

ERWIN WEISS, ROBERT MERÉNYI und WALTER HÜBEL

Über Organometall-Komplexe, X¹⁾

Zur Kenntnis von Cyclopentadienon-eisencarbonylen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der European Research Associates, Brüssel

(Eingegangen am 30. Oktober 1961)

Cyclopentadienon-eisentricarbonyl und Cyclopentadienon-eisendicarbonyl ergeben mit Halogenwasserstoffen Additionsverbindungen, deren Strukturen diskutiert werden. Auch Hydroxybenzole, insbesondere Hydrochinon, lagern sich an die polarisierte Ketogruppe des Cyclopentadienon-Liganden zu stabilen Addukten an. Ein früher als „ $\text{FeC}_{11}\text{H}_7\text{O}_5$ “ formulierter Komplex ist eine derartige Molekülverbindung von Cyclopentadienon-eisentricarbonyl mit Hydrochinon im Verhältnis 2 : 1.

Bei der Synthese von Acrylester aus Acetylen und wäßr. Alkohol in Gegenwart von Eisenpentacarbonyl beobachteten W. REPPE und H. VETTER²⁾ auch die Bildung von Hydrochinon und einer gelben Komplexverbindung, die sich nach neueren Untersuchungen³⁾ als Hydrochinon-Addukt des Cyclopentadienon-eisentricarbonyls erwies. Die hieraus schon früher²⁾ erhaltenen Verbindungen $\text{FeC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ und $\text{FeC}_7\text{H}_4\text{O}_3$ sind als *Cyclopentadienon-eisentricarbonyl* (I) bzw. *-eisendicarbonyl* (II) zu formulieren^{3,4)}. Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Komplexverbindungen substituierter Cyclopentadienone⁵⁾ war es von Interesse, die Eigenschaften und Reaktionen der Carbonylkomplexe des im freien Zustand unbekanntem Cyclopentadienons zu untersuchen.

Die Darstellung der Cyclopentadienon-eisencarbonyle erfolgt unter den eingangs erwähnten Reaktionsbedingungen²⁾. Das Reaktionsgemisch kann in einfacher Weise chromatographisch aufgearbeitet werden, wobei neben den Hauptprodukten I und Hydrochinon auch wenig II sowie Spuren von $(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ^{1,4)} und dunkelrotem $(\text{C}_2\text{H}_2)_3\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ¹⁾ isoliert werden. Zur Darstellung von I kann man auch von den aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Acetylen in guten Ausbeuten zugänglichen, schwerlöslichen Komplexverbindungen¹⁾ ausgehen; sie ergeben mit Kohlenoxyd unter Druck I in Ausbeuten von ca. 20 Gew.-%¹⁾.

A. CYCLOPENTADIENON-EISENTRICARBONYL (I)

Cyclopentadienon-eisentricarbonyl (I) bildet diamagnetische ($\chi_{\text{Mol}}^{293^\circ\text{K}} = -83 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}^6$), gelbe Kristalle vom Schmp. 114–116° (Zers.). Seine Struktur kann nach I

1) IX. Mitteil.: E. WEISS, W. HÜBEL und R. MERÉNYI, Chem. Ber. **95**, 1155 [1962], vorstehend.

2) Liebigs Ann. Chem. **582**, 133 [1953].

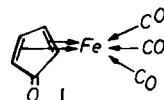
3) E. WEISS, R. G. MERÉNYI und W. HÜBEL, Chem. and Ind. **1960**, 407.

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

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

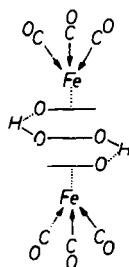
6) Für die magnetischen Messungen danken wir Herrn Dipl.-Physiker C. HERINCKX, E. R. A., Brüssel.

beschrieben werden. Die langwellige Valenzschwingung der Ketogruppe (1637/cm) sowie das große Dipolmoment ($\mu_D = 4.45 \pm 0.04$ D) der Verbindung weisen jedoch auf eine Polarisierung unter teilweiser Aufrichtung der CO-Doppelbindung hin, wie sie bereits früher bei substituierten Cyclopentadienon-eisentricarbonylen⁵⁾ festgestellt wurde. Zur vollständigen Beschreibung der Struktur hat man daher auch hier noch eine zusätzliche mesomere Grenzstruktur mit einer polarisierten Ketogruppe heranzuziehen⁵⁾.



