

ERWIN WEISS, WALTER HÜBEL und ROBERT MERÉNYI

Über Organometall-Komplexe, IX¹⁾

Über die Reaktion von Eisencarbonylen mit Acetylen unter Druck

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der European Research Associates, Brüssel
(Eingegangen am 30. Oktober 1961)

Die Umsetzung von Eisencarbonylen mit Acetylen unter Druck ergibt eine Reihe von stabilen Organo-eisencarbonylen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen bzw. Ketonen als organische Liganden. Daneben entstehen hauptsächlich schwerlösliche, wenig definierte Verbindungen, die zum Teil Hydrochinon und Cyclopentadienon in Form von Komplexen enthalten. Die Strukturen von $(C_2H_2)_2Fe_2(CO)_6$ und der zwei isomeren Verbindungen $(C_2H_2)_3Fe_2(CO)_6$ werden diskutiert. Der thermische Abbau der beiden Komplexe führt zu substituierten Cyclopentadienyl-eisencarbonylen vom Typ $(C_5H_5)_2Fe_2(CO)_4$. $(C_5H_5)_2Fe_2(CO)_4$ und sein Methylderivat weisen nach Dipolmomentsbestimmungen in Benzol eine gefaltete Struktur auf.

Nach vorhergehenden Mitteilungen^{2,3)} reagieren substituierte Alkine mit Eisencarbonylen in inerten Lösungsmitteln unter Bildung verschiedener Organo-eisencarbonyle. Es war daher von Interesse, auch Acetylen unter diesen Bedingungen umzusetzen⁴⁾, da bereits W. REPPE und H. VETTER⁵⁾ bei der Acrylestereisynthese (Einwirkung von Acetylen unter Druck auf eine wäßr.-alkohol. Lösung von $Fe(CO)_5$) einige Acetylen-eisencarbonyl-Komplexe isolieren konnten.

Triisen-dodecacarbonyl, $Fe_3(CO)_{12}$, und insbesondere Dieisen-enneacarbonyl, $Fe_2(CO)_9$, reagieren in Petroläther oder Benzol mit Acetylen unter Druck schon bei etwa 20–50°. Als Hauptprodukte entstehen schwerlösliche, wenig definierte Komplexverbindungen; aus der Reaktionslösung lassen sich durch Chromatographie neben $Fe(CO)_5$ bis zu neun Organo-eisencarbonyle⁴⁾ isolieren. Die entsprechende Umsetzung mit $Fe(CO)_5$ erfordert dagegen höhere Reaktionstemperaturen (ca. 70 bis 120°) und ergibt nur geringe Ausbeuten an löslichen Komplexverbindungen.

A. LÖSLICHE KOMPLEXVERBINDUNGEN

Die bei diesen Umsetzungen gebildeten löslichen Organo-eisencarbonyle sind nach ihrer Bruttozusammensetzung in Tab. 1 aufgeführt. Soweit sie in größeren Mengen

1) VIII. Mitteil.: U. KRÜERKE und W. HÜBEL, Chem. Ber. 94, 2829 [1961].

2) W. HÜBEL, E. H. BRAYE, A. CLAUS, E. WEISS, U. KRÜERKE, D. A. BROWN, G. S. D. KING und C. HOOZAND, J. inorg. nucl. Chem. 9, 204 [1959].

3) W. HÜBEL und E. H. BRAYE, J. inorg. nucl. Chem. 10, 250 [1959]; G. N. SCHRAUZER, J. Amer. chem. Soc. 81, 5307 [1959].

4) W. HÜBEL und E. WEISS, Chem. and Ind. 1959, 703.

5) *ibid.* Ann. Chem. 582, 133 [1953].

zugänglich waren, konnten ihre Strukturen weitgehend aufgeklärt werden. Es handelt sich vorwiegend um π -Komplexe mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder Ringketonen als Liganden. So erwiesen sich die schon früher⁵⁾ isolierten Verbindungen I und II als *Cyclopentadienon-eisentricarbonyl*^{6,7)} bzw. *-eisendicarbonyl*^{6,7)}, über deren Reaktionen getrennt berichtet wird⁸⁾. III ist als *Tropon-eisentricarbonyl*⁴⁾ zu formulieren, wie durch die Synthese aus Tropon und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bzw. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ gezeigt wurde. Andererseits läßt sich Tropon-eisentricarbonyl zu freiem Tropon abbauen⁹⁾.

$(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, *Tricarbonyl-[ferra-cyclopentadien]-eisentricarbonyl*^{4,7)} (IV) wird am vorteilhaftesten durch Umsetzung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit Acetylen erhalten und bildet sich überraschenderweise auch beim Erhitzen von Thiophen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ¹⁰⁾. Es kristallisiert in monoklinen Prismen¹¹⁾, sublimiert i. Vak. ab ca. 40° und ist thermisch relativ stabil. Bei Einwirkung von Kohlenoxyd unter Druck wird die Verbindung erst ab 150° zu Cyclopentadienon-eisentricarbonyl und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ abgebaut. Diese Umsetzungen sowie die physikalischen Eigenschaften von $(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (IR- und NMR-Spektren⁷⁾, Diamagnetismus mit $\chi_{\text{Mol}}^{293^\circ\text{K}} = (-116.3 \pm 1.8) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$, Dipolmoment $\mu_{\text{D}} = 2.86 \pm 0.08 \text{ D}$) zeigen, daß IV der Grundkörper des schon früher^{2,3)} beschriebenen Komplexstyps $(\text{RC}_2\text{R}')_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ist. Beim Erhitzen mit Triphenylphosphin entsteht unter Substitution einer Kohlenoxydgruppe $(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (IVa). Aus entsprechenden Versuchen¹²⁾ an $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ist anzunehmen, daß die Substitution an der π -gebundenen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe erfolgt.

Besonders interessant sind die beiden isomeren Verbindungen V und VI der Bruttoformel $(\text{C}_2\text{H}_2)_3\text{Fe}_2(\text{CO})_6$. Der *orangerote Komplex V* vom Schmp. 62–63° entsteht nur, wenn man von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ausgeht, und zwar in Ausbeuten bis zu ca. 9 Gew.-%; wegen seiner ähnlichen Eigenschaften (Löslichkeit, Flüchtigkeit) ist er schwierig von $(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (IV) abzutrennen. Sein Diamagnetismus ($\chi_{\text{Mol}}^{293^\circ\text{K}} = (-125.3 \pm 3.6) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$) weist auf eine abgeschlossene Elektronenkonfiguration der Eisenatome hin. Eine zentrosymmetrische Struktur kommt nach dem in Benzol zu $\mu_{\text{D}} = 1.70 \pm 0.11 \text{ D}$ gemessenen Dipolmoment nicht in Betracht. Ebenso können Strukturen mit einem Benzol-Liganden oder Ferra-cycloheptatrien-Ring (ähnlich IV) ausgeschlossen werden, da bei der thermischen Zersetzung kein Benzol gebildet wird. Bereits bei 110° zerfällt die Verbindung unter Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und eines zweikernigen Komplexes $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ (Va). Dabei entstehen außerdem noch kleine

6) E. WEISS, R. G. MERÉNYI und W. HÜBEL, Chem. and Ind. 1960, 407.

7) M. L. H. GREEN, L. PRATT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1960, 989.

8) X. Mitteil.: E. WEISS, R. MERÉNYI und W. HÜBEL, Chem. Ber. 95, 1170 [1962], nachstehend.

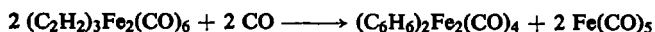
9) XI. Mitteil.: E. WEISS und W. HÜBEL, Chem. Ber. 95, 1179 [1962].

10) H. D. KAESZ, R. B. KING, T. A. MANUEL, L. D. NICHOLS und F. G. A. STONE, J. Amer. chem. Soc. 82, 4749 [1960].

11) Nach vorläufigen Untersuchungen von G. S. D. KING (E. R. A. Brüssel) kristallisiert der Komplex in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 11.18 \text{ \AA}$, $b = 6.80 \text{ \AA}$, $c = 15.54 \text{ \AA}$, $\beta = 98^\circ$, $n = 4$; Dichte (exp.) 1.84 g/cm^3 .

