

ERNST OTTO FISCHER und KONRAD FICHTEL

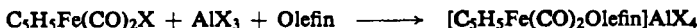
Äthylen-Metall-Komplexe, III¹⁾

**Untersuchungen zur Komplexbildung von Mono- und
Diolefinen im System
Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-halogenid/Halogenacceptor**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 3. März 1962)

Es wird über Untersuchungen im Reaktionssystem $C_5H_5Fe(CO)_2Hal$ /Mono- bzw. Diolefin/Acceptor berichtet, das gemäß



zu π -Komplexen der eingesetzten Olefine führt. Ein stöchiometrischer Überschuß an Acceptor — als solche können zahlreiche Friedel-Crafts-Katalysatoren, wie z. B. $TiCl_4$, $InCl_3$, $ZnCl_2$ oder $FeCl_3$, Verwendung finden — über das Molverhältnis 1 : 3 hinaus bringt keine wesentliche Verbesserung der Ausbeute. Als Beispiele für Monoolefine wurden Propylen, *cis*-Buten-(2), Octadecen-(1), Cyclohexen, Cycloocten, als Beispiele für Diolefine Butadien-(1,3) und Cyclohexadien-(1,3) zu π -Komplexen umgesetzt. Diese treten nur mit einer Doppelbindung in die Komplexbildung ein, die zweite wird aus der ursprünglichen Konjugation freigesetzt.

Vor einiger Zeit hatten wir über ein neues Verfahren zur Darstellung kationischer gemischter Äthylen-Metall-Komplexe berichtet, das die Ionen $[C_5H_5Fe(CO)_2C_2H_4]^{\oplus}$, $[C_5H_5Mo(CO)_3C_2H_4]^{\oplus}$ und $[C_5H_5W(CO)_3C_2H_4]^{\oplus}$ zugänglich machte²⁾. Ihre Darstellung war durch eine Umsetzung der Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-halogenide unter Äthylen-Druck in Gegenwart von halogenabziehendem Aluminiumhalogenid im Sinne der Umsetzung



gelungen. Ebenso konnte $[Mn(CO)_5C_2H_4]AlCl_4$ aus $Mn(CO)_5Cl$, $AlCl_3$ und C_2H_4 gewonnen werden³⁾. $Re(CO)_5Cl$, $AlCl_3$ und C_2H_4 hingegen ergaben $[Re(CO)_4(C_2H_4)_2]^{\oplus}$, ein auffallend stabiles Di-äthylen-metall-carbonyl-Komplexion⁴⁾.

Die Verwendung von Kohlenoxyd anstelle des Äthylens hatte ferner die entsprechenden Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Kationen $[C_5H_5Fe(CO)_3]^{\oplus(2,5)}$, $[C_5H_5Mo(CO)_4]^{\oplus(5)}$ und $[C_5H_5W(CO)_4]^{\oplus(5)}$ sowie als erstes reines Metall-carbonyl-Kation $[Mn(CO)_6]^{\oplus(3,5)}$ zugänglich gemacht. Für $[C_5H_5Fe(CO)_3]^{\oplus}$ wurde inzwischen unabhängig eine weitere Darstellungsmethode bekannt⁶⁾, wir selbst erhielten aus $C_5H_5Cr(CO)_3H/BF_3 \cdot O(CH_3)_2$

1) II. Mitteil.: E. O. FISCHER und P. KUZEL, Z. Naturforsch. 16b, 475 [1961].

2) E. O. FISCHER und K. FICHTEL, Chem. Ber. 94, 1200 [1961].

3) E. O. FISCHER und K. ÖFELE, Angew. Chem. 73, 581 [1961].

4) E. O. FISCHER und K. ÖFELE, Angew. Chem. 74, 76 [1962].

5) E. O. FISCHER, K. FICHTEL und K. ÖFELE, Chem. Ber. 95, 249 [1962].

6) A. DAVISON, M. L. H. GREEN und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1961, 3172.

unter CO-Druck auch gelbes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_4]^{(7)}$, aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}/\text{AlCl}_3/\text{CO}$ stellten schließlich HIEBER und Mitarb. farbloses $[\text{Re}(\text{CO})_6]^{(8)}$ dar.

