

ERWIN WEISS und WALTER HÜBEL

Über Organometall-Komplexe, XII¹⁾

Zur Kenntnis von Fulven-eisencarbonylen

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

(Eingegangen am 30. Oktober 1961)

Substituierte Fulvene ergeben mit Eisencarbonylen π -Komplexe der Typen: Fulven $\text{Fe}(\text{CO})_3$, Fulven $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$, Fulven $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, Fulven $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$, (Fulven) $_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ und (Fulven) $_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5$. Bei höheren Reaktionstemperaturen entstehen dagegen substituierte Dicyclopentadienyl-dieisen-tetracarbonyle. Die Strukturen dieser Verbindungen werden an Hand ihrer IR-Spektren und Dipolmomente diskutiert und einige Reaktionen der Fulven-eisencarbonyle beschrieben.

Die Reaktion von Fulvenen mit Metallcarbonylen führt bei höherer Temperatur (ca. 150°) unter Wasserstoffaufnahme zu substituierten Cyclopentadienyl-metallcarbonylen. So erhielten wir schon vor einiger Zeit aus ω,ω -Diphenyl-fulven und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ das Benzhydrylderivat des bekannten Dicyclopentadienyl-dieisen-tetracarbonyls²⁾, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_5\text{H}_4]_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$. In entsprechender Weise ergeben Fulvene mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_6$ substituierte Cyclopentadienyl-molybdän- bzw. -wolframcarbonyle vom Typ $(\text{R}_2\text{CH} \cdot \text{C}_5\text{H}_4)_2\text{M}_2(\text{CO})_6$ ³⁾.

Da bei zwei aus Acetylen und Eisencarbonylen erhaltenen Komplexverbindungen der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_6\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ⁴⁾ auch Strukturen mit Fulven-Liganden in Betracht zu ziehen waren, haben wir die Umsetzung von Eisencarbonylen mit Fulvenen erneut untersucht. Dabei ergab sich, daß unter milden Reaktionsbedingungen Verbindungen gebildet werden, die das noch unveränderte Fulven als Komplexligand enthalten⁵⁾. Für diese Umsetzungen eignet sich besonders das reaktionsfähige Dieisenenneacarbonyl, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$; es setzt sich bereits bei etwa 40° mit folgenden Fulvenen um: ω,ω -Diphenyl-fulven ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}$), ω,ω -Bis-[*p*-chlor-phenyl]-fulven ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$), ω,ω -Cyclopentamethylen-fulven ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}$) und ω,ω -Dimethyl-fulven (C_8H_{10}). 2.3.4.5-Tetra-phenyl-fulven ($\text{C}_{30}\text{H}_{22}$) erfordert dagegen höhere Temperaturen und wird besser mit Trieisen-dodecacarbonyl, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, umgesetzt. Die so erhältlichen neuen Organo-eisencarbonyle I—XIII zeigt Tab. 1; ihre Strukturen werden an Hand chemischer Reaktionen, IR-Spektren und Dipolmomente diskutiert.

1) XI. Mittel.: E. WEISS und W. HÜBEL, Chem. Ber. **95**, 1179 [1962], vorstehend.

2) F. A. COTTON und G. WILKINSON, Z. Naturforsch. **9b**, 417 [1954]; vgl. auch B. F. HAL-LAM, O. S. MILLS und P. L. PAUSON, J. inorg. nucl. Chem. **1**, 133 [1955].

3) E. W. ABEL, APAR SINGH und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1321.

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

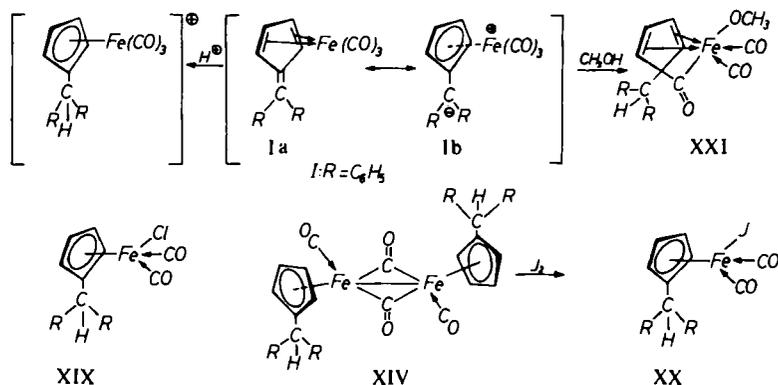
5) E. WEISS und W. HÜBEL, Angew. Chem. **73**, 298 [1961].