Infolge dieses polaren Charakters bilden I und substituierte Cyclopentadienon-eisentricarbonyle keine Phenyl- oder 2,4-Dinitrophenylhydrazone. I löst sich in Wasser und ergibt mit *Halogenwasserstoffsäuren* die besonders gut löslichen *Addukte III–V* (s. Tabelle)⁷⁾. In diesen Verbindungen ist HX an die Ketogruppe angelagert, deren Polarität entsprechend $\text{XH} \cdots \text{<O=C>}$ weiter zunimmt, wodurch auch eine Elektronenverschiebung in den Kohlenoxyd-Liganden im Sinne von $\text{Fe}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$ erfolgt. Dementsprechend liegen in den Addukten die Valenzschwingungen der Ketogruppen bei niedrigeren und die der CO-Liganden bei höheren Frequenzen als in I. Diesen Effekt stellt man bei allen Additionsverbindungen des Cyclopentadienon-eisentricarbonyls fest (vgl. Tabelle, III–X).

Auch Hydroxybenzole ergeben mit Cyclopentadienon-eisentricarbonyl stabile Addukte. Mit Hydrochinon erhält man die Molekülverbindungen [*Cyclopentadienon-Fe(CO)₃]*₂·*Hydrochinon* (VI) und *Cyclopentadienon Fe(CO)₃·Hydrochinon* (VII), für die eine Molekülform nach Abbild. 1 angenommen wird. Die Bindung der Komponenten erfolgt über Wasserstoffbrücken⁸⁾; darüber hinaus sind, ähnlich wie bei Chinhydrone⁹⁾, noch zusätzliche Bindungskräfte zwischen den parallel gelagerten Ringen anzunehmen, wobei eine genügende Annäherung der Ringsysteme erforderlich ist. Aus diesem Grund konnten mit substituierten Ringen keine entsprechenden Addukte erhalten werden. Weder 2,5-Diphenyl-cyclopentadienon-eisentricarbonyl oder Tetraphenyl-cyclopentadienon-eisentricarbonyl mit Hydrochinon, noch I mit substituierten Hydrochinonen ergaben entsprechende Additionsverbindungen. Für eine Molekülgestalt nach Abbild. 1 spricht auch die Flüchtigkeit von VI und VII; nach Sublimationsversuchen erfolgt dabei kein Zerfall in die Komponenten. In Lösung scheint dagegen völlige Dissoziation einzutreten, wie aus den IR-Spektren in CS₂ und CCl₄ ersichtlich ist. Molekulargewichtsbestimmungen in Lösung ergeben daher stets zu



Abbild. 1

⁷⁾ Ähnlich verhalten sich γ -Pyrone: Sie zeigen nicht die normalen Ketonreaktionen, bilden jedoch mit Säuren Addukte. Die Ketogruppe von 2,6-Dimethyl-pyron-(4) z. B. absorbiert bei 1669/cm. Vgl. z. B. E. MÜLLER, „Neuere Anschauungen der org. Chemie“, S. 147, Springer-Verlag, Heidelberg 1957.

⁸⁾ In den IR-Spektren (KBr) findet man intensive Banden der OH-Valenzschwingung bei 3096/cm (VI) und 3205/cm (VII), die gegenüber Hydrochinon (3230/cm) geringfügig langwellig verschoben sind. Die Verbindungen III–V besitzen eine Bandengruppe im Bereich von 2860–2380/cm; eine OH-Valenzschwingung ließ sich hier nicht zuordnen.

⁹⁾ Vgl. S. C. WALLWORK, J. chem. Soc. [London] 1961, 494.

Cyclopentadienon-eisencarbonyl- und ihre Derivate

	Verbindung	Zers.- Temp. °C	Sublimationstemp. (°C) bei ca. 10 ⁻³ Torr	CO-Liganden (cm ⁻¹)	CO-Valenzschwingungen in KBr Ketogruppen (cm ⁻¹)
I	C ₅ H ₄ OFe(CO) ₃	114—116	50—60	2075 2016 2000	1637 (1667) ^d
II	C ₅ H ₄ OFe(CO) ₂	ca. 160	90—100 ^b	2020 ^e 1968 ^e	1548 ^e
III	(C ₅ H ₄ O · HCl)Fe(CO) ₃	140—145	50—60	2123 2083 2062	1527
IV	(C ₅ H ₄ O · HBr)Fe(CO) ₃	185—187	ca. 80	2119 2070 2053	1524
V	(C ₅ H ₄ O · HI)Fe(CO) ₃	163—165	70—80	2114 2066 2041	1524
VI	[C ₅ H ₄ OFe(CO) ₃] ₂ · HOC ₆ H ₄ OH	127—128	70—80	2088 2041 2016	1605
VII	C ₅ H ₄ OFe(CO) ₃ · HOC ₆ H ₄ OH	114—115	60—70	2092 2037 2024	1560
VIII	C ₅ H ₄ OFe(CO) ₃ · HOC ₆ H ₄ Br	75	70—80	2088 2024 2008	1565
IX	C ₅ H ₄ OFe(CO) ₃ · HOC ₆ H ₂ (NO ₂) ₃	172 ^a	70—80	2105 2062 2041	1572
X	[C ₅ H ₄ OFe(CO) ₃] ₃ (FeCl ₃) ₂	183—188	150—160 ^b	2110 2053 2037	1531—1515
XI	C ₅ H ₄ OHFe(CO) ₂ Cl	ca. 130	65—75	2049 1992	1538
XII	C ₅ H ₄ OHFe(CO) ₂ Br	125—130	65—75	2049 1984	1538
XIII	C ₅ H ₄ OCH ₃ Fe(CO) ₂ Cl	98—99 ^a	50—55	2045 1980	—
XIV	C ₅ H ₄ OCH ₃ Fe(CO) ₂ Cl	87—89	50—55	2053 2000	— 1789 ^e
XV	C ₅ H ₄ OCH ₃ Fe(CO) ₂ Cl	ca. 120	75—85	2049 1996	— 1748 ^f
XVI	C ₅ H ₄ OFe(CO) ₂ P(C ₆ H ₅) ₃	176—177	150—160 ^b	2021 ^e 1961 ^e	1631 ^e
XVII	[C ₅ H ₄ OFe(CO) ₂] ₂ · HOC ₆ H ₄ OH	140	65—75	2012 1957	1524
XVIII	[C ₅ H ₄ OFe(CO) ₂ P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ · HOC ₆ H ₄ OH	170	140—150 ^b	1928 1972	1546