Zum weiteren Ausbau des Reaktionsprinzips befaßten wir uns an Hand der leicht zugänglichen und wegen ihrer Koordinationszahl besonders geeigneten Modellverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ inzwischen mit einigen spezielleren Fragen⁹⁾: dem Einfluß eines Überschusses an Acceptor für die Ausbeute, der Brauchbarkeit anderer Friedel-Crafts-Katalysatoren, der Ausdehnung auf weitere Monoolefine und dem Verhalten der Diolefine im System. Als Fällungsanion fand stets Hexafluorophosphat Verwendung.

ÜBERSCHUSS AN HALOGENACCEPTOR

Um zu sehen, ob Aluminiumhalogenid nur die Metall-Halogenbindung polarisierte oder etwa auch die Komplexbildungstendenz des Olefins erhöhte, wurde es in verschiedenen molaren Mengen verwendet. Bei dreifachem molarem Überschuß erhöhte sich die Ausbeute von 31 auf 67%, ein weiterer Überschuß blieb jedoch ohne Wirkung. Obwohl dies Ergebnis keine eindeutige Aussage über den feineren Mechanismus gestattet, liegt jedenfalls keine so spezifische Wirkung des Aluminiumhalogenids vor wie bei der Synthese von Di-benzol-chrom¹⁰⁾.

VARIATION DES HALOGENACCEPTORS

An Stelle der Aluminiumhalogenide lassen sich auch andere Friedel-Crafts-Katalysatoren verwenden. So ließ sich aus einem Ansatz $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$, TiCl_4 und C_2H_4 in Benzol bei 90° und 70 at nach der Hydrolyse $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ in 40-proz. Ausbeute fällen. Ebenso waren InCl_3 , ZnCl_2 und FeCl_3 wirksam: Die Ausbeuten lagen bei 50, 37 bzw. 20%. Das Aluminium besitzt also keine spezifische Wirkung.

VARIATION DES MONOOLEFINS

Propylen reagierte schwieriger als Äthylen. Erst beim Arbeiten mit dem flüssigen Kohlenwasserstoff in großem Überschuß konnte das gelbe, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_3\text{H}_6]\text{PF}_6$ gewonnen werden. Die komplexe Bindung des Propylens an das Eisen läßt sich an der $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Absorption bei 1527/cm erkennen. Die C=C-Valenzschwingung des freien Olefins liegt demgegenüber bei 1647/cm¹¹⁾. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_3\text{H}_6]\text{PF}_6$ ist in fester Form luftstabil, in Lösung zersetzt es sich bei Lufteinfluß unter Dunkelfärbung.

Vor kurzem ist eine weitere Darstellungsmöglichkeit des Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-propylen-Kations bekannt geworden¹²⁾. Durch Protonierung von Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-allyl läßt sich mit $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ oder $[\text{PF}_6]^-$ fällbares $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_3\text{H}_6]^{(9)}$ erhalten. Die $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Frequenz des komplex gebundenen Propylens wird, mit obigen Ergebnissen übereinstimmend, zu 1527/cm angegeben.

Auch *Octadecen-(1)* als Vertreter eines langkettigen Olefins wurde mit Erfolg eingesetzt. Bei Raumtemperatur entstand der Komplex in drei Tagen in 47-proz. Ausbeute.

⁷⁾ E. O. FISCHER und K. ULM, Z. Naturforsch. 16b, 757 [1961].

⁸⁾ W. HIEBER und T. KRUCK, Angew. Chem. 73, 580 [1961]; Z. Naturforsch. 16b, 709 [1961].

⁹⁾ K. FICHTEL, Dissertat. Univ. München, Juli 1961.

¹⁰⁾ E. O. FISCHER und J. SEEHOLZER, Z. anorg. allg. Chem. 312, 244 [1961].

¹¹⁾ L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1955.