Tab. 1. Komplexverbindungen aus Fulvenen und Eisencarbonylen

Verbindung	Farbe	Zers.-Temp. °C ^{a)}	CO-Valenzschwingungen in KBr (cm ⁻¹)	IR-aktive Schwingungen	Dipol- moment μ _D (D)
I (C ₆ H ₅) ₂ C · C ₃ H ₄ Fe(CO) ₃	violett	ca. 175	2049	1988 1972	2.21 ± 0.1
II (ClC ₆ H ₄) ₂ C · C ₃ H ₄ Fe(CO) ₃	orange-rotbraun	157—164	2058	1984 1957	3.40 ± 0.1
III H ₁₀ C ₆ · C ₃ H ₄ Fe(CO) ₃	gelb	120—143	2053	1972 1961	
IV (C ₆ H ₅) ₂ C · C ₃ H ₄ Fe ₂ (CO) ₈	orange-rot	106—108	2088	2075 2004 1965	1.73 ± 0.2
V (ClC ₆ H ₄) ₂ C · C ₃ H ₄ Fe ₂ (CO) ₈	orange	95—125	2088	2083 2004 1965	
VI H ₂ C · C ₃ H ₄ Fe ₂ (CO) ₆ ⁴⁾	dunkelrot	140	2079	2004 1992 1961 1923	3.41 ± 0.05
VII H ₁₀ C ₆ · C ₃ H ₄ Fe ₂ (CO) ₆	dunkelrot-violett	126—131	2075	2024 1984 1969 1927	3.94 ± 0.1
VIII (CH ₃) ₂ C · C ₃ H ₄ Fe ₂ (CO) ₆	orange-rot	115—126	2079	2028 1984 1969 1927	
IX H ₂ C · C ₅ (C ₆ H ₅) ₄ Fe ₂ (CO) ₆	orange-rotbraun	185—197	2075	2008 1988 1961 1923	
X (C ₆ H ₅) ₂ C · C ₃ H ₄ Fe ₂ (CO) ₅	violett	157—164	2033	1972 1946 1919	4.94 ± 0.2
XI (H ₁₀ C ₆ · C ₃ H ₄) ₂ Fe(CO) ₂	orange	108—112b)	1992	1931	
XII [(CH ₃) ₂ C · C ₃ H ₄] ₂ Fe(CO) ₂	gelb	92—95b)	1972	1908	2.88 ± 0.1
XIII [(CH ₃) ₂ C · C ₃ H ₄] ₂ Fe ₂ (CO) ₅	orange-rot	128—132	2024	1996 1969 1949 1934	5.11 ± 0.1
XIV [(C ₆ H ₅) ₂ CH · C ₃ H ₄] ₂ Fe ₂ (CO) ₄	rot-violett	ca. 200	2049	2000 1953	1773e)
XV (H ₁₁ C ₆ · C ₃ H ₄) ₂ Fe ₂ (CO) ₄	rot-violett	119—121	2049	1988 1942 (1799) 1764e)	2.95 ± 0.2
XVI [C ₃ H ₄ · C(CH ₃) ₂ · C(CH ₃) ₂ · C ₃ H ₄] ₂ Fe ₂ (CO) ₄	violett	200—220	2012	1988 1938 (1799) 1767e)	
XVII [(C ₆ H ₅) ₂ CH · C ₃ H ₄] ₂ Fe ₂ (CO) ₄	violett	56—61b)	2049	1992 1946 (1912) 1764e)	
XVIII [(C ₆ H ₅) ₂ CH · C ₃ H ₄ Fe(CO) ₃][PF ₆]	hellgelb	ca. 150	2119	2075 2062	
XIX (C ₆ H ₅) ₂ CH · C ₃ H ₄ Fe(CO) ₂ Cl	hellgelb	242—245	2123	2075 (Dubl.)	
XX (C ₆ H ₅) ₂ CH · C ₃ H ₄ Fe(CO) ₂ J	hellrot	122—125	2041	2000	
XXI (C ₆ H ₅) ₂ CH · C ₃ H ₄ · COFe(CO) ₂ OCH ₃	dunkelbraun	132—135	2037	1996	
	gelb	105—108	2045	1996	1637c)

a) Im Schmp.-Mikroskop (Reichert) bestimmt. b) Schmp. c) Brücken-Kohlenoxyd.

Fulven-eisentricarbonyl (I–III) entsprechen strukturell den schon früher beschriebenen Cyclopentadienon- bzw. Thiophendioxyd-eisentricarbonylen⁶⁾ und können wie diese durch zwei mesomere Grenzformen entspr. Ia↔Ib beschrieben werden. Nach Struktur Ib erhält das exocyclische C-Atom eine negative Ladung, die im phenyl-substituierten Komplex (I) durch Resonanz stabilisiert werden kann, worauf wahrscheinlich die auffallend dunkle Farbe dieser Verbindung zurückzuführen ist. In der *p*-chlorphenyl-substituierten Verbindung II dürfte die Ladung mehr an den elektronegativen Chloratomen lokalisiert sein, was mit der großen Bildungstendenz dieser Substanz in Zusammenhang gebracht werden kann.



Diese Anschauungen werden durch Dipolmomentmessungen gestützt. In den bekanntlich polaren Fulvenen ist der Ring gegenüber dem exocyclischen C-Atom negativ geladen, da z. B. Bis-[*p*-chlor-phenyl]-fulven ein kleineres Moment (0.68 D) als Diphenyl-fulven (1.34 D) zeigt⁷⁾. In den Eisentricarbonylverbindungen I und II ist dagegen durch die Beteiligung der Struktur Ib der elektrische Vektor im Fulven-Liganden entgegengesetzt gerichtet, wie sich aus dem größeren Gesamtmoment⁸⁾ von II gegenüber I ergibt (Tab. 1).

Als weitere Stütze für das Vorliegen einer negativen Partialladung am ω -ständigen C-Atom hat man die Reaktionsfähigkeit von I gegenüber protonen-aktiven Reagenzien anzusehen. So reagiert Diphenyl-fulven-eisentricarbonyl (I) mit Chlorwasserstoff in Benzol unter Bildung eines *Benzhydryl-cyclopentadienyl-eisentricarbonyl-Kations*, das als schwerlösliches Tetraphenylborat (XVII) bzw. Hexafluorophosphat (XVIII) isoliert werden konnte. Bei der Umsetzung von I mit konz. Salzsäure in Aceton reagiert das Kation weiter und ergibt unter Kohlenoxyd-Entwicklung die stabilen Endprodukte *Benzhydryl-cyclopentadienyl-eisendicarbonyl-chlorid* (XIX, 41–52%) und *Bis-[benzhydryl-cyclopentadienyl]-dieisen-tetracarbonyl* (XIV, 31–34%). Die Zersetzung von I mit Eisessig liefert ausschließlich XIV (97%)⁹⁾, das durch Jod quantitativ zum *Benzhydryl-cyclopentadienyl-eisendicarbonyl-jodid* (XX) gespalten wird.

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

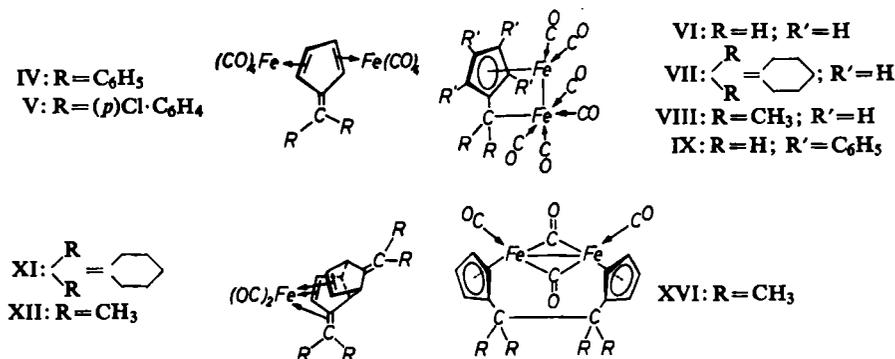
7) Vgl. hierzu G. W. WHELAND und D. E. MANN, J. chem. Physics 17, 264 [1949].