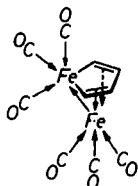
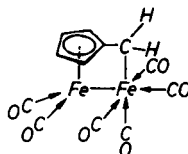
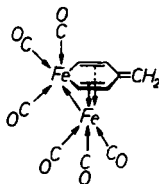
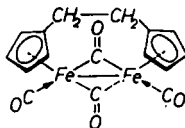
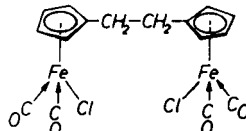
12) Der Abbau von $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit Brom führt nach Untersuchungen von E. H. BRAYE und W. HÜBEL zu Tetraphenyl-cyclopentadienon-eisendicarbonyl-triphenylphosphin und nicht zu Tetraphenyl-cyclopentadienon-eisentricarbonyl.

Mengen (3%) der isomeren Substanz VI. Führt man die Zersetzung unter Kohlenoxyddruck aus, so treten nach



praktisch keine Nebenreaktionen auf.

Va erweist sich nach seinem IR-Spektrum als Derivat des $(C_5H_5)_2Fe_2(CO)_4$ ¹³⁾ und wird als *Bis-[methylen-cyclopentadienyl]-di-eisen-tetracarbonyl*, $(C_6H_6)_2Fe_2(CO)_4$, formuliert. Wie bei $(C_5H_5)_2Fe_2(CO)_4$ ^{13a)}, ist auch hier durch Einwirkung von HCl/O_2 eine *Eisendicarbonylchlorid-Verbindung* Vb, $(C_6H_6)_2Fe_2(CO)_4Cl_2$, erhältlich.

IV. $(C_2H_2)_2Fe_2(CO)_6$ VI. $(C_2H_2)_3Fe_2(CO)_6$ V. $(C_2H_2)_3Fe_2(CO)_6$ Va. $(C_6H_6)_2Fe_2(CO)_4$ Vb. $(C_6H_6)_2Fe_2(CO)_4Cl_2$

Auf Grund dieser Abbaureaktionen wird für den Ausgangskomplex V eine Struktur als *Tricarbonyl-[4-methylen-ferracyclohexadien-(2.5)]-eisen-tricarbonyl* angenommen, die auch die im IR-Spektrum auftretenden Banden zu erklären vermag (exocyclische $C=C$ -Bindung: 1621/cm).

Die mit V isomere *dunkelrote Komplexverbindung* $(C_2H_2)_3Fe_2(CO)_6$ (VI) vom Zers.-P. 140° ist schlechter löslich als IV und V, sublimiert bei ca. 60° i. Vak. und wurde aus Benzol/Petroläther in bis zu zentimetergroßen, luftstabilen, monoklinen Kristallen¹⁴⁾ erhalten. Auch VI ist diamagnetisch ($\chi_{Mol}^{293^{\circ}K} = (-150.7 \pm 2.0) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$), weist jedoch ein wesentlich höheres Dipolmoment als V auf ($\mu_D = 3.41 \pm 0.05 \text{ D}$). Nach seinem IR-Spektrum besitzt auch VI nur endständige Kohlenoxyd-Gruppen; der organische Ligand zeigt ähnliche Absorptionsbanden, wie sie in Methylcyclopentadienyl-Metallverbindungen auftreten. Bei der thermischen Zersetzung in Gegenwart von Kohlenoxyd unter Druck entsteht ebenfalls kein Benzol, sondern *Bis-[methylcyclopentadienyl]-di-eisen-tetracarbonyl*^{13b)} (VIa), $Fe(CO)_5$, wenig eines nicht näher untersuchten, gelben Komplexes der Zusammensetzung $[C_6H_6Fe(CO)_3]_x$ sowie

13) a) T. S. PIPER, F. A. COTTON und G. WILKINSON, J. inorg. nucl. Chem. 1, 165 [1955]; b) L. T. REYNOLDS und G. WILKINSON, ebenda 9, 86 [1959].

14) Nach vorläufigen Untersuchungen von G. S. D. KING (E. R. A. Brüssel) kristallisiert VI in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 13.38 \text{ \AA}$, $b = 7.20 \text{ \AA}$, $c = 13.71 \text{ \AA}$, $\beta = 102.5^\circ$, $n = 4$; Dichte (exp.) 1.77 g/cm³.

Tab. 1. Lösliche Organo-eisencarbonyle

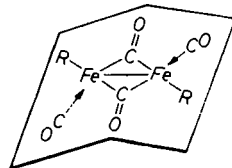
	Bruttoformel	Farbe	Schmp. °C	Darstellung aus	Ausb. Gew.-%
I	$C_5H_4OFe(CO)_3$	hellgelb	114—116 (Zers.) ^{6,7)}	$Fe(CO)_5$	7
II	$C_5H_4OFe(CO)_2$	rot	Zers. ca. 160 ^{6,7)}	Oxydation von I ⁸⁾	50
III	$C_7H_6OFe(CO)_3$	orange	63.5—64.5 ⁴⁾ bzw. 83—84	$\left\{ \begin{array}{l} Fe_2(CO)_9 \\ Fe_3(CO)_{12} \\ Fe(CO)_5 \end{array} \right.$	28 4 Spuren
IV	$(C_2H_2)_2Fe_2(CO)_6$	orange	54—55 ^{4,7)}	$\left\{ \begin{array}{l} Fe_3(CO)_{12} \\ Fe_2(CO)_9 \\ Fe(CO)_5 \end{array} \right.$	12 Spuren Spuren
V	$(C_2H_2)_3Fe_2(CO)_6$	orange	62—63 ⁴⁾	$Fe_3(CO)_{12}$	9
VI	$(C_2H_2)_3Fe_2(CO)_6$	dunkelrot	Zers. ca. 140 ⁴⁾	$Fe_3(CO)_{12}$	9
VII	$(C_2H_2)_5Fe_2(CO)_6$	gelb	195—197	$\left\{ \begin{array}{l} Fe_2(CO)_9 \\ Fe_3(CO)_{12} \end{array} \right.$	Spuren Spuren
VIII	$(C_2H_2)_3Fe_3(CO)_8$ (?)	schwarz	Zers. ca. 85	$Fe_3(CO)_{12}$	Spuren
IX	$(C_2H_2)_5Fe_3(CO)_{10}$	gelborange	152—153 ⁴⁾	$Fe_3(CO)_{12}$	Spuren
X	$(C_2H_2)_3Fe_2(CO)_7$	dunkelrot	Zers. 105—106	$Fe_3(CO)_{12}$	Spuren
XI	$C_2H_2Fe(CO)_6$	orangerot	116—118 (Zers.) ^{22,4)}	$Fe_3(CO)_{12}$	Spuren
XII	$(C_2H_2)_4Fe(CO)_3$	ockerbraun	102—103	$Fe_3(CO)_{12}$	Spuren

unlösliche, eisenhaltige Zersetzungsprodukte. Die Bildung von VIa läßt sich nach der für VI vorgeschlagenen Struktur erwarten. Diese Formulierung als *Methylen-cyclopentadienyl-dieisen-hexacarbonyl* stimmt auch mit den sonstigen Eigenschaften der Verbindung, insbesondere mit ihrem NMR-Spektrum¹⁵⁾ überein und wird durch die vorläufigen Ergebnisse einer röntgenographischen Untersuchung¹⁶⁾ gestützt. Analoge Methylen-cyclopentadienyl-dieisen-hexacarbonyl-Komplexe konnten neuerdings auch durch Umsetzung substit. Fulvene mit Eisencarbonylen erhalten werden¹⁷⁾.

Beim Erhitzen von VI mit Triphenylphosphin läßt sich einer der CO-Liganden unter Bildung von *Methylen-cyclopentadienyl-dieisen-pentacarbonyl-triphenylphosphin*, $C_6H_5Fe_2(CO)_5P(C_6H_5)_3$ (VIb) substituieren. Daneben entsteht auch das bei der thermischen Zersetzung gebildete $(CH_3C_5H_4)_2Fe_2(CO)_4$ (VIa).

VIa^{13b)} ergibt bei Einwirkung von Salzsäure in Gegenwart von Luftsauerstoff^{13a)} das bisher nicht beschriebene, rote *Methyl-cyclopentadienyl-eisendicarbonylchlorid*, das sich in seinen Eigenschaften deutlich von Vb unterscheidet.

$(CH_3C_5H_4)_2Fe_2(CO)_4$ (VIa) und $(C_5H_5)_2Fe_2(CO)_4$ (VIc) weisen in Benzol Dipolmomente von 3.10 ± 0.1 D auf. Eine zentrosymmetrische Struktur, wie sie im festen $(C_5H_5)_2Fe_2(CO)_4$ röntgenographisch¹⁸⁾ festgestellt wurde, liegt demnach in Lösung nicht mehr vor. Damit erklärt sich die Anomalie, wonach in den IR-Spektren mehr CO-Valenzschwingungen auftreten als bei einer zentrosymmetrischen Struktur zu erwarten wären^{13a, 19)}. Es wird daher für beide Verbindungen eine *gewinkelte Struktur*, entsprechend nebenstehender Formel, vorgeschlagen. Eine ähnliche, gefaltete Struktur wird auch für das strukturell verwandte Dikobalt-octacarbonyl^{20, 21)} angenommen.