¹²⁾ M. L. H. GREEN und P. NAGY, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 378.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}]\text{PF}_6$ ist eine gelbe, luftbeständige Verbindung, die bei 94° unter Rotfärbung sintert, ohne jedoch bei höherer Temperatur zu schmelzen. Die komplexe Bindung des Olefins an das Metall ist auch hier wieder aus der stark verschobenen $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Frequenz bei $1527/\text{cm}$ zu entnehmen. Die ungeschwächte $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung des ungebundenen Octadecens(-1) liegt um $118/\text{cm}$ höher bei $1645/\text{cm}$.

Auch Cyclohexen reagierte glatt und lieferte 39% $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_{10}]\text{PF}_6$ als gelbe, glänzende, luftbeständige Blättchen. Im IR-Spektrum weist das am Eisen π -komplex gebundene Cyclohexen eine ausgeprägte $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Absorption bei $1515/\text{cm}$ auf, die damit um $135/\text{cm}$ gegenüber dem freien Olefin ($1650/\text{cm}$) ins längerwellige Gebiet verschoben ist.

Ebenso setzte sich Cycloocten mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ und ZnCl_2 als Halogenacceptor glatt um (40-proz. Ausbeute) zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_8\text{H}_{14}]\text{PF}_6$, einem gelben, luftbeständigen, in Aceton leicht löslichen Pulver.

Nachtrag b. d. Korr.^{12a)}: *cis*-Buten(-2), $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ und ZnCl_2 reagierten ebenfalls und ergaben in 29-proz. Ausbeute gelbes, luftbeständiges $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_8]\text{PF}_6$. Die $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Absorption des komplex gebundenen Olefins liegt bei $1527/\text{cm}$. Beim freien *cis*-Buten hingegen wurde sie bei $1661/\text{cm}$ gefunden.

Versuche den entsprechenden π -Komplex des *trans*-Butens darzustellen, waren nicht erfolgreich.

DAS VERHALTEN VON DIOLEFINEN IM SYSTEM

Zur Klärung des Verhaltens von Diolefinen im System wählten wir als Beispiele Butadien-(1.3) und Cyclohexadien-(1.3). Zur Schonung der beiden Diene wurde jeweils ZnCl_2 als Acceptor verwendet. Butadien wurde in das Reaktionsgefäß einkondensiert und dann vier Tage bei 50° umgesetzt. Nach Abtrennung von polymerem Produkt wurde analysenreines, gelbes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_6]\text{PF}_6$ in 15% Ausbeute gefaßt. Es war nur eine der beiden Doppelbindungen in eine π -Bindung eingetreten, deren $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung sich bei $1518/\text{cm}$ fand, während die zweite aus der ursprünglichen Konjugation ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ $1597/\text{cm}$) völlig freigesetzt wurde, wie die Absorption im IR bei $1626/\text{cm}$ bewies. Dieses Ergebnis bestätigte sich auch beim Einsatz von Cyclohexadien-(1.3). Auch hier wurde lediglich gelbes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_8]\text{PF}_6$ isoliert, dessen $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung für die am Metall gebundene Doppelbindung bei $1490/\text{cm}$, für die freigesetzte bei $1621/\text{cm}$ lag, während das freie konjugierte Dien $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ $1600/\text{cm}$ zeigt.

INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE UND PRÄPARATIVE FOLGERUNGEN

Betrachtet man die Ergebnisse der IR-Messungen der $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Schwingungen nochmals kurz zusammenfassend¹³⁾ und zieht einen Vergleich der Frequenzniedrigungen, so erkennt man die charakteristische Verstärkung der Metall-Olefin-Bindung bei der Substitution des Äthylens durch „freie“ oder C-substituierte Methylgruppen, wie dies schon früher auch bei den Aromaten-Metall-Komplexen festgestellt wurde.

^{12a)} Der Redaktion zugegangen am 29. 5. 1962

¹³⁾ H. P. FRITZ, Vortrag International Conference on Coordination Compounds, Detroit 1961.

