

ERWIN WEISS und WALTER HÜBEL

Über Organometall-Komplexe, XI¹⁾

Zur Kenntnis von Tropon-eisentricarbonyl

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

Die Struktur von Tropon-eisentricarbonyl wird diskutiert und einige Derivate sowie ein Hydrochinon-Addukt beschrieben. Durch Hydrierung von Tropon-eisentricarbonyl erhält man zwei isomere Cycloheptadienon-eisentricarbonyle sowie mehrkernige Komplexverbindungen. Der Abbau des leicht zugänglichen Tropon-eisentricarbonyls zu freiem Tropon ist von präparativem Interesse.

Bei der Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit Acetylen unter Druck bei Raumtemperatur entsteht in guten Ausbeuten eine Komplexverbindung der Zusammensetzung $(\text{C}_2\text{H}_2)_3\text{Fe}(\text{CO})_4$. Sie ist als Tropon-eisentricarbonyl, $\text{C}_7\text{H}_6\text{OFe}(\text{CO})_3$ (I) aufzufassen, wie durch Synthese aus Tropon und Eisencarbonylen bewiesen wurde^{2,3)}. Die Bildung des Troponrings aus den einfachen Bausteinen C_2H_2 und CO ist ein weiteres Beispiel einer Koordinationssynthese mit Metallcarbonylen.

A. STRUKTUR

π -Komplexe des Tropons (Cycloheptatrienons) waren bisher unbekannt. Da bei der Bildung von Olefin-metallcarbonylen i. a. jede CC-Doppelbindung jeweils eine Kohlenoxydgruppe zu ersetzen vermag, war hier eigentlich ein Tropon-eisendicarbonyl zu erwarten. Indessen erwies sich auch eine mit Cycloheptatrien erhaltene und zunächst⁴⁾ als $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2$ formulierte Verbindung als Cycloheptatrien-eisentricarbonyl (II)^{5,6)}. In den Verbindungen I und II⁵⁾ liegt demnach eine an der Komplexbildung unbeteiligte CC-Doppelbindung⁷⁾ vor; sie läßt sich katalytisch hydrieren und besitzt im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei 1613/cm (I in CCl_4) bzw. ca. 1660/cm (II)⁵⁾. Damit sind grundsätzlich zwei isomere Tropon-eisentricarbonyle (Ia und Ib) möglich, von denen jedoch nur eine Verbindung isoliert wurde. Sie kristallisiert in zwei verschiedenen Modifikationen vom Schmp. 63,5–64,5° bzw. 83–84°; die IR-Spektren beider Kristallformen sind jedoch in Lösung völlig und in KBr weitgehend identisch. Eine Struktur nach Ia erscheint wahrscheinlicher, da

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

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

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

4) R. BURTON, M. L. H. GREEN, E. W. ABEL und G. WILKINSON, Chem. and Ind. 1958, 1592.

5) R. BURTON, L. PRATT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1961, 594.

6) H. J. DAUBEN JR. und D. J. BERTELLI, J. Amer. chem. Soc. 83, 497 [1961].

7) Vgl. die hiervon abweichende Beschreibung der Bindung nach der Methode der Moleküleigenfunktionen: D. A. BROWN, J. inorg. nucl. Chem. 13, 212 [1960].

erfahrungsgemäß die Bindung der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe an konjugierte Doppelbindungen zu stabileren Komplexen führt⁸⁾. Nach dieser Struktur (Ia) sollte Tropon-eisentricarbonyl in zwei optisch aktiven Formen auftreten. Bei unsymmetrisch substituierten Tropon-Liganden sind zwei isomere Komplexverbindungen⁹⁾ zu erwarten, von denen jede in zwei optisch aktiven Formen vorliegt.