a) Schmp. b) sublimiert mit großen Verlusten c) in Tetrachloräthylben d) in CCl₄ e) Acetylgruppe f) Benzoylgruppe

niedrige Werte^{2,4)}. Eine quantitative Trennung der Komponenten wird durch Chromatographie an Al_2O_3 erzielt.

In diesem Zusammenhang interessierte erneut der Mechanismus der Hydrochinonbildung aus C_2H_2 und CO unter den Bedingungen der Acrylestersynthese. Nachdem sich die hier auftretende Komplexverbindung „ $\text{FeC}_{11}\text{H}_7\text{O}_5$ “²⁾ als das Hydrochinon-Addukt VI erwies, scheidet sie als Zwischenstufe für die Hydrochinonbildung aus. Nach einem anderen Vorschlag¹⁰⁾ sollte Hydrochinon aus dem Komplex $(\text{HC}_2\text{OH})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ^{2,11)} durch Ersatz des im Ring gebundenen Eisens durch Acetylen entstehen. Bei der Einwirkung von Acetylen auf diese Verbindung bildet sich zwar Hydrochinon²⁾, doch führt eine entsprechende Umsetzung mit Dimethylacetylen nicht zum erwarteten 2.3-Dimethyl-hydrochinon, sondern ergibt ausschließlich Tetramethyl-hydrochinon; demnach ist auch dieser Reaktionsmechanismus auszuschließen. Sehr wahrscheinlich verläuft die Hydrochinonbildung über Chinon-eisencarbonyl¹²⁾. Das hieraus durch Zerfall freiwerdende Chinon wird unter den Reaktionsbedingungen zu Hydrochinon reduziert.

Ähnlich wie Hydrochinon ergeben auch *p*-Brom-phenol und Pikrinsäure mit Cyclopentadienon-eisentricarbonyl Molekülverbindungen im Verhältnis 1:1 (VIII, IX).

Substituierte Cyclopentadienon-eisentricarbonyle können an ihre polare Keto-gruppe Elektronenacceptoren wie FeCl_3 , AlCl_3 oder BF_3 anlagern. Von diesen hydrolyseempfindlichen Addukten ist die Verbindung (*Tetraphenyl-cyclopentadienon*· FeCl_3) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ¹³⁾ besonders stabil. Auch Cyclopentadienon-eisentricarbonyl (I) reagiert mit FeCl_3 unter Bildung einer Additionsverbindung, die jedoch die ungewöhnliche Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_4\text{OFe}(\text{CO})_3]_3(\text{FeCl}_3)_2$ (X) aufweist.

B. CYCLOPENTADIENON-EISENDICARBONYL (II)

Cyclopentadienon-eisendicarbonyl (II) entsteht aus I durch Oxydation mit molekularem Sauerstoff²⁾; bessere Ausbeuten (50%) erhält man mit peroxydhaltigem Äther als Oxydationsmittel. II bildet sich auch bei der thermischen Zersetzung von I (30%) und kann durch Erhitzen mit Kohlenoxyd unter Druck wieder in I übergeführt werden²⁾. Kryoskopische und ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen können wegen der geringen Löslichkeit von II nur in sehr verdünnten Lösungen ausgeführt werden und ergeben daher stark streuende Werte: 236²⁾ (in Phenol), 256²⁾ (in Dioxan), 196⁴⁾ (in Benzol), 355³⁾ (in Tetramethylsulfon). Alle Werte liegen jedoch höher als für die monomolekulare Verbindung berechnet wird (192). Nach vorläufigen röntgenographischen Untersuchungen von G. S. D. KING³⁾ ist II sehr wahrscheinlich dimer. Nimmt man für die monomere Einheit eine Struktur entsprechend der Eisentricarbonylverbindung I an, so erreicht das Eisenatom in II nur die effektive Elektronenzahl 34. Die Auffüllung der Elektronenschale zur Edalgaskonfiguration könnte dadurch erfolgen, daß zusätzlich noch ein Elektronenpaar des Sauerstoffs eines benachbarten Cyclopentadienon-Liganden am Eisen an-

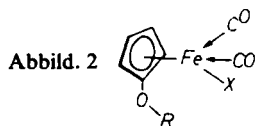
¹⁰⁾ R. CLARKSON, E. R. H. JONES, P. C. WAILES und M. C. WHITING, J. Amer. chem. Soc. **78**, 6206 [1956].