8) Das Gesamtmoment setzt sich vektoriell aus dem Moment des Liganden und dem senkrecht dazu wirksamen Partialmoment der Fe(CO)₃-Gruppe zusammen, das in beiden Fällen etwa den gleichen Beitrag liefert.

9) Die Bildung von XIV aus I entspricht formal einer Reduktion; die dabei noch zu erwartenden Oxydationsprodukte (vermutlich des Lösungsmittels) wurden nicht untersucht.

I setzt sich auch langsam mit Methanol um; das Reaktionsprodukt (XXI) enthält nach seinem IR-Spektrum zwei endständige Kohlenoxyd-Liganden sowie eine Brücken-CO-Gruppe.

Fulven-dieisen-octacarbonyle wurden bisher nur mit arylsubstituierten Fulvenen erhalten. Die hierfür vorgeschlagene Struktur (IV, V) beruht auf den relativ einfachen IR-Spektren dieser Verbindungen mit nur vier Valenzschwingungen endständiger Kohlenoxyd-Liganden sowie auf dem kleinen Dipolmoment von IV (1.73 ± 0.2 D), das sich nur wenig vom Moment des freien Diphenyl-fulvens ($1.34^{7)}$; 1.40 D¹⁰⁾ unterscheidet. Damit scheint eine bezüglich des Fulvenrings symmetrische Anordnung von zwei $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen vorzuliegen, von denen jede durch ein π -Elektronenpaar an den organischen Liganden gebunden ist¹¹⁾. Fulven-dieisen-octacarbonyle sind thermisch nicht sehr stabil; so zerfällt IV in Lösung schon bei etwa $60-70^\circ$ teilweise in I und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder reagiert mit überschüssigem Fulven unter Bildung von I.



Fulven-dieisen-hexacarbonyle (VI–IX) zeigen in ihren Spektren fünf Valenzschwingungen für endständige Kohlenoxydgruppen. Die großen Dipolmomente von VI und VII lassen nur solche Strukturen zu, in denen beide Eisencarbonylgruppen von der gleichen Seite her an den Fulvenring gebunden sind. Unter dieser Voraussetzung bleibt noch offen, ob sich die Kohlenoxyd-Liganden im Verhältnis 3 : 3⁵⁾ oder 4 : 2 auf die beiden Eisenatome verteilen. Nach vorläufigen Untersuchungen an VI⁴⁾ liegt sehr wahrscheinlich letztere Struktur vor. Die Verbindungen VII–IX sind demnach wohl als Derivate des *Methylen-cyclopentadienyl-dieisen-hexacarbonyls* (VI) zu formulieren.

Mit ω,ω -Diphenyl-fulven isoliert man in kleinen Mengen eine *Dieisen-pentacarbonyl-Verbindung* (X), deren Struktur sich wahrscheinlich von den vorher beschriebenen Hexacarbonylkomplexen ableitet, indem das σ -gebundene Eisenatom – vermutlich aus sterischen Gründen – nur drei Kohlenoxydgruppen trägt und somit eine effektive Elektronenanzahl von nur 34 erreicht.

¹⁰⁾ E. D. BERGMANN und E. FISHER, Bull. Soc. chim. France 17, 1084 [1950].

¹¹⁾ Vgl. hierzu auch Acrylnitril-eisentetracarbonyl (S. F. A. KETTLE und L. E. ORGEL, Chem. and Ind. 1960, 49).

ω,ω -Dimethyl- und ω,ω -Cyclopentamethylen-fulven dimerisieren langsam bereits bei Raumtemperatur¹²⁾, wahrscheinlich im Sinne einer Diels-Alder-Addition¹³⁾. Die aus diesen Fulvenen dargestellten *Di-fulven-eisendicarbonyl* XI und XII leiten sich offensichtlich von solchen Dimeren ab. Mit diesem Strukturvorschlag ist das an XII gemessene Dipolmoment größenordnungsmäßig in Übereinstimmung.

ω,ω -Dimethyl-fulven bildet ferner auch eine Verbindung des Typs *Di-fulven-dieisen-pentacarbonyl* (XIII); ihre Struktur ist noch unbekannt.

Die zweikernigen Komplexe XIV und XV enthalten CO-Brücken und sind nach ihren Eigenschaften und IR-Spektren eindeutig Derivate des bekannten $(C_5H_5)_2Fe_2(CO)_4$ ²⁾ und somit als *Bis-[benzhydryl-cyclopentadienyl]-* (XIV) bzw. *Bis-[cyclohexyl-cyclopentadienyl]-dieisen-tetracarbonyl* zu formulieren. Eine Struktur entspr. XVI scheidet aus sterischen Gründen aus; ferner zeigt die schon erwähnte Jod-Spaltung von XIV, daß die beiden Cyclopentadienyl-Liganden getrennt sind.

Bis-[cyclohexyl-cyclopentadienyl]-dieisen-tetracarbonyl (XV) weist in Benzol ein Dipolmoment von 2.95 ± 0.2 D auf und kann demnach keine zentrosymmetrische Struktur besitzen. Nach Untersuchungen an $(C_5H_5)_2Fe_2(CO)_4$ und $(CH_3C_5H_4)_2Fe_2(CO)_4$, die in Benzol ähnliche Momente (3.10 ± 0.1 D) zeigen, hat man auch hier — jedenfalls in Lösung — eine gewinkelte Molekülgestalt anzunehmen, wobei die Eisenatome und Kohlenoxyd-Brückenliganden nicht mehr in einer Ebene liegen⁴⁾.