Wie Cyclopentadienon-eisentricarbonyl¹⁾, besitzt auch I die für Eisentricarbonyl-Verbindungen typischen Valenzschwingungen der CO-Liganden (ca. 2000/cm) sowie eine intensive Absorptionsbande der Ketogruppe. Schon früher¹⁰⁾ wurde festgestellt, daß sich bei der Bildung von Cyclopentadienon-eisentricarbonylen die CO-Valenzschwingung der Ketogruppe stets zu niedrigeren Frequenzen verschiebt, da die Polarität dieser Gruppe durch die Aromatisierungstendenz des 5-Rings in den Komplexen verstärkt wird. Eine entsprechende Frequenzerniedrigung läßt sich beim Vergleich der Spektren von Tropon¹¹⁾ (CO-Valenzschwingung 1582/cm oder 1638/cm) und Tropon-eisentricarbonyl (1637/cm in CCl_4) nicht beobachten. Anscheinend nimmt die Polarität der Ketogruppe im Komplex sogar etwas ab, und man hätte demnach die langwelligere Bande (1582/cm) der CO-Valenzschwingung des freien Tropons zuzuordnen^{*)}. Hierfür sprechen auch die gegenüber Tropon¹²⁾ erhöhte Reaktionsfähigkeit von I mit Carbonylreagenzien sowie die aus Dipolmomentbestimmungen erhaltenen Resultate. So konnte ohne Schwierigkeiten das *Phenylhydrazon* und *2,4-Dinitrophenylhydrazon des Tropon-eisentricarbonyls* dargestellt werden.

Das Gesamtmoment von I ($\mu_D = 4.30 \pm 0.05$ D) kann näherungsweise in zwei aufeinander senkrechte Komponenten μ_{Ligand} und $\mu_{\text{Fe}(\text{CO})_3}$ zerlegt werden. Mit $\mu_{\text{Fe}(\text{CO})_3} = 1.7 - 2.7$ D¹³⁾ läßt sich μ_{Ligand} zu 3.6 ± 0.4 D abschätzen und ist damit deutlich kleiner als das am freien Tropon ermittelte Moment 4.30 D¹⁴⁾ bzw. 4.17 D¹⁵⁾.

Die Ketogruppe in Tropon-eisentricarbonyl ist jedoch noch genügend polar, so daß sich — ähnlich wie mit Cyclopentadienon-eisentricarbonyl¹⁾ — ein Hydrochinon-

*) *Anm. b. d. Korr.*: Inzwischen erhielten wir Kenntnis von IR-spektroskopischen Untersuchungen an Tropon und seinen Benzhomologen, nach denen gleichfalls die langwelligere Bande (1582/cm) im Tropon-Spektrum der CO-Valenzschwingung zugeordnet wurde (H. GÖTZ, E. HELBRONNER, A. R. KATRITZKY und R. A. JONES, *Helv. chim. Acta* **44**, 387 [1961]).

⁸⁾ Die vorläufigen Ergebnisse einer röntgenographischen Strukturanalyse bestätigten diesen Strukturvorschlag. Wir danken Herrn Dr. R. P. DODGE und Herrn Dr. V. SCHOMAKER, Union Carbide Research Institute, Tarrytown, New York, für diese Mitteilung. — NMR-Untersuchungen an Cycloheptatrien-eisentricarbonyl (II) ergaben eine Konfiguration entsprechend Ia⁵⁾.

⁹⁾ Die früher (W. HÜBEL und E. H. BRAYE, *J. inorg. nucl. Chem.* **10**, 250 [1959]) beschriebenen Komplexverbindungen der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H})_3\text{Fe}(\text{CO})_4$ sind die Racemate der beiden isomeren 2,4,6-Triphenyl-tropon-eisentricarbonyle; E. H. BRAYE und W. HÜBEL, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹⁰⁾ E. WEISS und W. HÜBEL, *J. inorg. nucl. Chem.* **11**, 42 [1959].

¹¹⁾ Vgl. P. L. PAUSON, *Chem. Reviews* **55**, 21 [1955]; E. D. BERGMANN und D. GINSBURG, *C. A.* **47**, 3845b [1953].

¹²⁾ T. NOZOE, T. MUKAI und K. TAKASE, *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* **39**, 164 [1956]; *C. A.* **51**, 7316f [1957].