VIa: R = $-C_5H_4 \cdot CH_3$
VIc: R = $-C_5H_5$

Die weiterhin in Tab. 1 aufgeführten Organo-eisencarbonyle VII–XII entstehen bei der Umsetzung von Acetylen mit Eisencarbonylen nur in sehr kleinen Mengen. $(C_2H_2)_5Fe_2(CO)_6$ (VII) und $(C_2H_2)_3Fe_3(CO)_8$ (?) (VIII) besitzen nach ihren IR-Spektren nur endständige Carbonylgruppen und werden bei der Chromatographie bereits durch unpolare Lösungsmittel eluiert. Sie enthalten daher als organische Liganden sicherlich keine Ketone, sondern ungesättigte Kohlenwasserstoffe; VII ist möglicherweise *9.10-Dihydronaphthalin-dieisen-hexacarbonyl*.

Dagegen zeigen die Spektren der Verbindungen IX–XII intensive Banden im Gebiet von 1670/cm, die zweifellos Ketogruppen der organischen Liganden zuzuordnen sind. $C_2H_2Fe(CO)_6$ (XI) ist mit dem aus $(HC_2OH)_2Fe_2(CO)_6$ ⁵⁾ durch Oxydation zugänglichen *Maleinyl-eisentetracarbonyl*²²⁾ identisch⁴⁾. Das IR-Spektrum von

15) In Benzol mit $Si(CH_3)_4$ als innerem Standard ($\tau = 10.00$; Arbeitsfrequenz 40 MHz) beobachtet man drei Signale gleicher Intensität bei $\tau = 8.16$ (CH_2), 5.99 und 5.06 (Protonen am 5-Ring). Für die Messung danken wir Herrn Prof. G. WILKINSON, Imperial College, London.

16) Wir danken Herrn Prof. M. VAN MEERSCHE, Universität Löwen, für diese Mitteilung.

17) E. WEISS und W. HÜBEL, *Angew. Chem.* **73**, 298 [1961]; XII. *Mitteil.*: E. WEISS und W. HÜBEL, *Chem. Ber.* **95**, 1186 [1962].

18) O. S. MILLS, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **11**, 620 [1958].

19) F. A. COTTON, H. STAMMREICH und G. WILKINSON, *J. inorg. nucl. Chem.* **9**, 3 [1959].

20) O. S. MILLS und G. ROBINSON, *Proc. chem. Soc.* [London] **1959**, 156.

21) W. HIEBER und W. BECK, *Z. anorg. allg. Chem.* **305**, 265 [1960].

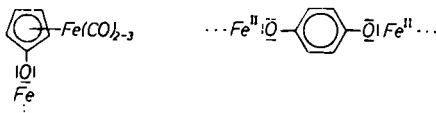
22) J. R. CASE, R. CLARKSON, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, *Proc. chem. Soc.* [London] **1959**, 150.

$(C_2H_2)_4Fe(CO)_3$ (XII) legt eine Formulierung als *Dihydroindenon-eisendicarbonyl* nahe.

B. SCHWERLÖSLICHE KOMPLEXVERBINDUNGEN

Bei der Umsetzung von Eisencarbonylen mit Acetylen bilden sich weiterhin einheitliche, dunkelbraune bis schwarze Carbonylkomplexe, deren Anteil mit steigender Reaktionstemperatur zunimmt. Ihre geringe Löslichkeit weist auf höhermolekulare Verbindungen hin, deren Zusammensetzung von den Darstellungsbedingungen abhängt. Eine vollständige Strukturaufklärung konnte in keinem Falle durchgeführt werden. Am übersichtlichsten liegen die Verhältnisse bei den aus $Fe(CO)_5$ und $Fe_2(CO)_9$ gebildeten Produkten.

Mit $Fe(CO)_5$ und C_2H_2 erhält man unterhalb von 100° etwa 10–20 Gew.-% des eingesetzten Carbonyls in Form derartiger schwerlöslicher Verbindungen; bei 100 bis 120° steigt ihr Anteil bis zu 130 Gew.-% an. Die Analyse eines bei 120° (20 atü C_2H_2 und 30 atü N_2) in Benzol dargestellten Produktes entspricht etwa der Bruttozusammensetzung $[(C_2H_2)_5Fe(CO)_4]_n$. Das IR-Spektrum zeigt intensive, breite Bandengruppen der Valenzschwingungen endständiger Kohlenoxyd-Liganden (ca. 2000/cm) sowie polarisierter Ketogruppen (ca. 1500/cm). Aus Abbauersuchen geht hervor, daß in diesen polymeren Verbindungen (XIII) u. a. *Cyclopentadienon-eisencarbonyle* sowie *Hydrochinon in Form von Eisensalzen* vorliegen (siehe die folgenden Formeln).



Wahrscheinliche Struktureinheiten in den Verbindungen XIII und XIV

Bei längerer Einwirkung von Methanol auf XIII lösen sich ca. 15 Gew.-%; aus der Lösung lassen sich 4 Gew.-% (*Cyclopentadienon-eisendicarbonyl*)₂·*Hydrochinon*^{5,8)} isolieren. Mit Methanol/Salzsäure gehen bis zu 60% von XIII in Lösung; das beim Einengen resultierende ölige Reaktionsprodukt enthält *Eisen(II)-chlorid*, *Hydrochinon* und *Hydroxy-cyclopentadienyl-eisendicarbonylchlorid*. Bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid sind die besser kristallisierenden Derivate *Hydrochinon-dibenzoat* und *Benzoyloxy-cyclopentadienyl-eisendicarbonylchlorid* isolierbar. — Durch Erhitzen von XIII mit Kohlenoxyd unter Druck erhält man $Fe(CO)_5$ und *Cyclopentadienon-eisentricarbonyl* (I) (ca. 20 Gew.-%); diese Reaktion ist damit zur präparativen Darstellung von I geeignet. Auch hier hinterbleiben noch unlösliche Carbonylkomplexe (ca. 55 Gew.-%) unbekannter Natur.

$Fe_2(CO)_9$ und Acetylen unter Druck ergeben bei Raumtemperatur schwerlösliche Komplexe (ca. 40 Gew.-%) der Bruttozusammensetzung $(C_2H_2)_2.7Fe(CO)_3.9$ (XIV). Sie zeigen ein ähnliches IR-Spektrum wie die mit $Fe(CO)_5$ erhaltenen Produkte und sind gleichfalls in den gebräuchlichen Solventien nur schwer löslich, lösen sich jedoch gut in Pyridin oder Pyrrolidin. Nach Abbauersuchen sind auch hier Struktureinheiten wie bei XIII anzunehmen.

So führt die Umsetzung von XIV mit Kohlenoxyd unter Druck in Benzol zu *Cyclopentadienon-eisentricarbonyl* (I) (17 Gew.-%) und in Methanol zu (*Cyclopentadienon-eisentricarbonyl*)₂·*Hydrochinon*⁶⁾ (26 Gew.-%). Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine Suspension von XIV in Benzol ergibt *Hydroxy-cyclopentadienyl-eisendicarbonylchlorid* (7 Gew.-%),

Hydrochinon (12 Gew.-%) und $FeCl_2$. Eine Lösung von XIV in Pyridin reagiert mit Benzoylchlorid unter lebhafter CO-Entwicklung und Bildung von *Benzoyloxy-cyclopentadienyl-eisendicarbonylchlorid* (3 Gew.-%), *Hydrochinon-dibenzoat* (18 Gew.-%) sowie *Pyridin-eisen(II)-chlorid*. Darüber hinaus läßt sich eine in dunkelrot-violetten Blättchen kristallisierende Substanz (7 Gew.-%) isolieren, die sich nach Analyse und IR-Spektrum als *Bis-[benzoyloxy-cyclopentadienyl]-dieisen-tetracarbonyl* erweist. Triphenylphosphin und XIV setzen sich in siedendem Aceton zu (*Cyclopentadienon-eisendicarbonyl-triphenylphosphin*)₂·*Hydrochinon* (49 Gew.-%) um. Nach diesen Versuchen enthält XIV etwa 18 Gew.-% Cyclopentadienon-eisendicarbonyl und 12 Gew.-% Hydrochinon in Form von Eisenverbindungen.

