.0513	0.3669	0.4711	0.109
H34B	0.1164	0.4515	0.5013	0.109
H34C	0.0749	0.3419	0.5216	0.109
H1	0.3250	0.3433	0.3473	0.046(7)
H10	0.2301	0.4485	0.2940	0.039(6)
H5	0.3288	0.5599	0.3839	0.043(7)
H4	0.4275	0.4695	0.4563	0.078(10)

Tab. 8.6: Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von Verbindung **19**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe1	0.03404(16)	0.0449(3)	0.03923(17)	-0.00361(15)	-0.00496(12)	0.00083(15)
Fe2	0.03221(16)	0.0464(3)	0.03909(17)	0.00138(16)	0.00247(13)	0.00198(16)
O2	0.0408(9)	0.0486(14)	0.0427(8)	0.0040(8)	-0.0042(7)	-0.0060(8)
C15	0.0415(13)	0.050(2)	0.0472(13)	0.0089(13)	0.0048(10)	-0.0001(12)
O21	0.0688(12)	0.099(2)	0.0441(10)	-0.0036(11)	-0.0131(8)	0.0129(12)
C10	0.0287(10)	0.050(2)	0.0366(11)	0.0032(10)	0.0013(9)	-0.0009(10)
O25	0.0375(9)	0.132(3)	0.0582(11)	-0.0040(12)	-0.0062(8)	-0.0019(12)
C4	0.0413(13)	0.060(2)	0.0461(13)	-0.0076(13)	-0.0092(10)	0.0042(13)
C13	0.0512(14)	0.047(2)	0.0506(13)	-0.0093(13)	0.0039(11)	0.0017(14)
O22	0.1008(17)	0.106(2)	0.0938(15)	-0.0437(15)	-0.0231(13)	0.0578(16)
C25	0.0403(12)	0.073(3)	0.0393(12)	0.0029(13)	0.0069(10)	0.0038(13)
C12	0.0430(13)	0.054(2)	0.0377(12)	-0.0040(12)	-0.0022(10)	-0.0015(12)
C2	0.0350(11)	0.049(2)	0.0409(12)	-0.0031(11)	-0.0054(9)	0.0015(11)
C1	0.0299(11)	0.048(2)	0.0396(11)	-0.0008(11)	-0.0002(9)	0.0011(11)
C5	0.0327(11)	0.053(2)	0.0463(13)	-0.0019(12)	-0.0036(10)	-0.0011(12)
C3	0.0369(12)	0.056(2)	0.0365(11)	-0.0053(11)	-0.0081(9)	0.0078(12)
C31	0.0543(14)	0.058(2)	0.0397(12)	0.0053(12)	-0.0086(11)	0.0059(14)
C11	0.0300(11)	0.049(2)	0.0412(12)	0.0040(11)	0.0001(9)	-0.0029(11)
C21	0.0394(12)	0.064(2)	0.0476(14)	-0.0082(13)	-0.0036(11)	0.0026(13)
O24	0.1017(17)	0.097(2)	0.0644(12)	0.0134(13)	0.0303(12)	-0.0187(15)
O23	0.0642(14)	0.085(3)	0.140(2)	-0.0052(17)	-0.0008(14)	-0.0316(14)
C14	0.0506(14)	0.045(2)	0.0593(15)	0.0095(13)	0.0023(12)	0.0043(13)
C23	0.0481(14)	0.051(2)	0.0655(16)	-0.0024(14)	-0.0095(12)	-0.0050(14)
C22	0.0507(14)	0.074(3)	0.0528(14)	-0.0097(15)	-0.0155(12)	0.0104(16)
C32	0.0744(19)	0.106(4)	0.0426(14)	0.0014(16)	-0.0176(13)	0.007(2)
C51	0.0374(13)	0.071(3)	0.0780(19)	-0.0001(16)	0.0030(13)	-0.0098(14)
C33	0.123(3)	0.059(3)	0.0598(18)	0.0123(16)	-0.0120(18)	0.002(2)
C24	0.0500(15)	0.056(2)	0.0483(14)	-0.0007(13)	0.0022(12)	-0.0001(14)
C34	0.0660(19)	0.105(4)	0.0469(15)	0.0057(16)	0.0073(13)	0.0066(19)