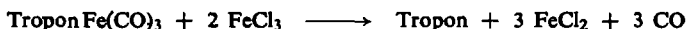
¹³⁾ Dieser Wert ergibt sich durch Vergleich der Momente substituierter Cyclopentadienone oder Thiophen-dioxyde und ihrer Eisentricarbonyl-Verbindungen. — Unveröffentlichte Versuche.

¹⁴⁾ A. DI GIACOMO und CH. P. SMYTH, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4411 [1952].

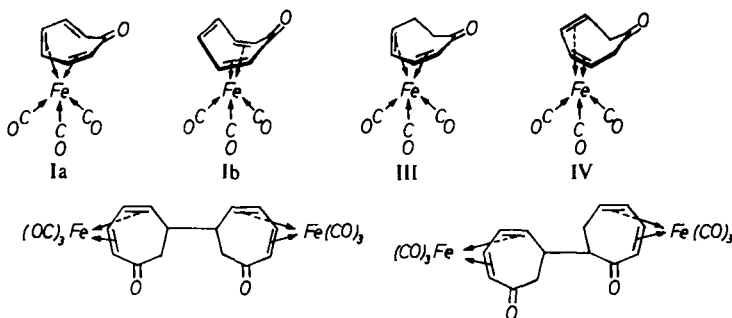
¹⁵⁾ Y. KURITA, S. SETO, T. NOZOE und M. KUBO, *Bull. chem. Soc. Japan* **26**, 272 [1953].

Addukt bilden kann. $[\text{Tropon Fe}(\text{CO})_3]_2 \cdot \text{Hydrochinon}$ kristallisiert aus einer Lösung der beiden Komponenten im Molverhältnis 2 : 1 als stabile, rote Molekülverbindung.

Weiterhin wurde die Umsetzung von I mit Triphenylphosphin untersucht. Hier erhält man beim Erhitzen unter Substitution eines CO-Liganden zunächst *Tropon-eisendicarbonyl-triphenylphosphin*. Als Hauptprodukte entstehen jedoch unter völligem Zerfall des Komplexes freies Tropon (ca. 70%) und $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$. Tropon läßt sich aus I auch durch Oxydation mit Eisentrichlorid nach



in allerdings geringerer Ausbeute und Reinheit erhalten.



Strukturvorschläge für D_1

B. HYDRIERUNG VON TROPON-EISENTRICARBONYL

Cycloheptatrienon-eisentricarbonyl (I) läßt sich unter Normaldruck an Adams-Katalysator in Eisessig nicht hydrieren. Die Hydrierung gelingt jedoch mit H_2 unter Druck an Pd bei $40-70^\circ$. Als Lösungsmittel eignen sich Benzol, Äthanol und insbesondere Petroläther. Als Hauptprodukt (bis 61%) entsteht ein hellgelbes Cycloheptadienon-eisentricarbonyl (III) vom Schmp. $108-110^\circ$; daneben wird noch die isomere Verbindung IV (ca. 20%) gebildet, die sich bereits bei etwa 55° zersetzt. III besitzt ähnliche Eigenschaften wie Tropon-eisentricarbonyl. So zeigt es praktisch die gleichen Löslichkeiten und bildet ein entsprechendes 2,4-Dinitrophenylhydrazon und Triphenylphosphin-Substitutionsprodukt. Sein Dipolmoment beträgt 4.53 ± 0.06 D; die CO-Valenzschwingung der Ketogruppe liegt bei $1661/\text{cm}$. Auf Grund dieser Analogien wird III als *Cycloheptadien-(2.4)-on-eisentricarbonyl* formuliert. Bei der isomeren Verbindung IV dagegen absorbiert die Ketogruppe wie bei nicht-konjugierten Systemen ($1712/\text{cm}$). IV wird daher als *Cycloheptadien-(3.5)-on-eisentricarbonyl* aufgefaßt und ist, im Gegensatz zu I und III, außerordentlich luftempfindlich, bildet jedoch ein stabiles 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Die Bildung von IV aus I zeigt, daß während der Hydrierung auch eine Wanderung der π -Bindungen im Komplex erfolgen kann.

