

Ernst Otto Fischer, Hans-Joachim Beck, Cornelius G. Kreiter, John Lynch,
Jörn Müller und Eberhard Winkler

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, XXXVIII¹⁾

Arylalkoxy-, Aryldialkylamino- und Dialkylaminoalkoxy-carbene als Liganden in Komplexen des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München

(Eingegangen am 2. August 1971)

Cyclopentadienylmetallcarbonylnitrosyl-carbenkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})(\text{NO})\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_5$ (**1a–c**, $\text{R} = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{CH}_3)_2$) reagieren mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei UV-Bestrahlung unter Übertragung von „ $\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_5$ “ zu den Carbenkomplexen $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_5$ (**3a–c**). — Durch Abänderung des bisher gebräuchlichen Syntheseverfahrens für acyclische Übergangsmetallcarbonyl-Carbenkomplexe — Ausschluß von Wasser und Reaktionstemperaturen zwischen 0° und -60° — gelang es, auch auf diese Weise Verbindungen des Typs $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{R}$ (**7d–g**, $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_5, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) darzustellen. Die öligen bzw. kristallinen, diamagnetischen Komplexe sind durch IR-, ^1H -NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen sowie durch analytische Befunde eindeutig gesichert. Bei dem Komplex $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ wurde die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation um die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ - und $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}$ -Bindung mit 21 bzw. 5–7 kcal/Mol bestimmt.

Transition Metal Carbene Complexes, XXXVIII¹⁾

Arylalkoxy-, Aryldialkylamino- und Dialkylaminoalkoxycarbenes as Ligands in Complexes of the Type $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$

u. v. Irradiation of cyclopentadienylmetalcarbonylnitrosyl carbene complexes of the type $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})(\text{NO})\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_5$ (**1a–c**, $\text{R} = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{CH}_3)_2$) in the presence of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ results in the formation of the carbene complexes $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_5$ by transference of „ $\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_5$ “. By changing the procedure which had previously been used for the preparation of carbene complexes — we excluded water and used reaction temperatures between 0° and -60° — we have been able to prepare complexes of the type $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{R}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_5, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). The structures of the oily or crystalline, diamagnetic complexes are unambiguously determined from the elemental analysis, and the i. r., ^1H n. m. r. and mass spectra. In the case of the complex $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ the free activation enthalpy of the rotation about the $\text{C}_{\text{carbene}}-\text{N}$ - and $\text{C}_{\text{carbene}}-\text{O}$ bonds is 21 and 5–7 kcal/mole, respectively.

Eisenpentacarbonyl reagiert mit äquimolaren Mengen Lithiumorganyl ($\text{LiCH}_3, \text{LiC}_6\text{H}_5$) in Äther unter nucleophiler Addition des organischen Restes am Kohlenstoffatom eines CO-Liganden zu isolierbaren, analytisch gesicherten, diamagnetischen Lithium-acylmetallaten²⁾. Diese ließen sich bei früheren Versuchen jedoch nicht mit

¹⁾ XXXVII. Mitteil.: H. Brunner, E. O. Fischer und M. Lappus, *Angew. Chem.*, im Druck.

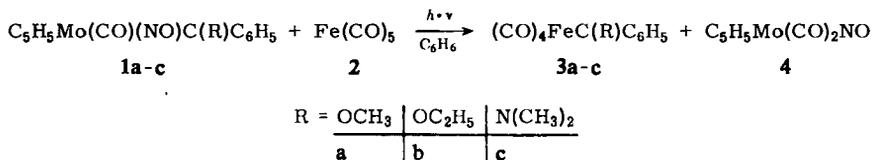
²⁾ E. O. Fischer und V. Kiener, *J. organomet. Chem.* **23**, 215 (1970).

Trimethyloxoniumtetrafluoroborat zu den „freien“ Eisentetracarbonylcarbenkomplexen umsetzen²⁾, obgleich Hinweise auf ein intermediäres Auftreten solcher Carbenkomplexe in der Literatur bereits vorlagen³⁻⁵⁾. Es entstanden stattdessen zweikernige, diamagnetische, strukturisomere Dieisen-octacarbonyl-Derivate. Kürzlich haben wir auch über die Reaktivität von Cyclopentadienylmetallcarbonylnitrosyl-carbenkomplexen⁶⁾ berichtet. Es wurde gezeigt, daß diese Komplexe als reaktive Carbenquellen betrachtet werden können, da sie unter photochemischen Bedingungen leicht den Carbenrest gegen einen CO-Liganden austauschen.

Diese präparativ einfache Abspaltung des Carbenliganden bei Anwesenheit eines CO-Spenders eröffnete einen weiteren Weg, Folgereaktionen des Carbenliganden⁷⁻⁹⁾ zu untersuchen. Insbesondere bot sich die Verwendung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ als CO-Quelle an, da bei dessen photochemischer Umsetzung einerseits unlösliches $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ entsteht, andererseits ein gleichzeitig gebildetes $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment mit dem Carbenliganden reagieren kann, vor allem dann, wenn $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in hohem Überschuß zugesetzt wird.