¹¹⁾ H. A. HOCK und O. S. MILLS, Acta crystallogr. [Copenhagen] **14**, 139 [1961].

¹²⁾ H. W. STERNBERG, R. MARKBY und I. WENDER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2970 [1959].

¹³⁾ Nach Untersuchungen von E. H. BRAYE und W. HÜBEL.

teilig wird, wodurch sich eine dimere Struktur ergibt. Mit dieser Annahme läßt sich auch die langwellige CO-Valenzschwingung der Ketogruppe erklären. Jedenfalls liegen in II keine ungepaarten Elektronen vor, da der Komplex eindeutig diamagnetisch ist ($\chi_{\text{Mol}}^{293^\circ\text{K}} = -18.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}^6$, berechnet für die dimere Verbindung).



	R	X
XI	H	Cl
XII	H	Br
XIII	CH ₃	Cl
XIV	COCH ₃	Cl
XV	COC ₆ H ₅	Cl

Mit Halogenwasserstoffen (HCl, HBr) ergibt II wasserlösliche Verbindungen, die am besten als *Hydroxycyclopentadienyl-eisendicarbonyl-halogenide* (XI¹⁴), XII) aufgefaßt werden. Ihre chemischen Eigenschaften und IR-Spektren lassen auf eine gelockerte OH-Bindung schließen. So reagiert eine wäbr. Lösung von XI deutlich sauer (pH \approx 4), und die OH-Valenzschwingung¹⁵) liegt außerordentlich langwellig (XI: 3067/cm, XII: 3165/cm, in KBr). Im Bereich von 1900–800/cm sind jedoch die Spektren von XI und XII denjenigen der Cyclopentadienon-eisentricarbonyl-Addukte III–V auffallend ähnlich. Insbesondere liegt die CO-Valenzschwingung des Fünfrings nur wenig langwelliger als in den Eisentricarbonyl-Addukten III–V und entspricht keiner echten CO-Einfachbindung, wie sie nach Abbild. 2 vorliegen sollte. Zur vollständigen Beschreibung sind demnach noch mesomere Strukturen mit Keto-gruppen in Betracht zu ziehen. Die Umsetzung von XI mit Dimethylsulfat, Acetylchlorid oder Benzoylchlorid führt zu *Methoxy-* (XIII), *Acetyloxy-* (XIV) bzw. *Benzoyloxy-cyclopentadienyl-eisendicarbonylchlorid* (XV), die sich nun eindeutig von der in Abbild. 2 angegebenen Struktur ableiten und dementsprechend im Gebiet von 1700 bis 1400/cm keine Absorptionsbande für eine CO-Valenzschwingung aufweisen. XV kann auch durch Addition von Benzoylchlorid an II dargestellt werden¹⁴).

Triphenylphosphin lagert sich an II unter Bildung von *Cyclopentadienon-eisendicarbonyl-triphenylphosphin* (XVI) an; diese Verbindung entsteht auch bei der Substitution eines CO-Liganden in Cyclopentadienon-eisentricarbonyl (I) durch Triphenylphosphin.

Cyclopentadienon-eisendicarbonyl (II) und Cyclopentadienon-eisendicarbonyl-triphenylphosphin (XVI) bilden mit Hydrochinon die Additionsverbindungen [*Cyclopentadienon Fe(CO)₂]₂·Hydrochinon (XVII) und [*Cyclopentadienon Fe(CO)₂ P(C₆H₅)₃]₂·Hydrochinon (XVIII), für die Strukturen entsprechend Abbild. 1 angenommen werden.**

Die Untersuchungen wurden im Rahmen eines Forschungsprogramms ausgeführt, das durch die UNION CARBIDE CORPORATION, New York, unterstützt wird. Den Direktoren der

¹⁴) XI entsteht auch bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die aus Fe₂(CO)₉ und Acetylen unter Druck gebildeten schwerlöslichen Komplexverbindungen¹⁾; die Umsetzung mit Benzoylchlorid führt in entsprechender Weise zu XV.