Neben diesen monomeren Produkten (III und IV) wurden bei der Hydrierung in Äthanol noch vier weitere *hydrierte Komplexe* (D_1-D_4) in untergeordneten Mengen isoliert. Sie sind schwer löslich, gelb bis ockerfarbig und zersetzen sich langsam bei

170–270°. Eine Molekulargewichtsbestimmung von D_1 ergab das doppelte Formelgewicht, entspr. den oben dargestellten Strukturvorschlägen. Entsprechende zweikernige bzw. dreikernige Strukturen dürften auch in den Verbindungen D_2 – D_4 vorliegen. Die Bildung von D_1 – D_4 wird durch das Auftreten von Monohydrotropon-eisentricarbonyl-Radikalen mit längerer Lebensdauer erklärt. Bei Druckhydrierungen in Äthanol wurde auch gelegentlich ein *Hydroxy-cycloheptadienon-eisentricarbonyl* isoliert.

I läßt sich auch mit Zn in Eisessig hydrieren, wobei ausschließlich schwerlösliche, dimere bzw. polymere Hydroverbindungen entstehen; sie wurden nicht näher untersucht.

Die Untersuchungen sind ein Teil eines Forschungsprogramms, das durch die UNION CARBIDE CORPORATION, New York, unterstützt wird. Den Direktoren der 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

(Mitarbeitet von J. NIELSEN, A. GERONDAL und J. VANDEWALLE)*

Alle Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunkt-Mikroskop bestimmt und sind unkorrigiert. Die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten kryoskopisch in Benzol.

Tropon $Fe(CO)_3$ (I)²⁾ wird am besten aus $Fe_2(CO)_9$ und *Acetylen* unter Druck (20–24 atü) bei 20–25° dargestellt³⁾; die Ausbeuten betragen bis zu 28 Gew.-%, bezogen auf $Fe_2(CO)_9$. Die Verbindung wird durch Chromatographie an saurem oder neutralem Al_2O_3 („Woelm“)⁴⁾ isoliert und eluiert mit Äthylacetat oder Äthylacetat/Benzol- bzw. Äther-Gemischen.

I löst sich leicht in Benzol und Äther, weniger in Methanol oder Petroläther und ist in Wasser nahezu unlöslich; die Lösungen sind mäßig luft- und lichtempfindlich. Aus Petroläther oder Benzol/Petroläther kristallisiert vorzugsweise die Modifikation vom Schmp. 63.5–64.5°. Beim Umkristallisieren aus Äther oder Benzol mit wenig Petroläther erhält man dagegen die höherschmelzende Form (Schmp. 83–84°), die auch bei der Sublimation i. Vak. (ab 40°) regelmäßig anfällt. I ist diamagnetisch mit $\chi_{Mol}^{293^{\circ}K} = -(89.05 \pm 2.5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ ¹⁶⁾; seine Dichte beträgt $1.65 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$.

IR-Spektrum (in CCl_4): $C \equiv O$: 2066, 2008 und 1992/cm; $C=O$: 1637/cm; $C=C$: 1613/cm.

Phenylhydrazon von I: Beim Erwärmen von I (1.0 g) mit *Phenylhydrazin* (2 ccm) in Äthanol/Essigsäure entsteht ein rotes Öl, das in Äthanol bei Zugabe von Wasser gelbe Kristalle des *Phenylhydrazons* von I ausscheidet. Sie sind lichtempfindlich und zersetzen sich bei ca. 130°. Ausb. 0.21 g (15% d. Th.).

$C_{16}H_{12}FeN_2O_3$ (336.1) Ber. C 57.17 H 3.60 Fe 16.61 N 8.34 O 14.28
Gef. C 56.5 H 3.42 Fe 16.4 N 8.25 O 14.58

IR-Spektrum (in KBr): $C \equiv O$: 2062/cm, Dublett bei ca. 1980/cm.