Lage der komplex gebundenen $\nu_{C=C}$ in $[C_5H_5Fe(CO)_2Olefin]PF_6^{13)}$

Olefin	$\nu_{C=C}$	$\Delta\nu$ in cm^{-1}
Äthylen	1527 w	96
Propylen	1527 m	120
<i>cis</i> -Buten-(2) ^{12a)}	1527 m	134
Butadien-(1.3)	1518 w	79 (freie $\nu_{C=C}$ 1626 w)
Octadecen-(1)	1527 m	118
Cyclohexen	1515 m	138
Cyclohexadien-(1.3)	1490 w	110 (freie $\nu_{C=C}$ 1621 w)
Cycloocten	1515 m	135
Mittelwert	1517	111

Präparativ möchten wir aus den vorstehenden Versuchen zu der am Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-bromid untersuchten Modellreaktion folgern, daß nur ein mäßiger Überschuß des Acceptors Vorteile bringt, daß die Fülle der Friedel-Crafts-Katalysatoren zur Verfügung steht, so daß auch wesentlich schonendere Systeme als Aluminiumhalogenid eingesetzt werden können, und daß schließlich die Monoolefine bis zu großer Kettenlänge oder auch beträchtlicher Ringgröße der Komplexbildung zugänglich sind.

Unsere Untersuchungen, insbesondere auch über Sekundärreaktionen der π -gebundenen Olefine, werden fortgesetzt.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Förderung unserer Arbeiten, desgleichen der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für ihre wertvolle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Variation des Molverhältnisses $C_5H_5Fe(CO)_2Br:AlBr_3$: Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-bromid, $C_5H_5Fe(CO)_2Br^{14)}$, und wasserfreies $AlBr_3$ wurden in Molverhältnissen gemäß der nachfolgenden Tabelle jeweils in 10 ccm absol. Benzol gelöst und im Autoklaven mit 70 at Äthylen bei 30° umgesetzt. Nach 16 Stdn. Rühren wurde die entfärbte Lösung vom ausgefallenen Reaktionsprodukt dekantiert, der Rückstand getrocknet und schließlich vorsichtig mit kaltem Wasser zersetzt. Aus der filtrierten, gelben Lösung wurde mit überschüssigem NH_4PF_6 das $[C_5H_5Fe(CO)_2C_2H_4]^{\oplus}$ -Kation als schwerlösliches $[C_5H_5Fe(CO)_2C_2H_4]PF_6$ ausgefällt. Zuletzt wurde der Komplex zweimal aus Aceton/Äther umgefällt und zur Sicherung des Reaktionsverlaufes IR-spektroskopisch geprüft.*

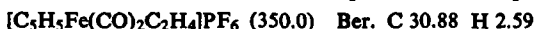
$C_5H_5Fe(CO)_2Br$ mg	$AlBr_3$ mg	Molverhältnis	Ausbeute in % *)
514	534	1:1	31
257	801	1:3	67
257	1340	1:5	66

*) Bez. auf $C_5H_5Fe(CO)_2Br$.

2. *Variation des Halogenacceptors. $TiCl_4$, $InCl_3$, $ZnCl_2$ und $FeCl_3$ als Halogenacceptoren:* Unter N_2 -Schutz wurden 0.001 Mol (257 mg) Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-bromid, $C_5H_5Fe(CO)_2Br$, und 0.003 Mol Halogenacceptor (570 mg $TiCl_4$, 663 mg $InCl_3$, 408 mg $ZnCl_2$, 486 mg $FeCl_3$) in 10 ccm absol. Benzol unter 70 at Äthylen-Druck bei 90°, im Falle des Eisen(III)-chlorids bei 60°, umgesetzt. Nach 16 Stdn. war die Reaktion beendet. Die Lösungen hatten sich entfärbt, die Niederschläge waren grau bis schwarz. Nach Dekantieren

¹⁴⁾ B. F. HALLAM und P. L. PAUSON, J. chem. Soc. [London] 1956, 3030.