Die mit ω,ω -Dimethyl-fulven isolierte *zweikernige Verbindung XVI* unterscheidet sich von *Bis-[isopropyl-cyclopentadienyl]-dieisen-tetracarbonyl* (XVIa), das zum Vergleich aus Isopropyl-cyclopentadien und $Fe(CO)_5$ dargestellt wurde. Es wird angenommen, daß in XVI eine intramolekulare oder intermolekulare Verknüpfung der Fulven-Liganden vorliegt.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen eines durch die UNION CARBIDE CORPORATION, New York, unterstützten Forschungsprogramms ausgeführt. Wir danken den Direktoren der EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES, Brüssel, Herrn Dr. R. H. GILLETTE und Herrn Dr. C. E. SUNDERLIN, für die Förderung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Mitbearbeitet von J. NIELSEN und A. GERONDAL *)

Alle hier beschriebenen Organo-eisencarbonyl sind in Lösung luft- und lichtempfindlich; ihre Darstellung und Isolierung hat daher unter Ausschluß des Luftsauerstoffs zu erfolgen. Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

1. Verbindungen aus ω,ω -Diphenyl-fulven

a) *Umsetzung mit $Fe_2(CO)_9$* : 28 g ω,ω -Diphenyl-fulven¹⁴⁾ (122 mMol), 88 g $Fe_2(CO)_9$ (244 mMol) und 150 ccm Petroläther (Sdp. 40–60°) werden in einen 300-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Thermometer eingebracht. Nach Spülen mit Stickstoff verschließt man das obere Ende des Kühlers mit einem Hg-Überdruckventil und erwärmt

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

12) J. THIELE und H. BALHORN, Liebigs Ann. Chem. 381, 1 [1906].

13) Vgl. K. ALDER, F. W. CHAMBERS und W. TRIMBORN, Liebigs Ann. Chem. 566, 27 [1950],

14) J. THIELE, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 666 [1900].

unter Rühren auf 40° (Innentemperatur), bis nach etwa 3 Stdn. alles $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ umgesetzt ist. Die Reaktion verläuft praktisch ohne Kohlenoxyd-Entwicklung, da dieses bereits in situ mit weiterem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter Bildung von zwei Moll. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ weiterreagiert. Man filtriert (G 3) noch warm von 30–40 g orangefarbenem $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ (IV) ab und wäscht mit wenig Petroläther nach. Aus dem dunkel gefärbten Filtrat erhält man beim Abkühlen 5–13 g dunkelviolette Kristalle von $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_3$ (I), die abfiltriert werden, bevor erneut IV auskristallisiert. Das Filtrat wird durch Einengen i. Vak. (Rotationsverdampfer) vom Lösungsmittel und Eisenpentacarbonyl weitgehend befreit, wobei noch kleine Mengen von I und IV auskristallisieren. Die Mutterlauge nimmt man mit wenig Petroläther auf und chromatographiert an Al_2O_3 („Woelm“). Mit Petroläther eluiert zunächst restliches $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und anschließend — bei steigendem Benzol-Zusatz — restliches IV. I zersetzt sich infolge seiner Protonenempfindlichkeit auf der Säule und wird daher i. a. nicht isoliert. Nachdem mit reinem Benzol ein rotes Harz eluiert ist, erhält man durch ein Benzol/Äther-Gemisch (ca. 10:1) ein violettes Eluat, aus dem nach Abziehen des Lösungsmittels 0.2 g violette Nadeln von $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ (X) auskristallisieren. Ausb. an I: 11–30%, an IV: 49–66% d. Th; I, IV und X werden durch Rekrystallisation aus konz. Benzollösungen unter Zusatz von Petroläther gereinigt (N_2 -Schutz). I läßt sich auch aus Benzol/Methanol umkristallisieren; die ausgefallenen Kristalle sind jedoch sofort abzufiltrieren, da bei längerer Einwirkung von Methanol nur noch die gelben Prismen des Umwandlungsproduktes $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{COFe}(\text{CO})_2\text{OCH}_3$ (XXI) isoliert werden.

ω - ω -Diphenyl-fulven-eisentricarbonyl (I) bildet tiefviolette bis schwarze Prismen mit dunkelbraunem Strich, die an der Luft bei Lichtausschluß längere Zeit haltbar sind. Sie lösen sich gut mit rotbrauner Farbe in Benzol oder Aceton, mäßig in Äther und wenig in Petroläther oder Methanol.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_3$ (370.2) Ber. C 68.12 H 3.81 Fe 15.08 O 12.97
Gef. C 68.11 H 3.92 Fe 15.21 O 12.87 Mol.-Gew. 387

ω - ω -Diphenyl-fulven-dieisen-octacarbonyl (IV) zeigt ähnliche Löslichkeiten wie I und ist in Lösung hitzeempfindlich.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ (566.1) Ber. C 55.16 H 2.50 Fe 19.74 O 22.61
Gef. C 55.36 H 2.46 Fe 20.11 O 22.52 Mol.-Gew. 611, 536

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ (X) löst sich gut in Benzol oder Äther mit dunkelroter Farbe, weniger in Methanol und kaum in Petroläther.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ (482.1) Ber. C 57.30 H 2.93 Fe 23.17 O 16.60
Gef. C 57.66 H 2.84 Fe 23.16 O 16.44 Mol.-Gew. 503, 504

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{COFe}(\text{CO})_2\text{OCH}_3$ (XXI) bildet gelbe Prismen, die sich bei längerem Aufbewahren an der Luft braun färben. Sie lösen sich gut in Benzol, wenig in Methanol und kaum in Petroläther.