Die aus $Fe_3(CO)_{12}$ und Acetylen in 50–70-proz. Ausbeute entstehenden schwerlöslichen Komplexverbindungen sind von XIII und XIV wesentlich verschieden. Analytisch ergibt sich ihre mittlere Bruttzusammensetzung zu $(C_2H_2)_{1,9}Fe(CO)_{3,5}$ (XV). Sie lösen sich in Solventien mit Donor-Eigenschaften (Pyridin, Aceton, Tetrahydrofuran) und besitzen nach ihren IR-Spektren nur geringe Anteile von Verbindungen mit polaren Ketogruppen. Umsetzungen mit Kohlenoxyd und HCl führten zu keinen definierten Produkten. Lediglich bei Einwirkung von Benzoylchlorid ließen sich sehr geringe Mengen an *Hydrochinon-dibenzoat* (1.2 Gew.-%) und dem Dibenzoylederivat von $(HC_2OH)_2Fe_2(CO)_6$ ²³⁾ (0.3 Gew.-%) isolieren.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen eines Forschungsprogramms ausgeführt, das durch die UNION CARBIDE CORPORATION, New York, unterstützt wird. Wir danken den Direktoren der EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES, Brüssel, Herrn Dr. R. H. GILLETTE und Herrn Dr. C. E. SUNDERLIN, für die großzügige Förderung dieser Arbeit und Herrn Dr. J. DALE für seine wertvollen Hinweise bei der Diskussion der IR-Spektren. Die magnetischen Messungen wurden freundlicherweise von Herrn Dipl.-Physiker C. HERINCKX ausgeführt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Mitbearbeitet von J. NIELSEN, A. GÉRONDAL und R. VANNIEUWENHOVEN)*)

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heiζtischmikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

1. *Umsetzung von Eisencarbonylen mit Acetylen unter Druck*: Alle Versuche wurden in heizbaren Autoklaven mit magnetischer Röhreinrichtung (Vol. 0.5 bzw. 1 l, max. Betriebsdruck 300 at) ausgeführt. Acetylen konnte bis 16 atü direkt aus Stahlflaschen entnommen werden²⁴⁾, bei höheren Drucken (16–24 atü Kaltdruck) fand ein einstufiger Kompressor Verwendung.

Nach Beschicken der Autoklaven mit Eisencarbonyl und Lösungsmittel wurde gründlich mit Stickstoff gespült und dann langsam Acetylen, sowie bei Versuchen oberhalb von 40–50° noch 20–40 atü Stickstoff aufgepreßt. Die Reaktionstemperatur konnte mittels eines Thermoelementes auf $\pm 5^\circ$ konstant gehalten werden. Im allgemeinen war es nicht erforderlich, während der Reaktion noch Acetylen nachzupressen. Auf die beim Arbeiten mit komprimiertem Acetylen zu beachtenden Sicherheitsmaßnahmen²⁵⁾ wird verwiesen.

*) Die Analysen wurden von D. GRAF, F. GOES und R. HOUQUET ausgeführt.

²³⁾ W. STERNBERG, R. A. FRIEDEL, R. MARKBY und I. WENDER, J. Amer. chem. Soc. 78, 3621 [1956].

²⁴⁾ Versuche mit über P_2O_5 getrocknetem Acetylen ergaben die gleichen Ergebnisse.

²⁵⁾ Vgl. W. REPPE, Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen, Verlag Chemie Weinheim 1952.

Die einzelnen Ansätze betragen 10–20 g Eisencarbonyl in 0.5-*l*-Autoklaven bzw. 20–30 g in 1-*l*-Autoklaven und 150–250 ccm Petroläther oder Benzol. Die Reaktionszeit war durchschnittlich 16 Stdn.; bei kürzerer Dauer sowie Versuchen bis 75 Stdn. resultierten praktisch die gleichen Ausbeuten. Da die erhaltenen Reaktionsprodukte luftempfindlich sind, hatte ihre Aufarbeitung möglichst rasch und unter Stickstoffschutz zu erfolgen.

a) *Reaktionen mit Eisenpentacarbonyl*: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Acetylen (10–20 atü und 20–30 atü N_2 Anfangsdruck) reagierten bei 60–70° nur sehr unvollständig und ergaben neben etwa 2 Gew.-% schwerlöslicher, dunkelbrauner Komplexverbindungen (XIII) nur sehr wenig der löslichen Verbindungen:

(C_2H_2)₂ $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (IV), $\text{C}_7\text{H}_6\text{OFe}(\text{CO})_3$ (III), $\text{C}_5\text{H}_4\text{OFe}(\text{CO})_3$ (I) sowie des Hydrochinon-Adduktes von I⁶⁾ und Tropon, die chromatographisch an saurem oder neutralem Al_2O_3 („WOELM“) getrennt und nach Eindampfen i. Vak. isoliert bzw. IR-spektroskopisch nachgewiesen wurden. Bei höheren Reaktionstemperaturen (70–100°) stieg lediglich die Ausbeute an XIII auf etwa 20 Gew.-% an. Umsetzungen bei 100–120°²⁶⁾ ergaben XIII sogar in Mengen bis zu 129 Gew.-% (bezogen auf $\text{Fe}(\text{CO})_5$); der geringe Anteil an löslichen Komplexverbindungen konnte hier nicht mehr isoliert werden, da die Reaktionslösung ölige Nebenprodukte enthielt, welche die chromatographische Aufarbeitung stark störten.

b) *Reaktionen mit Diisen-enneacarbonyl*: In unpolaren Lösungsmitteln, speziell Petroläther, suspendiertes $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ reagierte mit Acetylen unter Druck bereits ab etwa 20° und ergab $\text{Fe}(\text{CO})_5$, III sowie Spuren an IV und (C_2H_2)₅ $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (VII). Daneben entstanden stets schwerlösliche Komplexverbindungen (XIV) in Anteilen von 40–60 Gew.-% des eingesetzten $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$; sie wurden unter N_2 abfiltriert, gründlich mit Benzol gewaschen und waren im trockenen Zustand pyrophor.

Eine Versuchsreihe mit 14–16 atü Acetylen-Anfangsdruck und verschiedenen Reaktionstemperaturen (0–90°) ergab maximale Ausbeuten (22 Gew.-%) des Hauptproduktes III bei ca. 20–25°; unter diesen Reaktionsbedingungen war alles $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ umgesetzt, und die Mengen an XIV betragen nur 40 Gew.-%. Die Ausbeute an III konnte durch Erhöhung des Acetylendruckes noch etwas gesteigert werden: Bei 20–25° und 24 atü Acetylen bildeten sich 28 Gew.-% III. Von Versuchen mit noch höheren Acetylen-Anfangsdrücken wurde aus Sicherheitsgründen abgesehen.

Die Abtrennung der löslichen Komplexverbindungen (III, IV und VII) erfolgte durch Chromatographie der filtrierten Reaktionslösung an saurem oder neutralem Al_2O_3 . Mit Petroläther eluierte $\text{Fe}(\text{CO})_5$, mit Benzol ein Gemisch von IV und VII und mit Äthylacetat III. Nach Abziehen der Lösungsmittel i. Vak. kristallisierte III sofort aus; das Gemisch von IV und VII ergab sehr wenig gelbes Öl. Zur Isolierung von VII wurden die Benzolfractionen mehrerer Versuche vereinigt, IV sowie ölige Verunreinigungen durch Sublimation (60°/10⁻² Torr) entfernt und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert, wobei VII in mg-Mengen erhalten wurde.

c) *Reaktionen mit Triisen-dodecacarbonyl*: $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ergab mit Acetylen unter Druck in Petroläther neben schwerlöslichen, dunkelbraunen Komplexverbindungen (XV) (50–70 Gew.-%) eine orangebraune Lösung, die $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und die folgenden löslichen Organo-eisencarbonyle enthielt (geordnet nach abnehmenden Ausbeuten): IV, (C_2H_2)₃ $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (V), (C_2H_2)₃ $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (VI), III, VII, (C_2H_2)₅ $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (IX), $\text{C}_2\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_6$ (XI), (C_2H_2)₃ $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ (X) und (C_2H_2)₃ $\text{Fe}_3(\text{CO})_8$ (VIII). Ihre Gesamtmenge betrug bis zu 22 Gew.-%, bezogen auf $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

²⁶⁾ Bei einem Versuch (20 atü C_2H_2 - und 30 atü N_2 -Anfangsdruck, 120°) trat Acetylenzerfall ein.