Mein Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders danken möchte ich:

- Frau Dr. C. Ulrich für die Überlassung ihres Labors in erstklassigem Zustand.
- Frau S. Corr für die schöne Zeit im Labor.
- Frau Dr. G. Hornung für die Aufnahme der Massenspektren und die aufregende Zeit bei unseren Vorlesungsversuchen.
- Herrn Dr. A. Georg für die Einweisung in die NMR-Spektroskopie und die Messung zahlreicher NMR-Spektren.
- Herrn D. Löffler und Frau S. Douhait für die engagierte Mitarbeit im Rahmen der Fortgeschrittenen-Praktika.
- Herrn Prof. Dr. W. Frank, Herrn B. Kugel und Herrn J. Graf für die Anfertigung der röntgenographischen Kristallstrukturuntersuchungen.
- Frau T. Schaible und Frau B. Dusch für die Durchführung der Elementaranalysen.
- Herrn R. Müller und Herrn S. Forster für die zuverlässige Versorgung mit Gerätschaften aller Art, allen Mitarbeitern der Glasbläserei für die zuverlässige Versorgung und Reparatur der Glasgeräte sowie Herrn W. Kahle, Herrn F. Schröer und Herrn J. Rahm für die zuverlässige Versorgung mit Chemikalien.
- Frau H. Ruzek für die gute Zusammenarbeit am NMR-Gerät.
- Frau W. Bressemer, die mit ihrer steten Hilfsbereitschaft und ihr großes Wissen über alle Formalitäten im Chemiestudium aus dem Chemiebau nicht wegzudenken ist.
- Frau C. Müller, in Andenken an ihre stete Hilfsbereitschaft und netten Worte.
- Herrn M. Melcher für die gewissenhafte Korrektur der Arbeit.
- allen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises sowie des ganzen 6. Stocks für die angenehme Arbeitsatmosphäre.
- Frau M. Renner für die Hilfe bei der Literaturrecherche.
- meinen Kommilitonen für die schöne Zeit während des Studiums.
- dem Land Rheinland-Pfalz für die Gewährung eines Stipendiums nach dem Landesgraduiertenförderungsgesetz.
- meinen Eltern, die mich während meines gesamten Studiums unterstützten.
- Barbara für eine große Menge Geduld und Verständnis für und während meiner Arbeit.
- sowie allen, die ich an dieser Stelle vergessen habe.

Persönliche Daten

Name	Joachim Krakehl
Geburtsdatum	20.05.1971
Geburtsort	Mannheim
Nationalität	deutsch
Familienstand	ledig

Schulbildung

1977 - 1981	Hermann Gmeiner Grundschule, Waldsee
1981 - 1990	Hans Purrmann Gymnasium, Speyer
1990	Abitur

Grundwehrdienst

1990 - 1991	3. Nachschubbataillon/210, Ulm/Donau
-------------	--------------------------------------

Studium

Okt. 1991 - Aug. 1996	Studium an der Universität Kaiserslautern Fachrichtung: Diplomchemie
Okt. 1993	Vordiplom
Aug. 1996	Abschluß Diplom-Chemiker Diplomarbeit an der Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. C. G. Kreiter mit dem Thema: Synthese und Reaktionen von Tricarbonyl(η^5 -1,4-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-yl)mangan
Sept. 1996 - Dez. 1999	Dissertation im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. C. G. Kreiter
Okt. 1996 - März 1998	Stipendium durch das Land Rheinland-Pfalz
seit April 1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
16.12.1999	Tag der wissenschaftlichen Aussprache