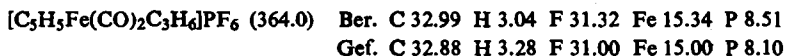
der benzolischen Schicht wurden die Rückstände getrocknet und unter Eiskühlung hydrolytisch zersetzt. Die entstehenden gelben Lösungen wurden filtriert, das komplexe Kation wurde mit überschüssigem NH_4PF_6 als schwerlösliches $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ ausgefällt. Durch zweimaliges Umfällen aus Aceton/Äther wurde Analysenreinheit erzielt. Zur weiteren Sicherung des Reaktionsablaufes wurden noch die IR-Spektren der Komplexe aufgenommen.



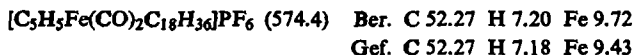
Halogenacceptor	Ausbeute an $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$		Analyse	
	in mg	in % ^{a)}	Gef. C	H
TiCl_4	144	40.5	30.81	2.60
InCl_3	176	53	31.17	2.55
ZnCl_2	130	37	31.16	2.62
FeCl_3	70	20	30.80	2.53

^{a)} Bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$.

3. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_3\text{H}_6]\text{PF}_6$: 157 mg (0.001 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ werden in 2–3 ccm absol. Benzol gelöst, 801 mg (0.003 Mol) AlBr_3 zugegeben und mit 10 ccm Propylen im Autoklaven bei 30° umgesetzt. Nach 60 Stdn. wird das noch gasförmig vorhandene Propylen abgelassen und der Glaseinsatz dem Autoklaven entnommen. Das Flüssigkeitsvolumen hat sich vermehrt, am Boden des Reaktionsgefäßes befindet sich eine dunkle, etwas viskose Substanz. Die Lösung wird dekantiert und der Niederschlag i. Hochvak. getrocknet. Anschließend zersetzt man den Komplex vorsichtig unter Eiskühlung mit Wasser und filtriert die rotgelbe Lösung. Aus dieser kann mit überschüssigem NH_4PF_6 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_3\text{H}_6]^\oplus$ als schwerlösliches $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_3\text{H}_6]\text{PF}_6$ ausgefällt werden. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und nach dem Trocknen zweimal aus Aceton/Äther umgefällt. Gelbes, luftbeständiges, feinkristallines Pulver, das sich über 115° langsam verfärbt. Ausb. 150 mg, entspr. 41% d. Th., bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$.



4. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}]\text{PF}_6$: In 20 ccm absol. Octadecen-(1), $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, werden 801 mg (0.003 Mol) AlBr_3 suspendiert und 257 mg (0.001 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ hinzugegeben. Dann rührt man die Mischung etwa 3 Tage bei Raumtemperatur. Bereits nach einigen Stunden scheidet sich langsam ein viskoses, rotes Öl ab, die Lösung selbst wird braun. Nach 60–70 Stdn. dekantiert man den Kohlenwasserstoff so weit als möglich und wäscht den dunklen Rückstand vorsichtig mit Pentan. Anschließend trocknet man 1/2 Stde. i. Vak. und hydrolysiert die immer noch zähflüssige Masse sehr vorsichtig mit Wasser unter Eiskühlung. Hierbei entsteht eine rote Lösung, die durch eine G3-Fritte filtriert wird. Zur Entfernung von Spuren Octadecen schüttelt man sie einmal mit Pentan aus. Aus dieser Lösung wird $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}]^\oplus$ mit NH_4PF_6 als schwerlösliches $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}]\text{PF}_6$ ausgefällt. Der schmierig feste Niederschlag wird abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird das Komplexsalz in wenig Aceton aufgenommen und filtriert. Diese Lösung gibt man sodann in kleinen Anteilen unter Rühren in etwa 50 ccm Wasser. Hierbei fällt $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}]\text{PF}_6$ feinstverteilt als gelbes Pulver aus, bleibt aber auch teilweise kolloidal gelöst. Zur quantitativen Abscheidung wird daher noch solange zentrifugiert, bis keine Niederschlagsbildung mehr beobachtet werden kann. Anschließend trocknet man i. Hochvak. bei Raumtemperatur. Dieser Vorgang wird noch ein Mal wiederholt, dann ist der Komplex analysenrein. Gelbes, luftbeständiges Pulver. Ausb. 166 mg, entspr. 47.5% d. Th., bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$. Zers.-Temp.: bei ~94° Sintern unter Rotfärbung, bei höheren Temperaturen tritt langsam Zersetzung ein.