¹⁵) XI ergibt bei Behandlung mit D₂O die deuterierte Verbindung. Ihre OD-Valenzschwingung liegt erwartungsgemäß bei 2304/cm (KBr); in den Spektren lassen sich dagegen keine Banden feststellen, die einer OD- bzw. OH-Deformationsschwingung zugeordnet werden können.

EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES, Brüssel, Herrn Dr. R. H. GILLETTE und Herrn Dr. C. E. SUNDERLIN, danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

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

Alle Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen wurden mit einem Heitzschmikroskop bestimmt und sind unkorrigiert.

1. Umsetzung von Eisenpentacarbonyl in Alkohol/Wasser mit Acetylen unter Druck

In einer Reihe von Versuchen wurden die von REPPE und VETTER²⁾ angegebenen Reaktionsbedingungen variiert. Maximale Ausbeuten an den Komplexverbindungen I und II (insges. ca. 7 Gew.-% des eingesetzten $\text{Fe}(\text{CO})_5$) entstanden bei 75–80°. Dabei war es wesentlich, den Autoklaveneinhalt erst unter N_2 auf die Reaktionstemperatur zu erwärmen und dann langsam Acetylen aufzupressen. Folgende Arbeitsweise hat sich als zweckmäßig erwiesen:

Ein 1-l-Autoklav mit magnetischem Rührwerk wurde mit 70 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 200 ccm Äthanol und 15 ccm H_2O beschickt und gründlich mit Stickstoff gespült. Nachdem das Druckgefäß mit N_2 (2–3 atü Kaltdruck) auf 75° erwärmt war, erfolgte langsames Aufpressen von Acetylen¹⁶⁾, bis eine Druckzunahme von 10 atü eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren 70 Stdn. auf 75° erwärmt und der Druck durch Nachpressen von C_2H_2 konstant gehalten.

Der Autoklaveneinhalt wurde ohne zu filtrieren im Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck und 30–40° weitgehend eingengt, wobei mit dem Lösungsmittel überschüss. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Acrylester abdestillierten. Nach dreimaligem Extrahieren des Rückstandes mit 500 ccm Benzol unter N_2 und Rühren bei 50° hinterblieben 36.0 g eines dunkelbraunen, eisenhaltigen Pulvers. Beim Einengen der braunen Benzolextrakte kristallisierten ca. 8 g eines Gemisches von Cyclopentadienon $\text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot \text{Hydrochinon}$ (VII)¹⁷⁾, [Cyclopentadienon $\text{Fe}(\text{CO})_2$]₂ · Hydrochinon (XVII) und [Cyclopentadienon $\text{Fe}(\text{CO})_3$]₂ · Hydrochinon (VI) aus. Es wurde in Benzol gelöst und an basischem Al_2O_3 („Woelm“) chromatographiert. Dabei eluierten: mit Äthylacetat 0.2 g *Cyclopentadienon-eisentricarbonyl* (II), mit einem Gemisch von Benzol und 5 bis 10% Methanol 4.9 g *Cyclopentadienon-eisentricarbonyl* (I) und anschließend mit reinem Methanol 3.5 g *Hydrochinon*. — Die Mutterlauge des Benzolextraktes enthielt noch kleine Mengen der Komplexverbindungen $(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ¹⁾, $(\text{C}_2\text{H}_2)_3\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ¹⁾ (Zers. 140°), Reste an I und II sowie 3.0 g Hydrochinon, die gleichfalls chromatographisch getrennt wurden.

2. *Cyclopentadienon-eisentricarbonyl* (I) ließ sich am vorteilhaftesten durch Behandlung der aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und C_2H_2 in inerten Lösungsmitteln erhaltenen unlöslichen Komplexverbindungen mit Kohlenoxyd unter Druck darstellen¹⁾. Durch Umkristallisieren aus Benzol oder durch Sublimation i. Vak. erhielt man hellgelbe Kristalle, die bei 114–116° unter Bildung rotbrauner Nadeln von II schmolzen. Analyse^{2,4)}, IR- und NMR-Spektren⁴⁾, siehe l. c.; I löste sich außerordentlich gut in verdünnten Mineralsäuren.

a) Addukte von I mit Halogenwasserstoffsäuren

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{O} \cdot \text{HJ})\text{Fe}(\text{CO})_3$ (V) fiel beim Versetzen einer Lösung von 0.2 g I in 20 ccm Äthylacetat mit 55-proz. HJ-Lösung (0.2 g) als gelbes Pulver aus und wurde nach Umkristallisation aus einem Gemisch von Äthylacetat mit 5% Methanol in gelben Prismen erhalten, die sich

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

¹⁶⁾ Vgl. die vorhergehende Mitteil.¹⁾

¹⁷⁾ Die Aufarbeitung in Benzol führte in der Hauptsache zum Addukt VII; aus Ätherlösungen kristallisierte dagegen ausschließlich VI²⁾.

gut in Wasser, Alkoholen oder Dioxan, mäßig in Aceton, sehr wenig in Äthylacetat und praktisch nicht in Äther oder Benzol lösen.