Bestrahlt man benzolische Lösungen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})(\text{NO})\text{C}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_5$ (**1a-c**) mit der fünffachen Menge $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (**2**) bei Raumtemp. unter magnetischem Rühren 4 bis 5 Stdn. mit UV-Licht, so färben sich die anfangs orangeroten Reaktionsmischungen unter gleichzeitiger CO-Entwicklung tief rotbraun. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung des Reaktionsgemisches fallen neben den Ausgangsprodukten sowie den Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$ (**4**), $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ die entsprechenden Eisentetracarbonyl-carbenkomplexe **3a-c** als diamagnetische, ölige bzw. kristalline Substanzen an.

Mit diesem Verfahren konnten inzwischen verschiedene Carbenkomplexe des Eisens erstmals dargestellt werden:



In gleicher Weise ließen sich auch $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})(\text{NO})\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) und $p\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ als Carbenliganden-Spender in Hexan und Benzol mit gutem Erfolg verwenden¹⁰⁾. Für eine Übertragung von intermediär „freien“ Carbenen fanden wir bei unseren Versuchen keine Hinweise. Wie bei einer ähnlichen Übertragungsreaktion gezeigt werden konnte, reagiert Phenylmethoxy-carben-pentacarbonyl-chrom(0) unter Übertragung des Carbenliganden mit *trans*-Crotonsäure-methylester stereospezifisch zu den isomeren Cyclopropanderivaten⁹⁾.

3) M. L. Green und C. R. Hurley, J. organomet. Chem. **10**, 188 (1967).

4) P. W. Jolly und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5044 (1966).

5) P. W. Jolly und R. Pettit, J. organomet. Chem. **12**, 491 (1968).

6) E. O. Fischer und H.-J. Beck, Chem. Ber. **104**, 3101 (1971).

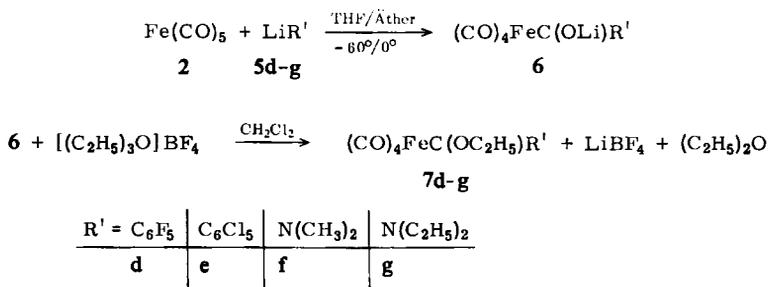
7) E. O. Fischer und A. Maasböhl, J. organomet. Chem. **12**, P 15 (1968).

8) E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller und H. Werner, J. organomet. Chem. **16**, P 29 (1969).

9) E. O. Fischer und K. H. Dötz, Chem. Ber. **103**, 1273 (1970).

10) Dissertation H.-J. Beck, Techn. Univ. München 1970.

„Freie“ Carbene sollten wegen ihrer hohen Reaktivität keine so ausgeprägte Selektivität zeigen. Da wir inzwischen vermuteten, daß die Darstellung von einkernigen Eisentetracarbonyl-carbenkomplexen nach der herkömmlichen Art¹¹⁾ früher nur aufgrund der Versuchsbedingungen des zweiten Reaktionsschrittes (Alkylierungsreaktion) nicht erfolgreich verlaufen war, wiederholten wir die Umsetzungen bei Temperaturen von 0 bis -60° unter peinlichem Ausschluß von Wasser. Gemäß:



ließen sich solche in größerer Variation nun ebenfalls erhalten.

Eigenschaften

Einige Eigenschaften der neuen acyclischen monomeren Carbenkomplexe des Eisens sind in Tab. 1 aufgeführt:

Tab. 1. Eigenschaften von $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{X})\text{R}$ -Komplexen

Komplex X	R	Zustand bei Raumtemp.	Zers.-P.	Dipol- moment *)	Farbe
OCH ₃	C ₆ H ₅	3a ölig	—	3.19 ± 0.1 D	braunrot
OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	3b ölig	—		braunrot
N(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	3c kristallin	106°		hellgelb
OC ₂ H ₅	C ₆ F ₅	7d kristallin	114°		rot
OC ₂ H ₅	C ₆ Cl ₅	7e kristallin	121°		orange gelb
OC ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	7f ölig	—	5.38 ± 0.1 D	gelbrot
OC ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	7g ölig	—	5.57 ± 0.1 D	orangerot
N(CH ₃) ₂	C ₆ F ₅	kristallin	128°		hellgelb

*) Bestimmt in Cyclohexan bei 20°.