5. $[C_5H_5Fe(CO)_2C_6H_{10}]PF_6$: 257 mg (0.001 Mol) $C_5H_5Fe(CO)_2Br$ werden in 20 ccm absol. Cyclohexen gelöst und 801 mg (0.003 Mol) $AlBr_3$ zugegeben. Es bildet sich unter Rühren bei Raumtemperatur rasch ein zähes rotes Öl, nach 4 Stdn. ist die anfangs rote Lösung vollkommen entfärbt. Zur Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wird die Cyclohexenschicht dekantiert und der Rückstand i. Hochvak. getrocknet. Dann zersetzt man den Rohkomplex vorsichtig in Wasser und filtriert die rotgelbe Lösung. Mit überschüssigem NH_4PF_6 kann daraus das komplexe Kation als schwerlösliches $[C_5H_5Fe(CO)_2C_6H_{10}]PF_6$ gefällt werden. Es wird abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. Aus Aceton/Äther umgefällt, gelbe, glänzende Schuppen, die sich bei 129° dunkel färben. Bei 139° tritt jedoch wieder Aufhellung ein und die Substanz bleibt bis 250° praktisch farblos. Ausb. 137 mg, entspr. 39% d. Th., bez. auf $C_5H_5Fe(CO)_2Br$.

$[C_5H_5Fe(CO)_2C_6H_{10}]PF_6$ (404.1) Ber. C 38.64 H 3.74 F 28.21 Fe 13.82 P 7.67
Gef. C 38.55 H 3.75 F 28.60 Fe 13.80 P 7.43

6. $[C_5H_5Fe(CO)_2C_8H_{14}]PF_6$: In 20 ccm absol. Cycloocten werden 257 mg (0.001 Mol) $C_5H_5Fe(CO)_2Br$ gelöst und 408 mg (0.003 Mol) wasserfreies, gepulvertes $ZnCl_2$ zugegeben. Dann erhitzt man 1 Stde. lang auf 65° . Hierbei entfärbt sich die Lösung sehr rasch. Gleichzeitig bildet sich am Boden des Reaktionsgefäßes ein rotes, viskoses Öl. Zur vollständigen Umsetzung rührt man noch 60 Stdn. bei 40° . Dann dekantiert man die überstehende Cyclooctenschicht und trocknet den Rückstand i. Hochvak. bei Raumtemperatur. Anschließend wird vorsichtig hydrolysiert und vom Ungelösten abfiltriert. Aus der gelben Lösung läßt sich mit NH_4PF_6 das komplexe Kation als $[C_5H_5Fe(CO)_2C_8H_{14}]PF_6$ erhalten. Der schwerlösliche Niederschlag wird abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. Zur Reinigung fällt man noch zweimal aus Aceton/Äther um. Ausb. 144 mg, entspr. 41% d. Th., bez. auf $C_5H_5Fe(CO)_2Br$. Zers.-Temp.: bei 170° ist Farbaufhellung der Substanz zu beobachten, bei 180° tritt schließlich Zersetzung unter Braunfärbung ein.

$[C_5H_5Fe(CO)_2C_8H_{14}]PF_6$ (432.1) Ber. C 41.69 H 4.43 F 26.38 Fe 12.92
Gef. C 41.70 H 4.53 F 26.34 Fe 12.76