Allgemein ließ sich feststellen, daß die günstigsten Ausbeuten dann erzielt wurden, wenn die Reaktionstemperatur gerade zur Umsetzung des $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ausreichte. Bei einem C_2H_2 -Anfangsdruck von 14–22 atü lag diese Temperatur bei 45–50°; bei höheren Temperaturen nahmen die Ausbeuten wieder ab. Für die Darstellung von V erwies sich ein höherer Acetylen-Druck (22 atü) als günstiger, wobei der Anteil an V bis 9 Gew.-% anstieg; VI erhielt man dagegen besser mit 14–16 atü C_2H_2 (9 Gew.-%). Die Ausbeute an IV zeigte sich weniger vom Acetylen-Druck abhängig²⁷⁾ und betrug i. a. ca. 6 Gew.-%. Eine Steigerung der Ausbeute an IV (bis 12 Gew.-%) auf Kosten von V wurde durch Zusatz von Kohlenoxyd (20 atü CO, 10 atü C_2H_2) erreicht; da $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ durch CO stabilisiert wird, war hier eine höhere Reaktionstemperatur (etwa 65°) erforderlich²⁸⁾. VIII trat bei niedrigen Temperaturen auf, wobei nach der Umsetzung noch wenig $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ vorlag; die Farbe der Reaktionslösung war dann olivbraun.

Bei der chromatographischen Aufarbeitung der Reaktionslösung an neutralem oder saurem Al_2O_3 waren wegen der zahlreichen Produkte größere Säulen erforderlich (Säulendurchm. 3 cm, Säulenlänge 120 cm für Ansätze von 30 g $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$). Die Verbindungen eluierten wie folgt: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und V mit Petroläther; IV mit Petroläther + 1 bis 2 Tln. Benzol; VI, VIII und VII mit Benzol; IX und III mit Äther/Äthylacetat; dunkelbraune Zers.-Produkte und evtl. XI mit Methanol. Nach Abziehen der Lösungsmittel i. Vak. kristallisierten die einzelnen Fraktionen meist erst beim Aufbewahren im Kühlschrank (N_2) und nach Zugabe von wenig Petroläther oder Methanol. Eine scharfe Trennung von V und IV gelang i. a. nur durch wiederholte Chromatographie. Bei den nur in sehr kleinen Mengen bzw. in Spuren gebildeten Verbindungen VII, VIII, IX und X war es erforderlich, die aus mehreren Ansätzen erhaltenen Fraktionen gemeinsam erneut zu chromatographieren bzw. durch fraktionierte Kristallisation aufzuarbeiten, wobei diese Komplexverbindungen in mg-Mengen anfielen. XII wurde bei der Extraktion der schwerlöslichen Komplexverbindungen XV mit Äther in kleinen Mengen erhalten.

2. Darstellung von III aus Tropon und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bzw. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$: 1.0 g Tropon²⁹⁾ (10 mMol) und 3.64 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (10 mMol) wurden in 20 ccm absol. Benzol im Bombenrohr 6 Stdn. auf 60° erhitzt. Bei der Chromatographie der filtrierten, rotbraunen Reaktionslösung an Al_2O_3 eluierte mit Äthylacetat/Äther orangefarbenes III⁴⁾; Ausb. nach Umkristallisation aus Benzol/Petroläther 0.34 g (14% d. Th.).

Ein entsprechender Versuch mit 0.44 g Tropon²⁹⁾ (4.2 mMol) und 1.2 g $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (2.4 mMol) in Petroläther bei 90° (3 Stdn.) ergab 0.05 g III (5% d. Th.).

3. Lösliche Komplexverbindungen

a) $(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (IV) wurde aus einer sehr konzentrierten Benzollösung unter Zusatz von Methanol oder Petroläther umkristallisiert. Analysenwerte⁴⁾, IR- und NMR-Spektren⁷⁾ siehe l. c.; IV sublimiert ab 40° bei 10^{-2} Torr.

Umsetzung von IV mit Kohlenoxyd: 1.86 g IV wurden in einem 50-ccm-Rotierautoklaven mit 160 atü CO 5 Stdn. auf 220° erhitzt. Nach Abpumpen des gebildeten $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (0.69 g, entspr. 63% d. Th.) hinterblieben 0.8 g (65% d. Th.) Cyclopentadienon-eisentricarbonyl (I)^{6,7)}, das von wenig nichtumgesetztem IV durch Waschen mit Petroläther befreit wurde.

27) IV entstand in kleinen Mengen auch aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit Acetylen unter Normaldruck bei 80–90°.

28) Mit 90 atü CO und 10 atü C_2H_2 erhöhte sich die zur Umsetzung erforderliche Temperatur weiter bis 80°; die Ausbeuten an den löslichen Komplexverbindungen gingen dabei stark zurück. XI, das bei obigen Versuchen nicht auftrat, wurde in 0.2 Gew.-% isoliert.

29) Dargestellt aus 2.4.7-Tribrom-cycloheptanon; vgl. D. L. PEARSON, Dissertat. Univ. Washington 1955.

Umsetzung von IV mit Triphenylphosphin: 1.70 g IV (5.1 mMol), 3.36 g $P(C_6H_5)_3$ (12.8 mMol) und 5 ccm Petroläther ergaben nach 12stdg. Erhitzen auf 120° im Bombenrohr einen gelben Niederschlag von $Fe(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$ ³⁰⁾. Das Filtrat wurde an Al_2O_3 chromatographiert. Nach restlichem IV, $P(C_6H_5)_3$ und $Fe(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$ eluierte mit Benzol eine orangefarbene Fraktion, aus der beim Eindampfen 1.05 g (37% d. Th.) $(C_2H_5)_2Fe_2(CO)_5P(C_6H_5)_3$ (IVa) kristallisierten. Aus Äther/Methanol wurden orange Kristalle vom Schmp. 173–175° (Zers.) erhalten, die sich gut in Benzol, mäßig in Äther und wenig in Methanol oder Petroläther lösten.

$C_{27}H_{19}Fe_2O_5P$ (566.1) Ber. C 57.28 H 3.39 Fe 19.74
Gef. C 57.78 H 3.51 Fe 18.75 Mol.-Gew. 475

IR-Spektrum (in KBr): $C\equiv O$: 2037, 1980 und 1931/cm.

Umsetzung von $(C_6H_5 \cdot C_2 \cdot C_6H_5)_2Fe_2(CO)_6$ mit Triphenylphosphin: Man erhitzte 1.92 g $(C_6H_5 \cdot C_2 \cdot C_6H_5)_2Fe_2(CO)_6$ ³⁾ und 2 g $P(C_6H_5)_3$ in 50 ccm Toluol 20 Stdn. unter Rückfluß und chromatographierte das Reaktionsprodukt an Al_2O_3 . Nach dem nichtumgesetzten Ausgangskomplex eluierte mit Benzol die rote Verbindung $(C_6H_5 \cdot C_2 \cdot C_6H_5)_2Fe_2(CO)_5P(C_6H_5)_3$ (Ausb. 2.1 g; 80% d. Th.), die aus Benzol/Petroläther in roten Nadeln und Prismen vom Schmp. 180–182° (Zers.) kristallisierte.

$C_{51}H_{35}Fe_2O_5P$ (870.5) Ber. C 70.36 H 4.06 Fe 12.83 P 3.56
Gef. C 70.81 H 3.91 Fe 12.67 P 3.28

IR-Spektrum (in KBr): $C\equiv O$: 2033, 2000, 1969, 1957 und 1894/cm.

Umsetzung von $(C_6H_5 \cdot C_2 \cdot C_6H_5)_2Fe_2(CO)_5P(C_6H_5)_3$ mit Brom: Eine Lösung von 1 g $(C_6H_5 \cdot C_2 \cdot C_6H_5)_2Fe_2(CO)_5P(C_6H_5)_3$ in CCl_4 reagierte mit Brom (0.27 g) in CCl_4 unter Abscheidung eines gelben Öls. Der Überschuß an Brom wurde mit $NaHSO_3$ entfernt und die getrocknete, organische Phase an Al_2O_3 chromatographiert. Mit Aceton eluierten 0.11 g gelbes *Tetraphenyl-cyclopentadienon-eisendicarbonyl-triphenylphosphin*³¹⁾.

b) $(C_2H_5)_3Fe_2(CO)_6$ ⁴⁾ (V) wurde bei der chromatographischen Abtrennung mit Petroläther eluiert. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Solventien sehr gut löslich und wurde aus einer sehr konzentrierten Benzol-Lösung nach Zugabe von Methanol oder Petroläther und längerem Aufbewahren bei 4° als orangefarbene Prismen (Schmp. 62–63°) erhalten; sie sublimierten bei 30–40°/10⁻² Torr. Analysenwerte siehe l. c.⁴⁾

IR-Spektrum (in KBr): $C\equiv O$: 2092, 2045 und ca. 2000/cm.