Sämtliche Komplexverbindungen sind flüchtig, diamagnetisch und in organischen Lösungsmitteln gut löslich. Unter Stickstoff und bei Temperaturen um -20° lassen sich die Verbindungen **3a**, **3b** nur etwa 2–3 Tage, **3c**, **7d–g** dagegen einige Wochen unzersetzt aufbewahren. Erhitzt man die festen Substanzen, so sintern sie zusammen und zersetzen sich unter Gasentwicklung.

¹¹⁾ R. Aumann und E. O. Fischer, Chem. Ber. **101**, 954 (1968).

Spektren

a) Infrarotspektren

Bei den dsp^3 -hybridisiertes Fe^0 aufweisenden und daher von uns als trigonal bipyramidal gebaut angenommenen Komplexen sind zwei verschiedene Anordnungen des Carbenliganden zu diskutieren. Befindet sich der Ligand in äquatorialer Lage, so besitzt die $(CO)_4Fe$ -Gruppe C_{2v} -Symmetrie. Man hat dann vier IR-aktive ν_{CO} -Schwingungen (B_1 , B_2 , $2A_1$) zu erwarten. Bei axialer Position des Carbenrestes liegt C_{3v} -Symmetrie vor. Für diesen Fall sollten zwei mittelstarke A_1 -Schwingungen und eine intensive E-Schwingung zu beobachten sein. Allerdings können große, asymmetrische Liganden diese E-Schwingung verbreitern oder sogar aufspalten^{12,13}).

Betrachtet man in Tab. 2 die Zahl und das Intensitätsverhältnis der CO-Banden der neuen $(CO)_4FeC(X)$ -Komplexe, so lassen sich diese Befunde bis auf zwei Ausnahmen (**7f**, **7g**) besser mit einer axialen Anordnung des Liganden deuten. Es muß jedoch festgestellt werden, daß ohne zusätzliche röntgenographische Untersuchungen an diesen Komplexen die Position des Carbenliganden unsicher bleibt; vor allem dann, wenn die Abweichung von der Koplanarität der drei verbleibenden „äquatorialen“ CO-Gruppen und des Eisenatoms zu groß wird. Dies scheint unserer Meinung nach bei den Komplexen **7f** und **7g** der Fall zu sein.

Tab. 2. ν_{CO} -Absorptionen (cm^{-1}) der Eisencarbenkomplexe in n-Hexan

$(CO)_4FeC(OC_2H_5)C_6F_5$	7d	2065 m	2000 m	1971 st	1960 st
$(CO)_4FeC(OC_2H_5)C_6Cl_5$	7e	2065 m	2000 m	1971 st	1960 st
$(CO)_4FeC(OCH_3)C_6H_5$	3a	2055 m	1990 m	1964 st	1947 st
$(CO)_4FeC(OC_2H_5)C_6H_5$	3b	2055 m	1988 m	1962 st	1945 st
$(CO)_4FeC[N(CH_3)_2]C_6F_5$ *)		2048 m	1981 m	1950 st	1941 st
$(CO)_4FeC(NH_2)C_6H_5$ **)		2049 m	1980 m	1951 st	1934 st
$(CO)_4FeC[N(CH_3)_2]C_6H_5$	3c	2045 m	1968 m	1955 m	1945 st
$(CO)_4FeC(OC_2H_5)N(CH_3)_2$	7f	2043 m	1963 Sch	1950 m	1938 st
$(CO)_4FeC(OC_2H_5)N(C_2H_5)_2$	7g	2043 m	1963 Sch		1936 st
$(C_6H_5)_3P(CO)_3FeC(OC_2H_5)C_6F_5$	8		1918		1928 st, Sch

m = mittel, st = stark, Sch = Schulter;

*) Durch Aminolyse von **7d** mit $HN(CH_3)_2$ dargestellt.

) Nur spektroskopisch identifiziert; durch Aminolyse von **3b mit NH_3 dargestellt.

Aus dem stetigen Absinken der in Tab. 2 aufgeführten ν_{CO} -Frequenzen läßt sich ferner auch auf das langsam stärker werdende σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis der verschiedenen Carbenliganden schließen. Setzt man $(CO)_4FeC(OC_2H_5)C_6F_5$ mit $P(C_6H_5)_3$ um, so erfolgt die Substitution in *trans*-Stellung zum Carbenliganden, wie aus dem Auftreten von nur einer ν_{CO} -Bande für **8** geschlossen werden kann. Im Gegensatz dazu werden für die Komplexe $(C_6H_5)_3PFe(CO)_3C(OC_2H_5)R$ ($R = CH_3, C_6H_5$) jeweils zwei ν_{CO} -Banden beobachtet¹⁴).