$C_8H_5FeJO_4$ (347.9) Ber. C 27.61 H 1.45 Fe 16.06 O 18.40
Gef. C 27.45 H 1.42 Fe 16.25 O 18.50

$(C_5H_4O \cdot HBr)Fe(CO)_3$ (IV) hinterblieb beim Eindampfen einer Lösung von I in konz. HBr oder konnte durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in eine Lösung von I in Benzol als gelbes Pulver ausgefällt werden. IV wies ähnliche Löslichkeiten wie V auf.

$C_8H_5FeBrO_4$ (300.9) Ber. C 31.93 H 1.68 Fe 18.56 O 21.27
Gef. C 32.11 H 1.65 Fe 18.62 O 21.52

$(C_5H_4O \cdot HCl)Fe(CO)_3$ (III) kristallisierte aus einer konz., wäbr. HCl-Lösung von I nach Zugabe von Aceton in gelben Blättchen.

Die HX-Addukte erwiesen sich thermisch stabiler und in Lösung weniger luftempfindlich als I; sie ergaben mit $AgNO_3$ augenblicklich Halogensilberfällung und wurden bei der Chromatographie an basischem Al_2O_3 in ihre Komponenten zerlegt.

b) Addukte mit Hydroxybenzolen

$[C_5H_4OFe(CO)_3]_2 \cdot HOC_6H_4OH$ (VI) kristallisierte beim Einengen einer ätherischen Lösung von I mit Hydrochinon (Molverh. 2:1) in blaßgelben Prismen (Schmp. 127–128° unter Zers. in II und XVII), die sich gut in Alkoholen, Aceton oder Wasser, mäßig in Äthylacetat und wenig in Äther oder Benzol lösen.

$C_{22}H_{14}Fe_2O_{10}$ (550.1) Ber. C 48.03 H 2.57 Fe 20.31 O 29.09
Gef. C 47.78 H 2.46 Fe 20.38 O 28.96

VI sublimierte bei 80°/10⁻³ Torr; führte man die Sublimation in einem Rohr mit Temperaturgefälle aus, so beobachtete man keine Spaltung in die Komponenten unter Bildung mehrerer Sublimationszonen. Dagegen kondensierten bei einem entsprechenden Sublimationsversuch eines Gemisches von I mit Hydrochinon im Überschuß alle zu erwartenden Verbindungen: Hydrochinon, VI, VII und am kältesten Teil des Rohres I.

$C_5H_4OFe(CO)_3 \cdot HOC_6H_4OH$ (VII): Aus Lösungen von Hydrochinon und I in Benzol kristallisierte VII in blaßgelben Prismen (Schmp. 114–115°; Zers. ca. 120°). VII zeigte ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie VI, lediglich in Benzol war die Löslichkeit noch geringer. Beim Umkristallisieren aus Äther erhielt man gelegentlich VI.

$C_{14}H_{10}FeO_6$ (330.1) Ber. C 50.94 H 3.05 Fe 16.92 O 29.09
Gef. C 51.18 H 3.08 Fe 16.85 O 29.04

$C_5H_4OFe(CO)_3 \cdot HOC_6H_4Br$ (VIII) kristallisierte beim Versetzen einer Benzollösung von I mit *p*-Brom-phenol (Molverh. 1:1) in Petroläther in ockergelben Nadeln, die sich gut in Alkoholen oder Äther, mäßig in Benzol und kaum in Petroläther lösen.

$C_{14}H_9FeBrO_5$ (393.0) Ber. C 42.79 H 2.31 O 20.36 Gef. C 42.90 H 2.23 O 20.75

$C_5H_4OFe(CO)_3 \cdot HOC_6H_2(NO_2)_3$ (IX): Aus einer Benzollösung von I wurde bei Zugabe von Pikrinsäure das Pikrat IX ausgefällt. Umkristallisation aus Methanol/Benzol ergab gelbe Prismen (Schmp. 172°; Zers. ca. 190°), die sich in Methanol, Aceton, Dioxan oder Äthylacetat lösen, in Benzol jedoch unlöslich waren.

$C_{14}H_7FeN_3O_{11}$ (449.1) Ber. C 37.45 H 1.57 O 39.19 Gef. C 37.58 H 1.52 O 39.08

c) Addukte mit $FeCl_3$

$[C_5H_4OFe(CO)_3]_3(FeCl_3)_2$ (X): Eine Lösung von 0.66 g I in 50 ccm Benzol und 2 ccm absol. Methanol ergab bei sehr langsamer Zugabe (während 1 Stde.) einer Lösung von

wasserfreiem $FeCl_3$ im gleichen Lösungsmittelgemisch 0.8 g (82% d. Th.) X als feinkristallines Pulver. X war in Benzol oder Äther unlöslich und wurde durch Wasser bzw. wäbr. Methanol oder Aceton in die Komponenten zerlegt.