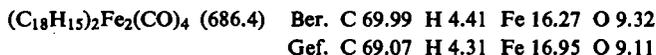
$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{COFe}(\text{CO})_2\text{OCH}_3$ (402.2) Ber. C 65.69 H 4.51 Fe 13.89 O 15.91
Gef. C 65.69 H 4.53 Fe 13.74 O 15.91
Mol.-Gew. 360, 366

Weitere Banden im IR-Spektrum: 3030, 2958, 2898/cm (Methyl), ca. 1031/cm (CH_3O , breit intensiv).

b) *Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$* : 11.5 g *ω - ω -Diphenyl-fulven* (50 mMol), 15 ccm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (110 mMol) und 150 ccm Petroläther (Sdp. 50–60°) werden in einem 500 ccm fassenden, mit N_2 gespülten Rührautoklaven 3 Stdn. auf 165° erhitzt. Violette Kristalle von *Bis-[benzhy-*

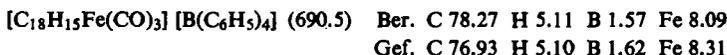
dryl-cyclopentadienyl]-diesien-tetracarbonyl (XIV, 9.68 g = 47%) werden abfiltriert; das rote Filtrat ergibt durch Chromatographie an Al_2O_3 : $\text{Fe}(\text{CO})_5$, ein rotes, organisches Harz und 3.9 g I (21%).

XIV bildet sehr feine, dunkelrote bis violette Kristalle und läßt sich infolge seiner geringen Löslichkeit nur schwierig umkristallisieren; es wurde zur Entfernung von Eisen und organischen Verunreinigungen mit Aceton/konz. Salzsäure (15 : 1), Aceton und Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

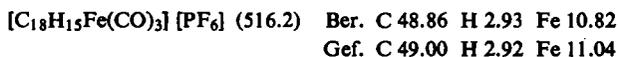


Man erhält XIV in größerer Reinheit bei der Säurezersetzung von I.

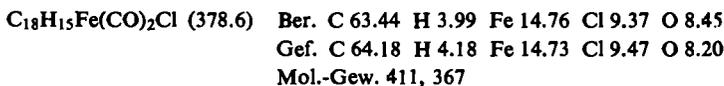
c) *Reaktionen von I mit Säuren*: In eine Lösung von 2.12 g I (5.70 mMol) in 15 ccm absol. Benzol wird bei 0° trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Das gebildete Hydrochlorid fällt sofort als dunkelbraunes Öl aus und hinterbleibt nach Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. als zähes, nichtkristallisierendes Harz. Man löst es in 15 ccm Methanol und fügt eine konz. Methanollösung von 2.15 g $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (5.90 mMol) zu, worauf rasch 1.94 g hellgelbe Prismen des *Tetraphenylborats XVII* (49%) auskristallisieren, die abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Sie sind lichtempfindlich, lösen sich gut in Aceton oder Methylenchlorid, mäßig in Benzol oder Alkoholen und kaum in Petroläther.



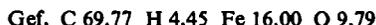
Entsprechend läßt sich das *Hexafluorophosphat XVIII* darstellen. Ausgehend von 2.5 g I und 2 g NH_4PF_6 , erhält man 2.8 g (80%) XVIII in hellgelben Blättchen, die zur Analyse aus Aceton/Methanol umkristallisiert werden.



Eine Lösung von 4.93 g I (13.3 mMol) in 30 ccm Aceton wird langsam mit 3 ccm konz. Salzsäure versetzt. Unter Gasentwicklung fallen 1.60 g feine, rotviolette Kristalle von XIV (34%) aus. Das i. Vak. eingeeengte Filtrat ergibt 2.07 g rote Kristalle des *Dicarbonylchlorids XIX* (41%), die mit wenig Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. XIX löst sich gut in Benzol oder Aceton, wenig in Alkohol, kaum in Petroläther und ist in Lösung luftempfindlich.



Einer Lösung von 3.00 g I (8.33 mMol) in 20 ccm Aceton läßt man langsam ein Gemisch von je 4 ccm Eisessig und Aceton zutropfen, worauf sich unter Gasentwicklung 2.52 g feine, violette Kristalle von XIV und aus dem eingeeengten Filtrat weitere 0.18 g (97% d. Th.) abscheiden. Das Produkt ist nach Waschen mit Aceton und Trocknen i. Vak. analysenrein.



d) *Spaltung von XIV mit Jod*: Eine Suspension von 1.71 g XIV (2.50 mMol) in 3 ccm Chloroform wird mit einer Lösung von 0.635 g Jod (2.50 mMol) in 15 ccm Chloroform versetzt. Zur sofort entstehenden dunkelbraunen Lösung des *Dicarbonyljodids XX* fügt man Petroläther bis zur beginnenden Trübung, filtriert die dunkelbraunen Kristalle nach einiger Zeit ab und fällt aus der Mutterlauge mit Petroläther restliches XX aus. Ausb. 2.18 g (93%)

d. Th.). XX löst sich leicht in Chloroform oder Benzol, mäßig in Äther, wenig in Methanol und kaum in Petroläther.

$C_{18}H_{15}Fe(CO)_2J$ (469.1) Ber. C 51.20 H 3.00 Fe 11.92 O 6.82
Gef. C 51.43 H 3.18 Fe 11.64 O 7.01 Mol.-Gew. 405

2. Verbindungen aus ω,ω -Bis-[*p*-chlor-phenyl]-fulven

a) *Umsetzung mit $Fe_2(CO)_9$* : Wie unter 1. a) beschrieben, setzt man 29.9 g ω,ω -Bis-[*p*-chlor-phenyl]-fulven⁷⁾ (100 mMol) mit 72.8 g $Fe_2(CO)_9$ (200 mMol) bei 40° in Petroläther (200 ccm) um. Nach 3 Stdn. werden 36.9 g orangebraune Kristalle von ω,ω -Bis-[*p*-chlor-phenyl]-fulven-eisentricarbonyl (II) abfiltriert; beim Abziehen des Lösungsmittels und Eisenpentacarbonyls im Wasserstrahlvak. erhält man weitere 0.75 g. Der in Petroläther gelöste Rückstand wird von wenig dunkelgrünem $Fe_3(CO)_{12}$ abfiltriert und liefert bei der Chromatographie an Silicagel neben roten, harzartigen Produkten noch 0.75 g II, das durch ein Petroläther/Äther-Gemisch (10 : 1) eluiert wird. Gesamtausb. 87.5% d. Th.

b) ω,ω -Bis-[*p*-chlor-phenyl]-fulven-dieisen-octacarbonyl (V) wird unter den gleichen Reaktionsbedingungen, jedoch bei nur 1stdg. Rühren bei 40°, isoliert. 25.7 g II (58%) werden abfiltriert; das Präparat ist noch mit nichtumgesetztem $Fe_2(CO)_9$ (5.0 g = 7%) vermengt. $C_{18}H_{12}Cl_2Fe_2(CO)_8$ (V, 4.1 g = 6.5%) kristallisiert aus dem Filtrat nach Einengen i. Vak. auf etwa 50 ccm. Durch Chromatographie der Mutterlauge an Silicagel ist weiteres V (1.0 g) erhältlich, das jedoch häufig durch Bis-[*p*-chlor-phenyl]-fulven verunreinigt ist und von diesem durch erneute Chromatographie oder Umkristallisation aus Äther/Petroläther abgetrennt wird.