¹²) D. K. Huggins und H. D. Kaesz, Progress in Solid State Chemistry **1**, 444 (1964).

¹³) W. F. Edgell und B. J. Bulkin, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4836 (1966).

¹⁴) D. J. Darensbourg und M. Y. Darensbourg, Inorg. Chem. **9**, 1691 (1970).

Tab. 3. ¹H-NMR-Signale der Eisencarbenkomplexe. Multiplizität^{a)}, τ-Werte (int. TMS), relat. Intensitäten^{b)} und Lösungsmittel

$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ (\text{CO})_4\text{Fe}-\text{C} \\ \\ \text{Y} \end{array}$		τC ₆ H ₅	τOCH ₂	τOCH ₃	τOCH ₂ CH ₃	τNCH ₃	τNCH ₂	τNCH ₂ CH ₃	Lösungsmittel
3a	OCH ₃ C ₆ H ₅	12,54(5)		15,15(3)				Aceton-d ₆	
3b	OC ₂ H ₅ C ₆ H ₅	12,53(5)	44,86(2)		38,43(3)			Aceton-d ₆	
3c	N(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	m 2,95(5)				15,96(3)	16,78(3)	Aceton-d ₆	
7d	OC ₂ H ₅ C ₆ F ₅		44,85(2)		38,33(3)			Aceton-d ₆	
7e	OC ₂ H ₅ C ₆ Cl ₅		44,85(2)		38,33(3)			Aceton-d ₆	
	N(CH ₃) ₂ C ₆ F ₅					15,82	16,45	Aceton-d ₆	
7f	OC ₂ H ₅ N(CH ₃) ₂		45,81(2)		39,12(3)		14,14(3) (trans) 17,84(3) (cis)	Benzol-d ₆	
7g	OC ₂ H ₅ N(C ₂ H ₅) ₂		45,64(2)		38,88(3)		46,30(2) (trans) 46,95(2) (cis)	Benzol-d ₆	
8	(CO) ₃ FeP(C ₆ H ₅) ₃ C(CO ₂ H) ₂ C ₆ F ₅	m 2,43(15)	44,65(2)		38,36(3)		38,95(3) (trans) 39,19(3) (cis)	Aceton-d ₆	

a) Multiplizität als hochgestellte Zahl vor dem τ-Wert; m = Multiplett.

b) Relat. Intensitäten in Klammern.

b) $^1\text{H-NMR-Spektren}$

Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der Komplexverbindungen zeigen für die jeweiligen Carbenliganden charakteristische Protonensignale (Tab. 3). Sofern Dimethylamino-carben-Komplexe vorliegen, treten zwei $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Signale auf. Die stärker abgeschirmten Signale können mit Hilfe der solvensinduzierten Verschiebung¹⁵⁾ mit großer Sicherheit den *cis*-ständigen, die bei tieferem Feld erscheinenden den *trans*-ständigen *N*-Alkylgruppen zugeordnet werden.

Aufgrund des besonders übersichtlichen Spektrums des Komplexes $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**7f**) wurde an ihm die Freie Aktivierungsenthalpie der Rotation um die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ - und $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}$ -Bindung bestimmt.

Beim Aufheizen der Probe in Toluol wird eine Verbreiterung der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Signale mit nachfolgender Koaleszenz bei 143° beobachtet. Daraus ergibt sich eine Freie Aktivierungsenthalpie der Rotation um die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Bindung von 21 kcal/Mol.

Kühlt man die Probe in Toluol/ CS_2 ab, so ist klar eine Verbreiterung der OC_2H_5 -Signale erkennbar. Wird auch die Aufspaltungstemperatur beim Abkühlen auf -110° nicht mehr ganz erreicht, so läßt sich die Freie Aktivierungsenthalpie der Rotation um die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}$ -Bindung doch bereits zu etwa 5–7 kcal/Mol abschätzen.

Aus der Bestimmung der Rotationsbarrieren ergibt sich, daß beide Heteroatome an der Stabilisierung des Carbenliganden unterschiedlich beteiligt sind. Neben der starken $\text{p}\pi\text{-p}\pi$ -Wechselwirkung $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ tritt eine weit schwächere, aber noch erkennbare $\text{p}\pi\text{-p}\pi$ -Wechselwirkung $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}$ auf.

c) Massenspektren

Die Massenspektren (Atlas-CH4, 50 eV) bestätigen die Zusammensetzung und den Aufbau der Eisencarbenkomplexe. Sämtliche Verbindungen zeigen neben dem Molekül-Ion die durch stufenweisen Verlust der CO-Liganden erzeugten charakteristischen Fragmente $[(\text{CO})_n\text{FeC}(\text{X})\text{R}]^+$ ($n = 0-3$). Der weitere Zerfall des Ions $[\text{FeC}(\text{X})\text{R}]^+$ wird durch die Gruppen X und R bestimmt und ist von zahlreichen Umlagerungen begleitet. In einer früheren Arbeit¹⁶⁾ wurde der massenspektrometrische Abbau von Carbenkomplexen bereits eingehend behandelt, so daß die Diskussion hier auf Beispiele beschränkt sei, die neue Aspekte bieten.