Thermische Zersetzung von V: 1.0 g V wurde unter N_2 in einem Bombenrohr 13 Stdn. auf 110° erhitzt. Nach Abpumpen von $Fe(CO)_5$ (0.25 g) hinterblieb ein Rückstand, der nach Extraktion mit Benzol und Petroläther 0.29 g unlöslicher Zersetzungsprodukte ergab. Aus der Lösung ließen sich durch fraktionierte Kristallisation und Chromatographie an Silicagel 0.034 g (3%) VI und 0.25 g (45% d. Th.) *Bis-[methylen-cyclopentadienyl]-dieisen-tetracarbonyl* (Va) isolieren.

Bei der Zersetzung von V (1 g) durch 24stdg. Erhitzen mit 50 atü CO auf 110° entstand neben $Fe(CO)_5$ ausschließlich Va; Ausb. nach Umkristallisation 0.47 g (89% d. Th.).

$(C_5H_4CH_2)_2Fe_2(CO)_4$ (Va) kristallisierte aus heißem Benzol in rotvioletten Nadeln, die sich bei ca. 200–240° zersetzten und sich in den gebräuchlichen Solventien nur wenig lösten.

$C_{16}H_{12}Fe_2O_4$ (380.0) Ber. C 50.57 H 3.18 O 16.84
Gef. C 50.94 H 3.11 O 17.13 Mol.-Gew. 366

IR-Spektrum (in KBr): $C\equiv O$: 1976, 1961 und 1919/cm; Brücken-CO: 1770/cm.

³⁰⁾ W. REPPE und W. J. SCHWECKENDIEK, Liebigs Ann. Chem. 560, 104 [1948].

³¹⁾ E. WEISS und W. HÜBEL, J. inorg. nucl. Chem. 11, 42 [1959].

Umsetzung von Va mit Salzsäure in Gegenwart von Luftsauerstoff: Eine Lösung von 0.65 g Va in 20 ccm Chloroform wurde mit 50 ccm Äthanol und 1.5 ccm 10*n* HCl versetzt und während 2 Stdn. Luft durchgeleitet. Beim Einengen des roten Reaktionsgemisches i. Vak. kristallisierten 0.55 g (72% d. Th.) leuchtend rote Blättchen des *Eisendicarbonylchlorids* Vb aus; Zers. 125–135°.

(C₅H₄CH₂)₂[Fe(CO)₂Cl]₂ (Vb) ließ sich aus Methylenechlorid/Benzol umkristallisieren; für eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol war die Löslichkeit zu gering.

C₁₆H₁₂Fe₂Cl₂O₄ (450.9) Ber. C 42.62 H 2.69 Fe 24.77 Cl 15.72 O 14.19
Gef. C 42.71 H 2.78 Fe 24.86 Cl 15.51 O 14.54

IR-Spektrum (in KBr): C≡O: 2049 und 1988/cm.

c) (C₂H₂)₃Fe₂(CO)₆⁴ (VI) wurde von Al₂O₃ mit Benzol eluiert und kristallisierte beim Einengen sofort aus. Die Verbindung löste sich mäßig in Benzol, weniger in Äther, Alkoholen oder Petroläther und sublimierte bei ca. 60°/10⁻² Torr.

Thermische Zersetzung von VI unter CO-Druck: Einstdg. Erhitzen von 6.0 g VI mit 125 ccm Petroläther und 150 at CO im 0.5-l-Rührautoklaven auf 150° ergab eine rotviolette Lösung, die beim Abkühlen 0.12 g einer gelben Komplexverbindung ausschied. Das Filtrat wurde an Silicagel chromatographiert; mit Petroläther eluierte Fe(CO)₅, mit Petroläther/Benzol weitere 0.4 g der obigen gelben Verbindung und mit Benzol/Äther 1.8 g Bis-[methyl-cyclopentadienyl]-dieisen-tetracarbonyl^{13b} (VIa) vom Schmp. 105–106°.

Der gelbe Komplex wurde aus Methylenechlorid/Petroläther umkristallisiert; er löste sich wenig in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und zersetzte sich bei 200–215°. Nach dem IR-Spektrum scheint eine Komplexverbindung mit Eisentricarbonyl-Gruppen vorzuliegen.

C₉H₆FeO₃ (218.0) Ber. C 49.58 H 2.77 O 22.02 Gef. C 49.53 H 2.79 O 22.50

IR-Spektrum (in KBr): C≡O: 2032, 1972 und 1949/cm.

Reaktion von VI mit Triphenylphosphin: Eine Lösung von 2.86 g VI und 5.24 g P(C₆H₅)₃ (Molverh. 1 : 2.5) in 25 ccm Benzol wurde im Bombenrohr 5 Stdn. auf 120–130° erhitzt. Die von 0.82 g Fe(CO)₃[P(C₆H₅)₃]₂ abfiltrierte Reaktionslösung ergab durch wiederholte Chromatographie an Al₂O₃: 1.18 g Fe(CO)₄P(C₆H₅)₃³⁰, weitere 2.53 g Fe(CO)₃[P(C₆H₅)₃]₂³⁰ (insges. 32% d. Th.), 0.1 g (2%) der roten Komplexverbindung C₆H₆Fe₂(CO)₅P(C₆H₅)₃ (VIb) und 0.37 g (12%) Bis-[methyl-cyclopentadienyl]-dieisen-tetracarbonyl^{13b} (VIa). Bei Umsetzungen im offenen System entstand VIb in höheren Ausbeuten.

C₆H₆Fe₂(CO)₅P(C₆H₅)₃ (VIb) wurde bei der Chromatographie an Al₂O₃ mit Benzol eluiert und kristallisierte aus Benzol/Petroläther in dunkelroten Prismen, die sich ab 175° dunkel färbten und bei 190° zersetzten.

C₂₉H₂₁Fe₂O₅P (592.2) Ber. C 58.81 H 3.58 Gef. C 58.94 H 3.67

IR-Spektrum (in KBr): C≡O: 2037, 1969 (Schulter), 1953 und 1908/cm.

Umsetzung von VIa mit Salzsäure in Gegenwart von Luftsauerstoff: 0.8 g VIa wurden in 50 ccm Äthanol, 10 ccm Chloroform und 1.5 ccm konz. Salzsäure gelöst, 3 Stdn. Luft durch die Lösung gesaugt und im Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde mit 60 ccm Wasser ausgezogen und das rote Filtrat mit Chloroform extrahiert. Nach Zugabe von Petroläther kristallisierten aus der Chloroform-Lösung 0.1 g Methyl-cyclopentadienyl-eisendicarbonylchlorid; die konz. Mutterlauge ergab weitere 0.09 g. Rote Nadeln vom Schmp. 59–60° (aus Chloroform/Petroläther).

C₈H₇FeClO₂ (226.5) Ber. C 42.43 H 3.12 Fe 24.67 Cl 15.66 O 14.13
Gef. C 43.07 H 3.45 Fe 24.97 Cl 14.91 O 14.32

IR-Spektrum (in KBr): C≡O: 2041 und 1980/cm.

d) $(C_2H_2)_5Fe_2(CO)_6$ (VII) kristallisierte aus Petroläther in gelben Nadeln, die unter dem Mikroskop ab 170° z. T. sublimierten und bei $195-197^\circ$ schmolzen.

$C_{16}H_{10}Fe_2O_6$ (410.0) Ber. C 46.87 H 2.46 O 23.41 Gef. C 46.57 H 2.51 O 23.65
IR-Spektrum (in KBr): $C\equiv O$: 2049 (Schulter), 2037, 1976 und 1960/cm.

e) $(C_2H_2)_3Fe_3(CO)_8$ (?) (VIII) wurde nur in sehr kleinen Mengen isoliert und aus Petroläther in schwarzen, würfelförmigen Kristallen erhalten, die sich bei ca. 85° unter Abscheidung eines dunklen Öls zersetzten.

$C_{14}H_6Fe_3O_8$ (469.8) Ber. C 35.79 H 1.29 O 27.24 Gef. C 36.27 H 1.33 O 27.25
IR-Spektrum (in KBr): $C\equiv O$: 2070, 2024, 2008, 1984/cm und Schulter bei 1949/cm.

f) $(C_2H_2)_5Fe_3(CO)_{10}$ (IX) kristallisierte aus Benzol/Petroläther in orangegelben Prismen, die unter dem Mikroskop ab 140° z. T. sublimierten und bei $152-153^\circ$ schmolzen. Mäßig löslich in Benzol oder Äther, sehr wenig in Petroläther oder Tetrachlorkohlenstoff.