II und V lösen sich gut in Benzol oder Aceton, wenig in Petroläther und sind in Lösung luftempfindlich.

$C_{18}H_{12}Cl_2Fe(CO)_3$ (439.1) Ber. C 57.44 H 2.75 Fe 12.27 O 10.93
Gef. C 57.63 H 2.73 Fe 12.67 O 11.15
Mol.-Gew. 507, 493

$C_{18}H_{12}Cl_2Fe_2(CO)_8$ (635.0) Ber. C 49.17 H 1.90 Fe 17.59 Cl 11.17 O 20.16
Gef. C 49.44 H 2.14 Fe 18.25 Cl 11.66 O 20.09
Mol.-Gew. 712

3. Verbindungen aus ω,ω -Cyclopentamethylen-fulven

Umsetzung mit $Fe_2(CO)_9$: Entspr. 1. a) werden 31 g frisch dargestelltes ω,ω -Cyclopentamethylen-fulven¹⁵⁾ (212 mMol) mit 154.5 g $Fe_2(CO)_9$ (425 mMol) in 300 ccm Petroläther $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei 40° umgesetzt. Die filtrierte, dunkelbraune Lösung wird bei 30°/12 Torr maximal eingengt, der ölige Rückstand mit Petroläther aufgenommen und an neutralem Al_2O_3 chromatographiert. Die Eluate mit Petroläther und Petroläther/Benzol werden in vier Fraktionen aufgeteilt, diese stark eingengt und zur Kristallisation im Kühlschrank aufbewahrt. Sie ergeben zunächst 2.95 g dunkelrotes $C_{11}H_{14}Fe_2(CO)_6$ (VII) (3.3%). Aus der Mutterlauge der Petrolätherfraktion erhält man 1.7 g ($C_{11}H_{14}$)₂ $Fe(CO)_2$ (XI) (2%) und aus der Mutterlauge der letzten Petroläther/Benzol-Fraktion 0.68 g $C_{11}H_{14}Fe(CO)_3$ (III) (1.1%). Zwei weitere, mit Benzol/Äther sowie Äther/Äthylacetat (4 : 1) erhältliche Eluate ergeben

¹⁵⁾ a) E. P. KOHLER und J. KABLE, J. Amer. chem. Soc. **57**, 917 [1935]; b) J. H. DAY und J. C. LUKMAN, C. A. **47**, 8658 f [1953]. Das nach ^{15a)} dargestellte Produkt zeigte einen höheren Sdp. (118–120°/17 Torr) als in der Lit. angegeben (78–80°/25 Torr ^{15a)}; 80–82°/25 Torr ^{15b)}). Ber. C 90.36 H 9.65; gef. C 90.22 H 9.58. Dipolmoment ($\mu_D = 1.65 \pm 0.07$ D) und Molrefraktion (49.85 cm³), berechnet mit $d_4^{20} = 0.963$ g/cm³ und $n_D^{20} = 1.5715$ (vgl. 1.5472^{15b)}), entsprechen den erwarteten Werten. Aus Atomrefraktionen und Inkrementen unter Berücksichtigung des bei alkylsubst. Fulvenen gewöhnlich beobachteten Exaltationswertes 2.6 cm³ (vgl. J. H. DAY, Chem. Reviews **53**, 182 [1953]) erhält man als theoret. Wert 49.8 cm³.

nach Einengen dunkelbraune Öle, aus denen nach Zusatz von wenig Petroläther und längerem Aufbewahren bei 4° ($C_{11}H_{15}_2Fe_2(CO)_4$ (XV; insges. 3.7 g = 6.7%) kristallisiert. Die Komplexverbindungen werden durch Rekrystallisation aus Benzol/Petroläther oder warmem Petroläther gereinigt; XI und III sind besonders gut löslich.

$C_{11}H_{14}Fe(CO)_3$ (286.1)	Ber. C 58.76 H 4.93 O 16.78 Gef. C 58.56 H 4.69 O 17.02	Mol.-Gew. 288
$C_{11}H_{14}Fe_2(CO)_6$ (426.0)	Ber. C 47.93 H 3.31 O 22.54 Gef. C 48.03 H 3.23 O 22.68	Mol.-Gew. 467, 459
$(C_{11}H_{14})_2Fe(CO)_2$ (404.3)	Ber. C 71.29 H 6.99 O 7.91 Gef. C 71.13 H 6.71 O 8.23	
$(C_{11}H_{15})_2Fe_2(CO)_4$ (518.2)	Ber. C 60.26 H 5.84 O 12.36 Gef. C 60.30 H 5.24 O 12.66	Mol.-Gew. 514

4. Verbindungen aus ω,ω -Dimethyl-fulven

a) *Umsetzung mit $Fe_2(CO)_9$* : 23.9 g frisch dargestelltes ω,ω -Dimethyl-fulven^{14, 16)} (225 mMol), Sdp. 49–50°/14 Torr, n_D^{25} 1.5420, und 164 g $Fe_2(CO)_9$ (450 mMol) in 300 ccm Petroläther werden entspr. 1. a) umgesetzt und der nach Einengen i. Vak. erhaltene Rückstand in 50 ccm Petroläther aufgenommen. Beim Aufbewahren im Kühlschrank (12 Std.) kristallisieren 7.9 g ($C_8H_{10}_2Fe_2(CO)_5$ (XIII) (3.8% d. Th.) aus. Bei der Chromatographie der Mutterlauge an Al_2O_3 eluiert man mit Petroläther ca. 3 g ($C_8H_{10}_2Fe(CO)_2$ (XII) und mit Petroläther/Benzol-Gemischen 1.1 g $C_8H_{10}Fe_2(CO)_6$ (VIII) sowie 0.8 g XIII. Die Verbindungen kristallisieren aus den eingeeengten Fraktionen erst bei längerem Aufbewahren; sie werden aus Benzol/Petroläther oder warmem Petroläther umkristallisiert.