Tab. 4. Massenspektrum von $(\text{CO})_4\text{FeC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}_6\text{H}_5$ (**3c**)

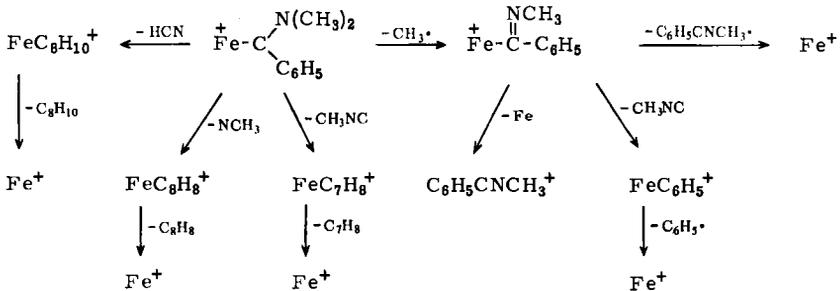
m/e	I_r	Ion	m/e	I_r	Ion
301	11	$(\text{CO})_4\text{FeL}^+$	160	8.0	FeC_8H_8^+
273	21	$(\text{CO})_3\text{FeL}^+$	148	3.5	FeC_7H_8^+
245	22	$(\text{CO})_2\text{FeL}^+$	133	25	FeC_6H_5^+
217	52	$(\text{CO})\text{FeL}^+$	118	26	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CNCH}_3^+$
189	100	FeL^+	97	7.2	FeCNCH_3^+
174	60	$\text{FeC}(\text{NCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5^+$	84	2.7	FeCO^+
162	5.8	$\text{FeC}_8\text{H}_{10}^+$	56	54	Fe^+

$\text{L} = \text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}_6\text{H}_5$

¹⁵⁾ Habilitationsarbeit C. G. Kreiter, Techn. Univ. München 1971.

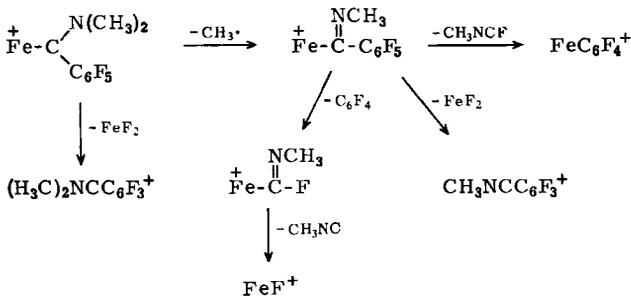
¹⁶⁾ J. Müller und J. A. Connor, Chem. Ber. **102**, 1148 (1969).

Tab. 4 (I_r = relative Intensität) zeigt das Massenspektrum von $(\text{CO})_4\text{FeC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{-C}_6\text{H}_5$ (3c). Die Fragmentierung des CO-freien Ions setzt am $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Substituenten ein und wird durch folgendes Abbauschema beschrieben:



Die angegebenen Zerfallsschritte sind wie auch in den folgenden Beispielen durch das Auftreten der betreffenden metastabilen Ionen gesichert.

Der Ersatz der Phenylgruppe durch den Pentafluorphenyl-Substituenten bedingt drastische Veränderungen im Massenspektrum (Tab. 5); das Zerfallsschema ist durch eine Reihe von Fluor-Übertragungsreaktionen gekennzeichnet, die vorwiegend zur Ausbildung von Fe-F-Bindungen führen:

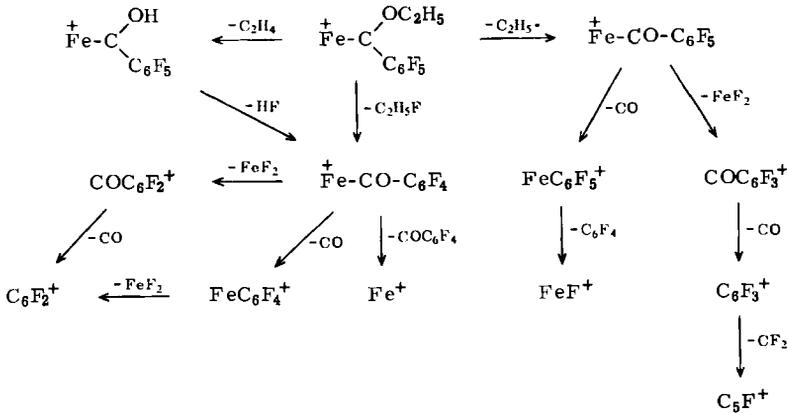


Tab. 5. Massenspektrum von $(\text{CO})_4\text{FeC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}_6\text{F}_5$