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

¹⁶⁾ Die Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde freundlicherweise von Herrn Dipl.-Physiker C. HERINCKX, E. R. A., Brüssel, durchgeführt.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von *I* bildet sich schon bei Raumtemperatur aus den Komponenten in Äthanol/Phosphorsäure. Rote Kristalle (aus Benzol/Petroläther), die sich bei 190–200° zersetzen.

$C_{16}H_{10}FeN_4O_7$ (426.1) Ber. C 45.10 H 2.37 N 13.15 O 26.28
Gef. C 45.25 H 2.49 N 13.10 O 26.07

IR-Spektrum (in KBr): $C\equiv O$: 2062, 2000 und 1988/cm.

[Tropon $Fe(CO)_3$]₂·Hydrochinon: 2.46 g *I* und 0.55 g Hydrochinon (Molverh. 2:1) werden in 75 ccm Äther gelöst. Aus der filtrierten Lösung kristallisieren nach Einengen und Zugabe von wenig Petroläther 2.66 g (89% d. Th.) der roten Additionsverbindung vom Schmp. 108–109.5° (Zers.). Das Addukt sublimiert ab 100° i. Vak.

$C_{26}H_{18}Fe_2O_{10}$ (602.1) Ber. C 51.86 H 3.01 Fe 18.55 O 26.58
Gef. C 51.97 H 2.96 Fe 18.99 O 26.56

IR-Spektrum (in KBr): $C\equiv O$: 2066 und 1992/cm; $C=O$: 1631/cm.

Abbau von *I* mit $P(C_6H_5)_3$: 2.5 g (10.1 mMol) *I* werden mit 6.4 g (24.4 mMol) $P(C_6H_5)_3$ in 15 ccm Benzol 5 Stdn. im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Die von schwerlöslichem $Fe(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$ ¹⁷⁾ (4.14 g, 61%) abfiltrierte Lösung wird an Al_2O_3 chromatographiert; es eluieren mit Benzol: überschüssiges $P(C_6H_5)_3$ und restliches $Fe(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$ ¹⁷⁾, mit Äthylacetat: nichtumgesetztes *I* (0.19 g, 8%), Tropon $Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3$ (0.53 g, 11%) und Tropon (0.74 g, 69% d. Th.).

Tropon $Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3$ kristallisiert aus Benzol bei Zugabe von Petroläther und längerem Aufbewahren bei 0° in orangefarbenen Kristallen vom Schmp. 187–190° (Zers.). Höhere Ausbeuten an dieser Komplexverbindung werden erreicht, wenn die Umsetzung von *I* mit $P(C_6H_5)_3$ unter Rückfluß ausgeführt wird.

$C_{27}H_{21}FeO_3P$ (480.3) Ber. C 67.51 H 4.40 P 6.46
Gef. C 67.62 H 4.39 P 6.43 Mol.-Gew. 446, 501

IR-Spektrum (in KBr): $C\equiv O$: 1996 und 1934/cm; $C=O$: 1626/cm.

Abbau von *I* mit $FeCl_3$: *I* (2.5 g) und $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ (6.0 g) werden in 25 ccm Dioxan auf 80° erhitzt, bis die CO-Entwicklung beendet ist. Von $FeCl_2$ -Hydrat (6.96 g) wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingengt und destilliert. Bei 100–110°/2 Torr geht Tropon (0.32 g, entspr. 30% d. Th.) als hellbraunes Öl über.

Hydrierung von *I*

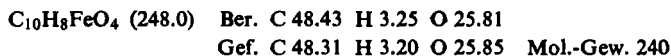
a) Mit H_2 unter Druck an Pd in Petroläther: Eine Lösung von 10 g *I* in 150 ccm Petroläther wird mit 2 g Pd-Katalysator (10-proz. auf Aktivkohle, „Fluka“) und 150 at Wasserstoff 66 Stdn. in einem 0.5-l-Autoklaven auf 40° erhitzt. Bei der chromatographischen Aufarbeitung der luftempfindlichen, unter N_2 filtrierten Reaktionslösung an Silicagel werden eluiert: mit Benzol und 0–2 Tln. Äther Cycloheptadien-(3.5)-on-eisentricarbonyl (IV, 2.0 g = 20%), mit Benzol und 5–50 Tln. Äther Cycloheptadien-(2.4)-on-eisentricarbonyl (III, 6.1 g = 61%).