7. $[C_5H_5Fe(CO)_2C_4H_6]PF_6$: 257 mg (0.001 Mol) $C_5H_5Fe(CO)_2Br$ und 408 mg (0.003 Mol) wasserfreies, fein verriebenes $ZnCl_2$ werden in ein trockenes Einschlußrohr gebracht. Man kühlt dieses auf -80° ab, kondensiert dann etwa 10 ccm Butadien-(1.3) ein und schmilzt ab. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 4 Tage bei 50° umgesetzt. $ZnCl_2$ und $C_5H_5Fe(CO)_2Br$ bilden dabei eine rote Masse, die sich langsam gelb und schließlich orange färbt. Nach dem Öffnen des Bombenrohres verdampft man das überschüssige Butadien und zersetzt das Reaktionsprodukt mit 50 ccm kaltem Wasser vorsichtig unter Kühlung. Dabei entsteht eine gelb-orange Lösung. Polymeres Butadien und unlösliche Bestandteile werden abfiltriert. Aus der nunmehr klaren Lösung fällt man mit überschüssigem NH_4PF_6 das komplexe Kation $[C_5H_5Fe(CO)_2C_4H_6]^{\oplus}$ als schwerlösliches $[C_5H_5Fe(CO)_2C_4H_6]PF_6$. Das gelbe Rohprodukt wird über eine G3-Fritte abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. Zur Reinigung wird der Komplex aus Aceton/Äther umgefällt. Gelbes, luftbeständiges Pulver, das sich bei 140° unter Graufärbung zersetzt. Ausb. 53 mg, entspr. 15% d. Th., bez. auf $C_5H_5Fe(CO)_2Br$.

$[C_5H_5Fe(CO)_2C_4H_6]PF_6$ (376.0) Ber. C 35.13 H 2.95 Fe 14.85
Gef. C 35.03 H 3.11 Fe 14.71

8. $[C_5H_5Fe(CO)_2C_6H_8]PF_6$: In 20 ccm absol. Cyclohexadien-(1.3) werden 257 mg (0.001 Mol) $C_5H_5Fe(CO)_2Br$ gelöst und 408 mg (0.003 Mol) wasserfreies, gepulvertes $ZnCl_2$ zugegeben. Dann erhitzt man das heterogene Gemisch unter Rühren auf 50° . Die rote Lösung entfärbt sich langsam, am Boden des Reaktionsgefäßes bildet sich mit $ZnCl_2$ ein hochviskoses Produkt. Im weiteren Verlauf der Umsetzung färbt sich dieses allmählich gelb. Nach 20 Stdn.

wird die teilweise polymerisierte Cyclohexadiensicht dekantiert. Der gelbe Rückstand wird weitgehendst getrocknet und schließlich vorsichtig mit Wasser zersetzt. Dann filtriert man die unlöslichen Anteile über eine G3-Fritte ab; aus der klaren, gelborange gefärbten Lösung läßt sich mit NH_4PF_6 das komplexe Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_8]^\oplus$ als schwerlösliches $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_8]\text{PF}_6$ fällen. Es wird über eine G3-Fritte abfiltriert und i. Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet. Zur Reinigung wird es aus Aceton/Äther umgefällt. Ausb. 18 mg, entspr. 5% d. Th., bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$. Zers.-Temp.: 140° unter Braunfärbung.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_8]\text{PF}_6$ (402.1) Ber. C 38.83 H 3.26 Gef. C 37.05 H 3.40

9. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_8]\text{PF}_6^{12a}$: 212 mg (0.001 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ und 408 mg wasserfreies, fein verriebenes ZnCl_2 werden in ein trockenes Einschlußrohr gebracht. Man kühlt dieses auf -80° ab, kondensiert dann etwa 2–3 ccm *cis*-Buten-(2) ein und schmilzt ab. Anschließend wird 2 Tage auf 50° erwärmt. Danach wird das Bombenrohr geöffnet, der Kohlenwasserstoff verdampft und das gelb gefärbte Reaktionsprodukt hydrolytisch zersetzt. Die wässrige Lösung wird filtriert und das komplexe Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_8]^\oplus$ als schwerlösliches $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_8]\text{PF}_6$ ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wird es noch zweimal aus Aceton/Äther umgefällt. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_8]\text{PF}_6$ ist ein gelbes, luftbeständiges Pulver. Ausb. 110 mg, entspr. 29% d. Th. Zers.-Temp.: Über 130° allmähliche Grauerfärbung.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_8]\text{PF}_6$ (378.0) Ber. C 34.95 H 3.47 Gef. C 34.45 H 3.44