m/e	I_r	Ion	m/e	I_r	Ion
391	14	$(\text{CO})_4\text{FeL}^+$	204	5.7	FeC_6F_4^+
363	22	$(\text{CO})_3\text{FeL}^+$	185	20	$(\text{CH}_3)_2\text{NCC}_6\text{F}_3^+$
335	6.1	$(\text{CO})_2\text{FeL}^+$	170	100	$\text{CH}_3\text{NCC}_6\text{F}_3^+$
307	52	$(\text{CO})\text{FeL}^+$	116	29	FeFCNCH_3^+
279	45	FeL^+	84	3.0	FeCO^+
264	46	$\text{FeC}(\text{NCH}_3)\text{C}_6\text{F}_5^+$	75	16	FeF^+
208	6.6	$\text{CH}_3\text{NCC}_6\text{F}_5^+$	56	14	Fe^+

L = $\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}_6\text{F}_5$

Analoge Erscheinungen finden sich im Massenspektrum von $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{-C}_6\text{F}_5$ (7d) (Tab. 6). Wie das nachstehende Schema zeigt, ist die Fragmentierung des Ions $[\text{FeC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{F}_5]^+$ durch die zahlreichen Wanderungen von F-Atomen besonders kompliziert:

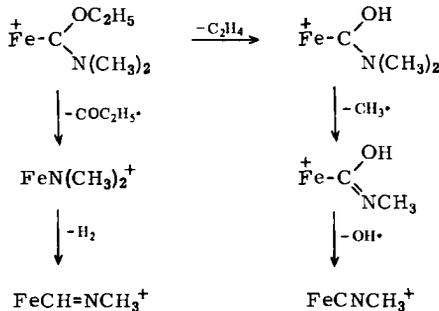
Tab. 6. Massenspektrum von $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{F}_5$ (7d)

<i>m/e</i>	<i>I_r</i>	Ion	<i>m/e</i>	<i>I_r</i>	Ion
392	7.5	$(\text{CO})_4\text{FeL}^+$	204	54	FeC_6F_4^+
364	49	$(\text{CO})_3\text{FeL}^+$	157	51	$\text{C}_6\text{F}_3\text{CO}^+$
336	23	$(\text{CO})_2\text{FeL}^+$	129	48	C_6F_3^+
308	65	$(\text{CO})\text{FeL}^+$	112	14	$\text{Fe}(\text{CO})_2^+$
280	90	FeL^+	110	9.3	C_6F_2^+
252	42	$\text{FeC}(\text{OH})\text{C}_6\text{F}_5^+$	84	57	FeCO^+
251	24	$\text{FeCOC}_6\text{F}_5^+$	79	14	C_5F^+
232	26	$\text{FeCOC}_6\text{F}_4^+$	75	100	FeF^+
223	69	FeC_6F_5^+	56	49	Fe^+

$\text{L} = \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{F}_5$

Der Zerfall des Komplexes mit $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ folgt ebenfalls weitgehend dieser Fragmentierungsweise. Die bevorzugte Übertragung von Halogenatomen auf das Zentralmetall ist durch die hohe Stabilität der Fe–Halogen-Bindungen sowie dadurch verursacht, daß in den Komplex-Ionen die positive Ladung vorwiegend am Fe-Atom lokalisiert ist, wodurch dessen Halogenakzeptoreigenschaften erhöht werden.

Als Beispiel für den Zerfall eines Komplexes mit zwei Heteroatomen am Carbenkohlenstoff sei das Massenspektrum von $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (7f) (Tab. 7) erwähnt. Der Abbau des Ions $[\text{FeC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$ setzt an der leichter spaltbaren OC_2H_5 -Gruppierung ein; dieses Verhalten kennzeichnet alle Carbenkomplexe, die zugleich O- und N-Funktionen enthalten. Folgende wichtige Zerfallsschritte werden beobachtet:



Tab. 7. Massenspektrum von $(CO)_4FeC(OC_2H_5)N(CH_3)_2$ (**7f**)

<i>m/e</i>	<i>I_r</i>	Ion	<i>m/e</i>	<i>I_r</i>	Ion
269	9.0	$(CO)_4FeL^+$	114	20	$FeC(OH)NCH_3^+$
241	37	$(CO)_3FeL^+$	112	11	$Fe(CO)_2^+$
213	9.2	$(CO)_2FeL^+$	100	17	$FeN(CH_3)_2^+$
185	59	$(CO)FeL^+$	98	15	$FeHCNCH_3^+$
157	100	FeL^+	97	7.2	$FeCNCH_3^+$
129	50	$FeC(OH)N(CH_3)_2^+$	84	26	$FeCO^+$
			56	36	Fe^+