b) Mit H_2 unter Druck an Pd in Äthanol: 2 g *I* in 15 ccm Äthanol werden mit 0.4 g Pd-Katalysator (10-proz. auf Aktivkohle) und 150 at H_2 in einem 50-ccm-Drehautoklaven 6 Stdn. auf 65° erhitzt und vom Katalysator abfiltriert. Das Filtrat wird i. Vak. zur Trockne gebracht, in Benzol aufgenommen, wobei wenig (0.04 g) der Komplexverbindung *D*₄ hinterbleibt. Aus der Lösung kristallisieren beim Einengen 0.1 g eines Hydroxy-cycloheptadienon-eisentricarbonyls und aus der Mutterlauge mit Petroläther *III* (0.93 g = 46% d. Th.).

¹⁷⁾ W. REPPE und W. J. SCHWECKENDIEK, Liebigs Ann. Chem. 560, 104 [1948].

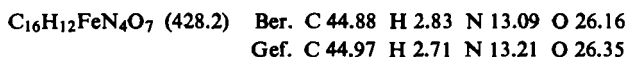
Entsprechende Versuche bei 55–60° ergeben neben *III* auch geringe Mengen der schwerlöslichen Verbindungen *D*₁–*D*₃.

Cycloheptadien-(2.4)-on-eisentricarbonyl (*III*) kristallisiert aus Benzol/Petroläther in gelben Nadeln vom Schmp. 108–110°, die i. Vak. ab 90° sublimieren und sehr ähnliche Löslichkeiten wie *I* besitzen.



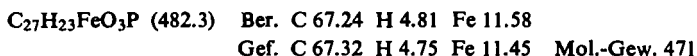
IR-Spektrum (in CCl₄): CH: 3021, 2967, 2915, 2898 und 2849/cm; C≡O: 2058, 2000 und 1988/cm; C=O: 1661/cm.

2.4-Dinitrophenylhydrazon von III: 0.5 g *III* werden in 10 ccm Äthanol gelöst und mit 5.5 ccm einer Lösung von *2.4-Dinitrophenylhydrazin* in Äthanol/Phosphorsäure auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Einengen kristallisieren insgesamt 0.74 g (83% d. Th.) des *Dinitrophenylhydrazons* in blutroten Nadeln aus. Schmelzpunkt nach Umkrist. aus *n*-Butanol 190 bis 192° (Zers.).



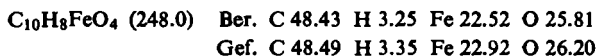
IR-Spektrum (in KBr): C≡O: 2058, 1992 und 1976/cm.

Cycloheptadien-(2.4)-on-eisendicarbonyl-triphenylphosphin: 2.0 g *III* und 4.2 g *P*(C₆H₅)₃ (Molverh. 1 : 2) werden in 10 ccm Xylol unter Stickstoff 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei der chromatographischen Aufarbeitung der Reaktionslösung an Silicagel eluieren: mit Benzol wenig gelbes *Fe*(CO)₃[*P*(C₆H₅)₃]₂¹⁷⁾ und mit Äther 3.24 g (83% d. Th.) des ockergelben *Triphenylphosphin-Substitutionsproduktes von III*. Schmp. 177–180° (aus Benzol/Petroläther).



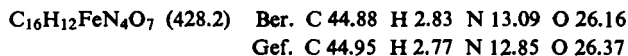
IR-Spektrum (in KBr): C≡O: 1980 und 1927/cm; C=O: 1637/cm.

Cycloheptadien-(3.5)-on-eisentricarbonyl (*IV*) ist auch im festen Zustand sehr oxydationsempfindlich. Umkristallisieren aus Petroläther unter peinlichem Luftausschluß ergibt hellgelbe Kristalle, die sich bei ca. 55° zersetzen und ab etwa 30° i. Vak. unter teilweiser Zersetzung sublimieren.