$C_{24}H_{12}Fe_5Cl_6O_{12}$ (984.4) Ber. C 29.28 H 1.23 Fe 28.37 Cl 21.61 O 19.51
Gef. C 29.32 H 1.22 Fe 27.91 Cl 22.17 O 19.43

$(C_5(C_6H_5)_4O \cdot FeCl_3)Fe(CO)_3$: 0.8 g *Tetraphenyl-cyclopentadienon-eisentricarbonyl*⁵⁾ und 0.25 g wasserfreies $FeCl_3$ wurden in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe von 50 ccm Petroläther kristallisierten 0.65 g (62% d. Th.) der Additionsverbindung in orangefarbenen Nadeln aus (Schmp. 238°; Zers.). Das Addukt ließ sich durch protonenaktive Lösungsmittel wieder in seine Komponenten zerlegen.

$C_{32}H_{20}Fe_2Cl_3O_4$ (686.6) Ber. C 55.98 H 2.94 Fe 16.29 O 9.32
Gef. C 55.93 H 3.12 Fe 16.24 O 9.67

IR-Spektrum (in KBr): $C \equiv O$: 2101 und 2045/cm (Dublett); $C=O$: 1486/cm.

Die Additionsverbindung kristallisierte aus absol. Benzol in orangefarbenen Blättchen und enthielt nach der Analyse noch $\frac{1}{3}$ Mol. Kristallbenzol, das erst bei 140–150° abgegeben wurde.

3. Versuche zur Hydrochinonsynthese

a) 5 g der Komplexverbindung $(HC_2OH)_2Fe_2(CO)_6$ ^{2, 11)}, 150 ccm Äthanol und 10 ccm Wasser wurden in einem 0.5-l-Autoklaven mit 20 atü C_2H_2 und 10 atü N_2 15 Stdn. auf 110° erhitzt und die filtrierte Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand ergab nach Umkristallisation aus Benzol 1.33 g *Hydrochinon*.

b) In einem entsprechenden Versuch wurden 1 g $(HC_2OH)_2Fe_2(CO)_6$, 2.2 ccm *Dimethylacetylen* (Molverh. 1:10), 15 ccm Äthanol und 1 ccm Wasser im Bombenrohr 15 Stdn. bei 110° umgesetzt. Fraktionierte Kristallisation aus Benzol ergab 0.45 g *Tetramethylhydrochinon* (Schmp. 235°) sowie wenig *Tetramethylchinon* (Schmp. 110–111°).

c) Dreistündiges Erhitzen von *p-Chinon* mit $Fe(CO)_5$ in Äthanol/Wasser unter Rückfluß führte zur Bildung von *Hydrochinon* (80% d. Th.).

4. Cyclopentadienon-eisendicarbonyl und Derivate

a) *Cyclopentadienon-eisendicarbonyl (II)*: I wurde in wasserfreiem, peroxydhaltigem Äther¹⁸⁾ (3 g/l aktiver Sauerstoffgehalt, 3- bis 5-facher Überschuß der zur Oxydation notwendigen Menge) gelöst, nach etwa 15 Min. Benzol zugegeben und der Äther i. Vak. entfernt. Beim vorsichtigen Einengen der Benzollösung kristallisierte II in roten Nadeln aus. Ausb. bis 50% d. Th.

II bildete sich auch beim Erhitzen von I. Die maximale Ausbeute betrug 30% d. Th., als die thermische Zersetzung durch 4stdg. Erwärmen auf 115–120° in einer N_2 -Atmosphäre ausgeführt wurde.

II kristallisierte aus Chloroform in luftstabilen, roten Nadeln, die sich bei ca. 160° ohne zu schmelzen zersetzten. Im Gegensatz zu früheren Literaturangaben^{2, 4)}, konnte II bei 90 bis 100°/10⁻³ Torr sublimiert werden. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln war II weniger löslich als I. Analyse^{2, 4)}, IR- und NMR-Spektren⁴⁾ siehe I. c.

b) $C_5H_4OHFe(CO)_2Cl$ (XI): 0.9 g II wurden in 60 ccm Chloroform gelöst und unter Luftausschluß trockener *Chlorwasserstoff* eingeleitet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels

¹⁸⁾ Die Herstellung erfolgte durch Einleiten von Luft in Äther, unter gleichzeitigem Belichten mit einer UV-Lampe; nach 10–15 Stdn. erhielt man Lösungen mit 0.5–0.8 g aktivem O_2/l , die i. Vak. vorsichtig konzentriert wurden.

i. Vak. kristallisierten aus der tiefroten Lösung 0.55 g (51 % d. Th.) roter Prismen von *Hydroxycyclopentadienyl-eisendicarbonylchlorid*¹⁾ (XI).

c) $C_5H_4OHFe(CO)_2Br$ (XII) entstand beim Einleiten von trockenem *Bromwasserstoff* in eine Lösung von II in Benzol. Rote Prismen, die sich gut in Chloroform und wenig in Benzol lösten.