$L = C(OC_2H_5)N(CH_3)_2$

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* für die Unterstützung dieser Arbeit, der *NATO* für die Gewährung eines Stipendiums an Dr. J. Lynch.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Arbeiten wurden unter Luftausschluß und — wegen der Giftigkeit des Eisen-tetracarbonyls — in einem gut ziehenden Abzug durchgeführt. Als Schutzgas diente sorgfältig von Sauerstoff befreiter und getrockneter Stickstoff. Alle verwendeten Lösungsmittel waren stickstoffgesättigt und über Natrium oder Calciumhydrid getrocknet. Das zum Chromatographieren benötigte Kieselgel (Fa. Merck) wurde bei 100° i. Hochvak. von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt.

1) *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Eisentetracarbonyl-carbenkomplexe 3a–c*: In einem 200 ccm fassenden Schlenkrohr, ausgerüstet mit seitlichem Stickstoffansatz und Quecksilber-Überdruckventil, werden 6 mMol von $C_5H_5Mo(CO)(NO)C(R)C_6H_5$ (**1a**, R = OCH₃: 2.02 g, **1b**, R = OC₂H₅: 2.12 g, **1c**, R = N(CH₃)₂: 2.11 g) in 100 ccm Benzol gelöst. Zu dieser Lösung pipettiert man 60 mMol $Fe(CO)_5$ und belichtet unter starkem magnetischem Rühren mit einer im seitlichen Abstand von 3 cm angebrachten UV-Lampe (wassergekühlter Hochdruckbrenner Q 81, Quarzlampen-Gesellschaft mbH, Hanau) 4 bis 5 Stdn. Danach filtriert man über eine G4-Fritte und zieht das Lösungsmittel i. Hochvak. bei Raumtemp. ab. Dabei werden entstandenes, unlösliches $Fe_2(CO)_9$ und unumgesetztes, leichtflüchtiges $Fe(CO)_5$ abgetrennt. Der braunrote, ölige Rückstand wird mit 5–10 ccm Hexan gelöst und an Kieselgel (Fa. Merck) chromatographiert (wassergekühlte Säule, 55 × 1.8 cm). Zunächst werden mit reinem Hexan Spuren von $Fe_3(CO)_{12}$ ausgewaschen, anschließend eluiert man mit einem Gemisch von Hexan/Benzol (3:1) die jeweils erste braunrote bzw. gelbe Zone. Aus ihr fällt beim Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. der ölige bzw. kristalline Eisencarbenkomplex an. Festsubstanzen werden aus Hexan umkristallisiert und 5 Stdn. i. Hochvak. getrocknet.

a) *Phenylmethoxycarben-tetracarbonyl-eisen(0)*, $(CO)_4FeC(OCH_3)C_6H_5$ (**3a**): Braunrotes Öl, Ausb. 0.43 g (25%, bez. auf **1a**).

$FeC_{12}H_8O_5$ (288.0) Ber. Fe 19.39 C 50.04 H 2.80 O 27.77
Gef. Fe 19.38 C 50.32 H 2.93 O 27.70
Mol.-Gew. 288 (massenspektrometr.)

b) *Phenyläthoxycarben-tetracarbonyl-eisen(0)*, $(CO)_4FeC(OC_2H_5)C_6H_5$ (**3b**): Braunrotes Öl, Ausb. 0.39 g (22%, bez. auf **1b**).

$FeC_{13}H_{10}O_5$ (302.1) Ber. Fe 18.49 C 51.69 H 3.34 O 26.48
Gef. Fe 18.38 C 51.84 H 3.42 O 26.50
Mol.-Gew. 302 (massenspektrometr.)

c) *Phenyldimethylaminocarben-tetracarbonyl-eisen(0)*, $(CO)_4FeC[N(CH_3)_2]C_6H_5$ (3c): Hellgelbe feine Nadeln vom Schmp. 106° (Zers.), Ausb. 1.08 g (60%, bez. auf 1c).

$FeC_{13}H_{11}NO_4$ (301.1) Ber. Fe 18.55 C 51.86 H 3.68 N 4.65 O 21.26
Gef. Fe 18.46 C 51.68 H 3.69 N 4.62 O 21.80
Mol.-Gew. 301 (massenspektrometr.)