IR-Spektrum (in CCl₄): CH: 3030, 2985, 2898 und 2809/cm; C≡O: 2053, 1984 und 1949/cm; C=O: 1712/cm.

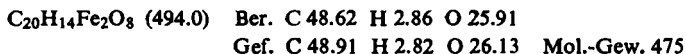
Das *2.4-Dinitrophenylhydrazon von IV* fällt beim Versetzen einer Lösung von *IV* in Äthanol mit *2.4-Dinitrophenylhydrazin* in Äthanol/Phosphorsäure sofort aus. Aus Äthanol orangefarbene Kristalle, die sich bei 190–198° zersetzen und im Gegensatz zu *IV* an der Luft haltbar sind.



IR-Spektrum (in KBr): C≡O: 2049/cm und Dublett bei ca. 1976/cm.

*Schwerlösliche Komplexverbindungen D*₁–*D*₄

*D*₁ kristallisiert aus Äthanol in gelben Nadeln und rechteckigen Blättchen, die sich bei 180–215° zersetzen. Es eluiert bei der Chromatographie an Al₂O₃ mit Äther/Äthylacetat.



D_2 : Hellbraune, feinkristalline Substanz. Zers. bei ca. 170–200°.

D_3 : Eluiert mit Äthylacetat von Al_2O_3 und kristallisiert aus Benzol in gelben Nadeln, die sich bei ca. 200–210° unter Dunkelfärbung zersetzen.

Gef. C 48.78 H 2.86 O 25.98 (vgl. D_1)

D_4 entsteht vorzugsweise bei Druckhydrierungen bei 60–70° und kristallisiert meistens direkt aus dem Reaktionsgemisch. Die Isolierung erfolgt dann durch Extraktion des abfiltrierten Katalysators mit heißem Benzol oder Aceton. Hellgelbe Kristalle; Zers. bei ca. 230–270° unter Dunkelfärbung.

Hydroxy-cycloheptadienon-eisentricarbonyl kristallisiert aus Benzol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 141–143° (Zers.).

$C_{10}H_8FeO_5$ (264.0) Ber. C 45.49 H 3.05 O 30.30

Gef. C 45.95 H 3.10 O 30.11

IR-Spektrum (in Nujol): OH: 3367/cm; $C\equiv O$: 2066, 2000 und 1984/cm; $C=O$: 1613/cm.

Die Dipolmomente wurden in Benzol bei 25.0° mit der schon früher beschriebenen Versuchsanordnung¹⁸⁾ gemessen.

x_2	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta\rho_{12}$	$\Delta_D n_{12}^2$	
<i>Tropon-eisentricarbonyl</i> (I)				
0.00565	0.1460	0.00660	0.0048	$P_{200} = 437.6 \pm 6.5 \text{ cm}^3$
0.00717	0.1866	0.00824	0.0060	${}_D P_B = 60.1 \pm 1.1 \text{ cm}^3$
0.00901	0.2429	0.01064	0.0078	$\mu_D = 4.30 \pm 0.05 \text{ D}$
0.01052	0.2792	0.01238	0.0090	$\mu_{15\%} = 4.25 \pm 0.05 \text{ D}$
0.01302	0.3450	0.01511	0.0108	
<i>Cycloheptadien-(2.4)-on-eisentricarbonyl</i> (III)				
0.00465	0.1367	0.00549	0.0033	$P_{200} = 477.9 \pm 11.7 \text{ cm}^3$
0.00666	0.1963	0.00792	0.0049	${}_D P_B = 58.8 \pm 1.6 \text{ cm}^3$
0.00732	0.2135	0.00849	0.0053	$\mu_D = 4.53 \pm 0.06 \text{ D}$
0.01022	0.2973	0.01184	0.0074	$\mu_{15\%} = 4.48 \pm 0.07 \text{ D}$
0.01212	0.3517	0.01406	0.0087	

¹⁸⁾ Vgl. E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. 287, 223 [1956].