$C_8H_{10}Fe_2(CO)_6$ (385.9)	Ber. C 43.57 H 2.61 O 24.88 Gef. C 43.94 H 2.64 O 24.92	
$(C_8H_{10})_2Fe(CO)_2$ (324.2)	Ber. C 66.68 H 6.22 Fe 17.23 O 9.88 Gef. C 66.76 H 5.96 Fe 17.33 O 9.82	Mol.-Gew. 331, 357
$(C_8H_{10})_2Fe_2(CO)_5$ (464.1)	Ber. C 54.35 H 4.34 O 17.25 Gef. C 54.39 H 4.36 O 17.52	Mol.-Gew. 437, 492

b) *Umsetzung mit $Fe(CO)_5$* : Bei 7stdg. Erhitzen (150°) von 21.2 g ω,ω -Dimethyl-fulven (200 mMol), 58 g $Fe(CO)_5$ (295 mMol) und 90 ccm Petroläther (Sdp. 50–60°) im 500-ccm-Autoklaven erhält man eine rotbraune Lösung. Nach Abziehen der im Wasserstrahlvak. flüchtigen Anteile wird der Rückstand an Al_2O_3 chromatographiert. Benzol und Benzol/Äther-Gemische (9:1) eluieren mehrere dunkelgefärbte Fraktionen; sie ergeben beim Eindampfen nichtkristallisierende Öle, in denen IR-spektroskopisch zweikernige Carbonylkomplexe mit CO-Brücken (XVI oder XVIa) nachzuweisen sind. Lediglich aus einem mehr violett gefärbten Eluat kristallisieren 1.57 g ($C_8H_{10}_2Fe_2(CO)_4$ (XVI) (3.6%). Die aus warmem Benzol umkristallisierte Verbindung ist noch nicht völlig rein (Zers. bei 200–220°).

$(C_8H_{10})_2Fe_2(CO)_4$ (436.1)	Ber. C 55.08 H 4.62 Fe 25.62 O 14.68 Gef. C 52.42 H 3.70 Fe 27.29 O 16.31	
-----------------------------------	--	--

c) *Bis-[isopropyl-cyclopentadienyl]-diesien-tetracarbonyl* (XVIa) erhält man durch 12stdg. Erhitzen von 2.85 g *Isopropyl-cyclopentadien*¹⁷⁾ (26.4 mMol), 5.8 g $Fe(CO)_5$ (30 mMol) und 5 ccm Petroläther (Sdp. 50–60°) im Bombenrohr auf 150°. XVIa kristallisiert aus der filtrierten und i. Vak. eingeeengten, rotbraunen Reaktionslösung nach mehrtägigem Aufbe-

16) G. CRANE, C. E. BORD und A. L. HERME, J. Amer. chem. Soc. 67, 1237 [1945].

17) K. ZIEGLER, H. G. GELLERT, H. MARTIN, K. NAGEL und J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. 589, 91 [1954].