$C_{20}H_{10}Fe_3O_{10}$ (577.8) Ber. C 41.57 H 1.74 O 27.69
Gef. C 41.79 H 1.74 O 27.87 Mol.-Gew. 579
IR-Spektrum (in KBr): $C\equiv O$: 2058, 2028, 1996, 1972 und 1942/cm; $C=O$: 1681/cm.

g) $(C_2H_2)_3Fe_2(CO)_7$ (X) kristallisierte aus Benzol/Petroläther in dunkelroten Prismen oder rautenförmigen Blättchen, die sich ohne zu schmelzen bei $105-106^\circ$ zersetzten.

$C_{13}H_6Fe_2O_7$ (385.9) Ber. C 40.46 H 1.57 O 29.02 Gef. C 40.40 H 1.60 O 28.97
IR-Spektrum (in KBr): $C\equiv O$: 2070, 2020 (Schulter), 1992 und 1972/cm; $C=O$: 1650/cm.

h) $(C_2H_2)_4Fe(CO)_3$ (XII) wurde mit Äthylacetat von Al_2O_3 eluiert und aus Benzol/Petroläther in ockerbraunen Kristallen erhalten, die i. Vak. sublimierten.

$C_{11}H_8FeO_3$ (244.0) Ber. C 54.14 H 3.30 O 19.67 Gef. C 54.09 H 3.20 O 19.76
IR-Spektrum (in KBr): $C\equiv O$: 2020 und 1961/cm; $C=O$: 1629/cm.

4. Schwerlösliche Komplexverbindungen

a) Die aus Eisenpentacarbonyl und Acetylen unter Druck erhaltenen Produkte (XIII) waren in den gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, sehr wenig löslich in Aceton oder Tetrahydrofuran. Analyse eines bei 120° (20 atü C_2H_2 ; 30 atü N_2) erhaltenen dunkelbraunen Produktes:

„ $C_{14}H_{10}FeO_4$ “ (298.0)_n Ber. C 56.40 H 3.38 Fe 18.74 O 21.47
Gef. C 55.9 H 3.8 Fe 18.6 O 21.6

Umsetzung von XIII mit Benzoylchlorid: Die Suspension von 5 g XIII (dargestellt bei $60-100^\circ$) in 25 ccm Aceton und 4 ccm Pyridin wurde unter Rühren mit 5 ccm Benzoylchlorid versetzt. Unter Gasentwicklung entstand eine dunkelbraune Lösung, die nach Zugabe von 50 ccm Benzol auf 55° erwärmt wurde. Beim Abkühlen kristallisierten 2.07 g Pyridin-eisen(II)-chlorid³²⁾ in gelben Nadeln aus. Überschüss. Pyridin und Reste an $FeCl_2$ wurden durch Ausschütteln mit 6N H_2SO_4 unter N_2 entfernt. Die getrocknete organische Schicht ergab durch fraktionierte Kristallisation: 2.0 g Hydrochinon-dibenzoat (Schmp. $203-205^\circ$) und 0.3 g Benzoyloxy-cyclopentadienyl-eisendicarbonylchlorid.

Aus der Ausbeute an Hydrochinon-dibenzoat kann geschlossen werden, daß XIII mindestens 14 Gew.-% „Benzochinon“ in gebundener Form enthält. Der Anteil an „Cyclopentadienon“ ist sicherlich größer als sich aus der Menge der isolierten Benzoylverbindungen ergibt, da Schwefelsäure die Komplexverbindungen teilweise zersetzt.

³²⁾ Die Verbindung dürfte mit dem von R. WEINLAND et al. (Arch. Pharmaz. 265, 374 [1927]) beschriebenen $FeCl_2 \cdot 4$ Pyr. identisch sein und gab beim Trocknen leicht Pyridin ab.

Benzoyloxy-cyclopentadienyl-eisendicarbonylchlorid entstand auch durch Addition von Benzoylchlorid an Cyclopentadienon-eisendicarbonyl (II)⁸⁾. Es kristallisierte aus Benzol/Petroläther in luftstabilen, dunkelroten Nadeln, die sich bei ca. 120° unter Gasentwicklung zersetzten und sich in Methylenchlorid gut, in Tetrachlorkohlenstoff, Äther oder Petroläther wenig lösten. Die Lösungen waren luftempfindlich.

$C_{14}H_9FeClO_4$ (332.5) Ber. C 50.56 H 2.73 O 19.25 Gef. C 50.18 H 2.73 O 18.30
IR-Spektrum (in KBr): $C\equiv O$: 2049 und 1996/cm; $C=O$: 1748/cm.

Umsetzung von XIII mit Kohlenoxyd unter Druck: 15 g einer bei 120° hergestellten Verbindung XIII und 100 ccm Benzol wurden in einem 0.5-l-Rührautoklaven mit 115 at Kohlenoxyd 8 Stdn. auf 165° erhitzt. Beim Einengen i. Vak. der von unlöslichen Carbonylkomplexen (55 Gew.-%) abfiltrierten Lösung kristallisierten 3.3 g (22 Gew.-%) *Cyclopentadienon-eisentricarbonyl*^{6,7)} (I) aus; das Destillat enthielt $Fe(CO)_5$.

b) Das aus *Diessen-enneacarbonyl* und *Acetylen* unter Druck erhaltene Produkt (XIV), ein dunkelbraunes Pulver, war unlöslich in Benzol oder Petroläther, sehr wenig löslich in Aceton oder Alkoholen. Mit Eisessig oder Essigsäure zersetzte es sich teilweise unter Gasentwicklung. XIV löste sich jedoch gut in Pyridin oder Pyrrolidin mit nur geringer Gasentwicklung, konnte jedoch nicht daraus umkristallisiert werden. *Analyse*: Als Mittelwerte dreier verschiedener Produkte wurde gef.: C 44.8 H 2.9 Fe 24.7 O 27.9.

Umsetzung von XIV mit Kohlenoxyd unter Druck: 16.5 g XIV und 60 ccm Benzol wurden im Autoklaven bei 160 at CO -Druck 5 Stdn. auf 200° erhitzt. Die von 8 g (48 Gew.-%) in Pyridin unlöslichen Carbonylkomplexen (Gef.: C 43.3 H 3.9 O 31.6) abfiltrierte Benzollösung enthielt $Fe(CO)_5$ und ergab bei der Chromatographie ölige Produkte sowie 2.8 g (17.5 Gew.-%) *Cyclopentadienon-eisentricarbonyl*^{6,7)} (I).

Ein entsprechender Versuch (18 g XIV, 100 at CO , 130°) mit *Methanol* (150 ccm) als Lösungsmittel ergab: 3.2 g (18 Gew.-%) unlösliche Carbonylkomplexe, $Fe(CO)_5$ und 4.69 g (26 Gew.-%) (*Cyclopentadienon-eisentricarbonyl*)₂·*Hydrochinon*^{6,8)}.

Umsetzung von XIV mit Chlorwasserstoff: In eine Suspension von 14.1 g XIV in 140 ccm absol. Benzol wurde unter Rühren getrockneter *Chlorwasserstoff* eingeleitet. Es entstand eine dunkelbraune, harzartige Masse, die 0.8 g $FeCl_2$ enthielt; sie wurde mehrmals unter Rühren mit Benzol und Äther extrahiert. Aus den vereinigten, orangeroten Lösungen kristallisierten beim Einengen 1.0 g (7 Gew.-%) *Hydroxy-cyclopentadienyl-eisendicarbonylchlorid* und 1.7 g (12 Gew.-%) *Hydrochinon*.

Hydroxy-cyclopentadienyl-eisendicarbonylchlorid konnte auch durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Cyclopentadienon-eisendicarbonyl (II) dargestellt werden⁸⁾. Es kristallisierte aus Acetonitril/ CCl_4 in roten Prismen, die sich bei 120–130° ohne zu schmelzen zersetzen. Sie lösten sich gut in Alkoholen, mäßig in Wasser und Acetonitril und waren in CCl_4 , $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 wenig löslich. In wäbr. Lösung trat langsame Zersetzung unter Gasentwicklung ein; mit $AgNO_3$ fiel $AgCl$ erst nach einiger Zeit aus.