$C_7H_5FeBrO_3$ (277.9) Ber. C 30.81 H 1.85 Fe 20.46 O 17.60
Gef. C 30.31 H 1.96 Fe 20.65 O 17.73

d) $C_5H_4OCH_3Fe(CO)_2Cl$ (XIII): 0.4 g XI, gelöst in 1 ccm Methanol, wurden mit 2.63 mMol Na-Methylat (in 1 ccm Methanol) versetzt, bei 0° 0.33 g (2.63 mMol) *Dimethylsulfat* langsam zugegeben und anschließend 30 Min. auf 40° erwärmt. Aus dem eingeeengten, roten Filtrat kristallisierten nach Zugabe von Benzol und Petroläther 0.09 g (21 % d. Th.) orangefarbenes *Methoxy-cyclopentadienyl-eisendicarbonylchlorid* (XIII).

$C_8H_7FeClO_3$ (242.5) Ber. C 39.63 H 2.91 Fe 23.03 Gef. C 40.02 H 2.91 Fe 23.45

e) $C_5H_4OCOCH_3Fe(CO)_2Cl$ (XIV): Eine Lösung von 0.4 g XI in 2 ccm Pyridin wurde bei 0° mit 0.3 ccm *Acetylchlorid* versetzt und 1 Stde. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die filtrierte Lösung schied nach Zugabe von 2 ccm 2*n* HCl 0.32 g (68 % d. Th.) *Acetyloxy-cyclopentadienyl-eisendicarbonylchlorid* (XIV) in roten Prismen aus, die aus Benzol/Petroläther umkristallisiert wurden.

$C_9H_7FeClO_4$ (270.5) Ber. C 39.96 H 2.59 Fe 20.60 O 23.66
Gef. C 39.57 H 2.51 Fe 20.47 O 23.21

f) $C_5H_4OCOC_6H_5Fe(CO)_2Cl$ (XV): 0.27 g II und 0.36 g *Benzoylchlorid* wurden in 80 ccm Benzol unter N₂ auf 60° erwärmt. Beim Einengen kristallisierten erst nichtumgesetztes II, dann 0.1 g (22 % d. Th.) dunkelrotes *Benzoyloxy-cyclopentadienyl-eisendicarbonylchlorid*¹⁾ (XV) aus.

g) *Cyclopentadienon-eisendicarbonyl-triphenylphosphin* (XVI): Nach 15stdg. Erhitzen von 0.22 g *Cyclopentadienon* $Fe(CO)_3$ (I) mit 0.39 g *Triphenylphosphin* und 15 ccm Benzol im Bombenrohr auf 120° entstand durch Substitution eines CO-Liganden XVI in 73 % Ausb. Die Abtrennung erfolgte durch Chromatographie an Al₂O₃; XVI eluierte mit Benzol/Methanol (9 : 1). Aus Benzol/Petroläther kristallisierte es in hellgelben Prismen oder Nadeln, die nach ihrer Analyse noch 1/3 Mol. Kristallbenzol enthielten. Die benzolfreie Verbindung war durch Sublimation i. Vak. zugänglich.

$C_{25}H_{19}FeO_3P$ (454.3) Ber. C 66.10 H 4.22 Fe 12.29 P 6.83
Gef. C 65.61 H 4.12 Fe 11.94 P 6.67

Eine entsprechende Umsetzung von 0.34 g *Cyclopentadienon-eisendicarbonyl* (II) mit 0.95 g *Triphenylphosphin* (15 ccm Benzol, 15 Stdn. im Bombenrohr bei 120°) ergab durch Addition von $P(C_6H_5)_3$ XVI in einer Ausbeute von 55 % d. Th.

h) Eine Lösung von XVI in Benzol wurde mit *Hydrochinon*, gelöst in Äther, versetzt. Beim Einengen kristallisierte hellgelbes $[C_5H_4OFe(CO)_2P(C_6H_5)_3]_2 \cdot HOC_6H_4OH$ ¹⁾ (XVIII) aus.

i) $[C_5H_4OFe(CO)_2]_2 \cdot HOC_6H_4OH$ (XVII): Beim Konzentrieren ätherischer Lösungen von II mit überschüss. *Hydrochinon* kristallisierte XVII in roten Prismen aus. Ferner entstand es bei der Sublimation der Komponenten i. Vak.; XVII zersetzte sich bei ca. 140° ohne zu schmelzen unter Bildung von II. Das Addukt löste sich unter Dissoziation gut in Alkoholen, weniger in Benzol, Äthylacetat oder Äther.

$C_{20}H_{14}Fe_2O_8$ (494.0) Ber. C 48.62 H 2.86 O 25.91 Gef. C 48.43 H 2.72 O 25.92