Tab. 2. Dipolmoment-Messungen

x_2	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta\rho_{12}$	
<i>C</i> ₁₈ <i>H</i> ₁₄ <i>Fe</i> (<i>CO</i>) ₃ (I)			
0.00354	0.0302	0.00511	$P_{2\infty} = 206.5 \pm 4.5 \text{ cm}^3$
0.00386	0.0328	0.00565	${}_D P_E = 106.5 \pm 4.0 \text{ cm}^3$
0.00502	0.0418	0.00732	$\mu_D = 2.21 \pm 0.1 \text{ D}$
0.00574	0.0496	0.00845	$\mu_{15\%} = 2.03 \pm 0.2 \text{ D}$
0.00730	0.0618	0.01051	
0.00979	0.0839	0.01394	
<i>C</i> ₁₈ <i>H</i> ₁₄ <i>Fe</i> ₂ (<i>CO</i>) ₈ (IV)			
0.00148	0.0085	0.00361	$P_{2\infty} = 208.1 \pm 7.7 \text{ cm}^3$
0.00190	0.0111	0.00454	${}_D P_E = 146.5 \pm 7.0 \text{ cm}^3$
0.00207	0.0122	0.00486	$\mu_D = 1.73 \pm 0.2 \text{ D}$
0.00230	0.0137	0.00535	$\mu_{15\%} = 1.39 \pm 0.3 \text{ D}$
0.00377	0.0223	0.00891	
<i>C</i> ₁₈ <i>H</i> ₁₄ <i>Fe</i> ₂ (<i>CO</i>) ₅ (X)			
0.00160	0.0582	0.00378	$P_{2\infty} = 631.8 \pm 24.5 \text{ cm}^3$
0.00184	0.0647	0.00413	${}_D P_E = 131.5 \pm 6.0 \text{ cm}^3$
0.00235	0.0862	0.00537	$\mu_D = 4.94 \pm 0.2 \text{ D}$
0.00260	0.0953	0.00587	$\mu_{15\%} = 4.84 \pm 0.2 \text{ D}$
<i>C</i> ₁₈ <i>H</i> ₁₂ <i>Cl</i> ₂ <i>Fe</i> (<i>CO</i>) ₃ (II)			
0.00205	0.0370	0.00395	$P_{2\infty} = 353.3 \pm 7.1 \text{ cm}^3$
0.00249	0.0450	0.00491	${}_D P_E = 116.2 \pm 4.0 \text{ cm}^3$
0.00267	0.0476	0.00512	$\mu_D = 3.40 \pm 0.1 \text{ D}$
0.00378	0.0673	0.00735	$\mu_{15\%} = 3.24 \pm 0.1 \text{ D}$
<i>C</i> ₁₁ <i>H</i> ₁₄ <i>Fe</i> ₂ (<i>CO</i>) ₆ (VII)			
0.00220	0.0532	0.00447	$P_{2\infty} = 428.1 \pm 10.6 \text{ cm}^3$
0.00304	0.0716	0.00615	${}_D P_E = 109.9 \pm 5.0 \text{ cm}^3$
0.00460	0.1070	0.00926	$\mu_D = 3.94 \pm 0.1 \text{ D}$
0.00588	0.1381	0.01160	$\mu_{15\%} = 3.84 \pm 0.1 \text{ D}$
<i>(C</i> ₁₁ <i>H</i> ₁₅ <i>)</i> ₂ <i>Fe</i> ₂ (<i>CO</i>) ₄ (XV)			
0.00086		0.00229	$P_{2\infty} = 327.2 \pm 17.7 \text{ cm}^3$
0.00102	0.0163	0.00241	${}_D P_E = 149.7 \pm 6.0 \text{ cm}^3$
0.00120	0.0184	0.00279	$\mu_D = 2.95 \pm 0.2 \text{ D}$
0.00173	0.0252	0.00402	$\mu_{15\%} = 2.75 \pm 0.3 \text{ D}$
x_2	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta\rho_{12}$	$\Delta_D n_{12}^2$
<i>(C</i> ₈ <i>H</i> ₁₀ <i>)</i> ₂ <i>Fe</i> (<i>CO</i>) ₂ (XII)			
0.00308	0.0400	0.00355	0.0038
0.00437	0.0553	0.00497	0.0054
0.00473	0.0625	0.00540	0.0062
0.00530	0.0672	0.00595	0.0063
0.01075	0.1335	0.01199	0.0128
			$P_{2\infty} = 262.7 \pm 8.3 \text{ cm}^3$
			${}_D P_E = 93.1 \pm 2.2 \text{ cm}^3 \text{ (exp.)}$
			$\mu_D = 2.88 \pm 0.1 \text{ D}$
			$\mu_{15\%} = 2.76 \pm 0.1 \text{ D}$
<i>(C</i> ₈ <i>H</i> ₁₀ <i>)</i> ₂ <i>Fe</i> ₂ (<i>CO</i>) ₅ (XIII)			
0.00247	0.0949	0.00511	0.0055
0.00366	0.1404	0.00739	0.0083
0.00465	0.1826	0.00949	0.0108
0.00541	0.2079	0.01109	0.0123
			$P_{2\infty} = 661.4 \pm 15.9 \text{ cm}^3$
			${}_D P_E = 128.4 \pm 2.1 \text{ cm}^3 \text{ (exp.)}$
			$\mu_D = 5.11 \pm 0.1 \text{ D}$
			$\mu_{15\%} = 5.01 \pm 0.1 \text{ D}$
<i>C</i> ₁₁ <i>H</i> ₁₄			
0.00425	0.0170		0.0017
0.00659	0.0275	0.00074	0.0025
0.01017	0.0421	0.00160	0.0042
0.01100	0.0452	0.00160	0.0043
0.01588	0.0652	0.00245	0.0061
			$P_{2\infty} = 105.8 \pm 2.4 \text{ cm}^3$
			${}_D P_E = 50.4 \pm 1.2 \text{ (49.8 cm}^3 \text{ 15)}$
			$\mu_D = 1.65 \pm 0.07 \text{ D}$

wahren und wird aus Benzol/Methanol bei -70° umkristallisiert (0.5 g). Im Gegensatz zu XVI ist es in den gebräuchlichen Solventien leicht löslich; Schmp. $56-61^\circ$.

$(C_8H_{11})_2Fe_2(CO)_4$ (438.1) Ber. C 54.83 H 5.06 Fe 25.49 O 14.61

Gef. C 54.94 H 5.15 Fe 25.94 O 15.00 Mol.-Gew. 409, 460

5. Verbindung aus 2.3.4.5-Tetraphenyl-fulven

Umsetzung mit $Fe_3(CO)_{12}$: 19.1 g Tetraphenyl-fulven¹⁸⁾ und 37.8 g $Fe_3(CO)_{12}$ (Molverh. 1 : 1.5) werden in 200 ccm Petroläther (Sdp. ca. 120°) 3·Std. bei 105° umgesetzt und noch heiß von ca. 20 g schwerlöslichen Produkten abfiltriert. Aus dem eingeeengten Filtrat kristallisieren beim Abkühlen 11.9 g $C_{30}H_{22}Fe_2(CO)_6$ (IX) (36%), das aus Benzol/Petroläther rekristallisiert wird.

$C_{30}H_{22}Fe_2(CO)_6$ (662.3) Ber. C 65.28 H 3.35 Fe 16.86 O 14.50

Gef. C 65.56 H 3.07 Fe 16.30 O 14.43 Mol.-Gew. 685, 644

6. Messung der Dipolmomente

Alle Substanzen wurden in Benzol bei 25.0° vermessen. Bezüglich der Versuchsanordnung und Auswertung (nach HEDESTRAND) wird auf frühere Arbeiten^{19,4)} verwiesen. Bei den stärker gefärbten Verbindungen ließ sich die Molrefraktion ${}_D P_E$ nicht experimentell bestimmen; sie wurde in diesen Fällen aus den Molrefraktionen des betreffenden Fulvens⁷⁾ und den Werten $Fe = 15.0$, $CO = 5.0 \text{ cm}^3$ berechnet. Die in Tab. 2 neben μ_D noch angegebenen Momente $\mu_{1.5\%}$ wurden unter Annahme einer zusätzlichen Atompolarisation von $0.15 {}_D P_E$ berechnet und sind als untere Grenzwerte der Gesamtmomente zu betrachten.

¹⁸⁾ W. DILTNEY und P. HUCHTEMANN, J. prakt. Chem. **154**, 250 [1940].

¹⁹⁾ E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 223 [1956].