$C_7H_5FeClO_3$ (228.4) Ber. C 36.80 H 2.21 Fe 24.45 O 21.01
Gef. C 36.79 H 2.29 Fe 24.17 O 20.76

IR-Spektrum (in KBr): OH: 3067/cm; $C\equiv O$: 2049 und 1992/cm; $C=O$: 1538/cm⁸⁾.

Umsetzung von XIV mit Benzoylchlorid: Eine Lösung von 19 g XIV in 35 ccm Pyridin wurde bei 5° unter Rühren langsam mit 20 ccm *Benzoylchlorid* versetzt, dann 50 ccm Benzol zugegeben und bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf 45° erwärmt. Beim Abkühlen kristalli-

sierten 20 g gelbes *Pyridin-eisen(II)-chlorid*³²⁾ aus. Restliches Pyridin ließ sich durch Ausschütteln mit 6*n* H₂SO₄ entfernen. Die getrocknete organische Schicht ergab durch fraktionierte Kristallisation: 3.6 g (19 Gew.-%) *Hydrochinon-dibenzoat*, 0.3 g *Bis-[benzoyloxy-cyclopentadienyl]-diseisen-tetracarboxyl* und 0.5 g *Benzoyloxy-cyclopentadienyl-eisendicarboxylchlorid*.

Bis-[benzoyloxy-cyclopentadienyl]-diseisen-tetracarboxyl kristallisierte aus Chloroform/Äther in rotvioletten Blättchen vom Schmp. 144–146° (Zers.). Gut löslich in Methylenchlorid oder Chloroform, mäßig in Aceton oder Benzol, wenig löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther.

C₂₈H₁₈Fe₂O₈ (594.1) Ber. C 56.59 H 3.05 Fe 18.80 O 21.55

Gef. C 57.05 H 3.13 Fe 19.10 O 21.57

IR-Spektrum (in KBr): C≡O: 2000, 1957 und 1919/cm (Schulter); Brücken-CO: 1757/cm.

Umsetzung von XIV mit Triphenylphosphin: 11.4 g XIV und 13.2 g P(C₆H₅)₃ wurden in 200 ccm Aceton 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es hinterblieben 6.55 g unlöslicher Komplexverbindungen, deren IR-Spektrum sich nur wenig von dem des Ausgangsproduktes unterschied. Beim Einengen des dunkelbraunen Filtrats kristallisierten 3.18 g (*Cyclopentadienoneisendicarboxyl-triphenylphosphin*)₂·*Hydrochinon* (Zers. ca. 170°). Die Mutterlauge wurde im Rotationsverdampfer zur Trockene gebracht, der Rückstand mit Benzol aufgenommen und an Al₂O₃ chromatographiert. Es eluierten: P(C₆H₅)₃, Fe(CO)₃[P(C₆H₅)₃]₂³⁰⁾ (mit Benzol) und weitere 2.40 g des *Hydrochinon-Adduktes* (mit Methanol), dessen Ausbeute damit 5.58 g (49 Gew.-%) betrug. — In Pyridin reagierte XIV mit P(C₆H₅)₃ bereits bei Raumtemperatur.

(*Cyclopentadienoneisendicarboxyl-triphenylphosphin*)₂·*Hydrochinon* konnte auch aus den Komponenten erhalten werden⁸⁾. Es kristallisierte aus Benzol/Äther in hellgelben Prismen, die bei ca. 120° opak wurden und sich bei ca. 170° zersetzen. Das Addukt löste sich gut in Alkoholen, wenig in Äther oder Benzol und war in Petroläther unlöslich.

C₅₆H₄₄Fe₂O₈P₂ (1018.6) Ber. C 66.03 H 4.36 Fe 10.95 P 6.10

Gef. C 66.24 H 4.35 Fe 10.82 P 5.98

IR-Spektrum (in KBr): C≡O: 2028 und 1972/cm; C=O: 1546/cm.

c) Aus *Trieisen-dodeccarboxyl* und *Acetylen* unter Druck wurde XV als dunkelbraunes, oxydationsempfindliches Pulver erhalten, das sich gut in Aceton, Tetrahydrofuran, Pyridin oder CH₃ONa/Methanol löste, jedoch durch Umkristallisation nicht gereinigt werden konnte. Zwei bei 50° (22 atü C₂H₂) dargestellte Produkte ergaben als Mittelwerte: C 42.9 H 2.5 Fe 27.3 O 27.4.

5. Die *Dipolmomente* wurden nach der früher³³⁾ beschriebenen Methode in Benzol bei 25.0° bestimmt. In Tab. 2 sind die für die verschiedenen Konzentrationen (Molenbruch x_2) beobachteten Änderungen der Dielektrizitätskonstante, Dichte und von n_D^2 gegenüber den Werten des reinen Lösungsmittels angegeben. Die Auswertung erfolgte wie früher nach G. HEDESTRAND³⁴⁾. Da der Anteil der Atompolarisation in diesen Verbindungen unsicher ist, wurden die Momente auch unter Annahme einer zusätzlichen Atompolarisation von 0.15 D_P³³⁾ berechnet. Diese Momente (μ_{15} %) sind als untere Grenzwerte zu betrachten und unterscheiden sich nur bei kleinen Momenten wesentlich von μ_D .

33) E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. 287, 223 [1956].

34) Z. physik. Chem., Abt. B 2, 428 [1929].

Tab. 2. Dipolmoment-Messungen

x_2	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta\rho_{12}$	$\Delta_D n_{12}^2$	
<i>(C₂H₂)₂Fe₂(CO)₆ (IV)</i>				
0.00560	0.0664	0.00937	0.0051	$P_{2\infty} = 243.1 \pm 8.3 \text{ cm}^3$
0.00741	0.0913	0.01268	0.0073	${}_D P_E = 74.8 \pm 1.6 \text{ cm}^3$
0.01009	0.1187	0.01680	0.0089	$\mu_D = 2.86 \pm 0.08 \text{ D}$
0.01188	0.1500	0.01975	0.0109	$\mu_{15\%} = 2.77 \pm 0.09 \text{ D}$
0.01337	0.1655	0.02214	0.0118	
<i>(C₂H₂)₃Fe₂(CO)₆ (V)</i>				
0.00400	0.0188	0.00650	—	$P_{2\infty} = 146.5 \pm 5.6 \text{ cm}^3$
0.00535	0.0283	0.00904	0.0064	${}_D P_E = 87.4 \pm 2.1 \text{ cm}^3$
0.00627	0.0310	0.01033	0.0074	$\mu_D = 1.70 \pm 0.11 \text{ D}$
0.00705	0.0365	0.01193	0.0082	$\mu_{15\%} = 1.50 \pm 0.13 \text{ D}$
0.00978	0.0496	0.01647	0.0119	
<i>(C₂H₂)₃Fe₂(CO)₆ (VI)</i>				
0.00540	0.0917	0.00967	0.0060	$P_{2\infty} = 320.3 \pm 5.0 \text{ cm}^3$
0.00694	0.1187	0.01242	—	${}_D P_E = 82.5 \pm 1.4 \text{ cm}^3$
0.00919	0.1575	0.01633	0.0098	$\mu_D = 3.41 \pm 0.05 \text{ D}$
				$\mu_{15\%} = 3.32 \pm 0.05 \text{ D}$
<i>(C₅H₅)₂Fe₂(CO)₄</i>				
0.00214	0.0318	0.00414		$P_{2\infty} = 282.8 \pm 7.7 \text{ cm}^3$
0.00264	—	0.00517		${}_D P_E = 86.1 \pm 5.0 \text{ cm}^3$ ³⁵⁾
0.00323	0.0480	0.00642		$\mu_D = 3.10 \pm 0.10 \text{ D}$
0.00328	0.0498	0.00635		$\mu_{15\%} = 3.00 \pm 0.12 \text{ D}$
0.00448	0.0693	—		
<i>(CH₃C₅H₄)₂Fe₂(CO)₄ (VIa)</i>				
0.00279	0.0420	0.00517		$P_{2\infty} = 291.7 \pm 7.1 \text{ cm}^3$
0.00302	0.0452	0.00571		${}_D P_E = 95.3 \pm 5.0 \text{ cm}^3$ ³⁵⁾
0.00363	0.0536	0.00681		$\mu_D = 3.10 \pm 0.10 \text{ D}$
				$\mu_{15\%} = 2.98 \pm 0.11 \text{ D}$

³⁵⁾ Die Molrefraktion ${}_D P_E$ wurde bei diesen stark gefärbten Verbindungen aus den Refraktionen der organischen Reste und den Werten $\text{Fe} = 15.0 \text{ cm}^3$ und $\text{CO} = 5.0 \text{ cm}^3$ berechnet.