2) *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Eisentetracarbonyl-carbenkomplexe 7d–g*: In einem 150-ccm-Kolben mit Hahnansatz für Inertgas werden zu einer Lösung von 2 g (10 mMol) $Fe(CO)_5$ in 50 ccm Äther 10 mMol des entsprechenden *Lithiumorganyls* LiC_6F_5 ¹⁷⁾, LiC_6Cl_5 ¹⁸⁾, $LiN(CH_3)_2$, $LiN(C_2H_5)_2$ bei 0° bis –60° unter magnetischem Rühren zugegeben. Diese Lösung rührt man 3–4 Stdn. weiter und läßt dabei die Temperatur auf –20° bis 0° ansteigen. Danach zieht man das Lösungsmittel i. Hochvak. ab, fügt 10 ccm CH_2Cl_2 zu und läßt zu dieser Suspension in 15 Min. 1.9 g (10 mMol) $[(C_2H_5)_3O]BF_4$ in 10 ccm CH_2Cl_2 zutropfen. Die Reaktionsmischung färbt sich rot. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Hochvak. entfernt und der Rückstand mehrmals mit 10 ccm Hexan extrahiert. Nach Einengen des Extrakts auf ca. 10 ccm chromatographiert man an einer kühlabaren 60×1.5 -cm-Kieselgelsäule bei 0° bis 20°. Zunächst werden Spuren von $Fe(CO)_5$ und $Fe_3(CO)_{12}$ mit Hexan ausgewaschen, anschließend eluiert man mit Hexan/Benzol (3:1) die erste rote Zone, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. ein rotbraunes Öl bzw. eine kristalline Substanz anfällt. Letztere wird aus Äther/Pentan umkristallisiert und ca. 5 Stdn. i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet.

a) *Pentafluorphenyläthoxycarben-tetracarbonyl-eisen(0)*, $(CO)_4FeC(OC_2H_5)C_6F_5$ (7d): Die Reaktion von $Fe(CO)_5$ mit LiC_6F_5 wird bei –50° ausgeführt; dunkelrote Kristalle, Schmp. 46°, Ausb. 0.82 g (21%, bez. auf $Fe(CO)_5$).

$FeC_{13}H_5F_5O_5$ (392.0) Ber. Fe 14.25 C 39.83 H 1.28 F 24.23
Gef. Fe 14.34 C 39.55 H 1.50 F 24.50
Mol.-Gew. 392 (massenspektrometr.)

b) *Pentachlorphenyläthoxycarben-tetracarbonyl-eisen(0)*, $(CO)_4FeC(OC_2H_5)C_6Cl_5$ (7e): Schmp. 120°, orangegelbe Kristalle, Ausb. 1.09 g (23%, bez. auf $Fe(CO)_5$).

$FeC_{13}H_5Cl_5O_5$ (474.3) Ber. Fe 11.77 C 32.92 H 1.06 Cl 37.37 O 16.87
Gef. Fe 11.91 C 33.01 H 1.15 Cl 36.70 O 17.30
Mol.-Gew. 474 (massenspektrometr.)

c) *Dimethylaminoäthoxycarben-tetracarbonyl-eisen(0)*, $(CO)_4FeC(OC_2H_5)N(CH_3)_2$ (7f): Man läßt $Fe(CO)_5$ mit $LiN(CH_3)_2$ bei –60° reagieren und chromatographiert abweichend von der allgemeinen Vorschrift bei –20°; gelbrotes Öl, Ausb. 0.33 g (14%, bez. auf $Fe(CO)_5$).

$FeC_9H_{11}NO_5$ (269.0) Ber. Fe 20.76 C 40.18 H 4.12 N 5.20 O 29.74
Gef. Fe 20.84 C 40.41 H 4.04 N 4.89 O 29.00
Mol.-Gew. 269 (massenspektrometr.)

d) *Diäthylaminoäthoxycarben-tetracarbonyl-eisen(0)*, $(CO)_4FeC(OC_2H_5)N(C_2H_5)_2$ (7g): Man arbeitet wie bei 2c), jedoch mit $LiN(C_2H_5)_2$, orangefarbenes Öl, Ausb. 1.66 g (56%, bez. auf $Fe(CO)_5$).

$FeC_{11}H_{15}NO_5$ (297.0) Ber. Fe 18.80 C 44.48 H 5.08 N 4.71 O 26.92
Gef. Fe 18.62 C 44.76 H 5.22 N 4.45 O 27.00
Mol.-Gew. 297 (massenspektrometr.)

¹⁷⁾ R. J. Harper, E. J. Soloski und C. Tambovski, J. org. Chemistry 29, 2385 (1964).

¹⁸⁾ M. D. Rausch, F. E. Tibbetts und H. B. Gordon, J. organomet. Chem. 5, 493 (1966).

3) *Pentafluorphenyldimethylaminocarben-tetracarbonyl-eisen(0)*, $(CO)_4FeC[N(CH_3)_2]C_6F_5$: In einem 100-ccm-Kolben mit seitlichem Stickstoffansatz gibt man unter magnetischem Rühren zu einer Lösung von 0.78 g (2 mMol) $(CO)_4FeC(OC_2H_5)C_6F_5$ (**7d**) in 50 ccm Hexan bei -20° 0.90 g (20 mMol) $HN(CH_3)_2$. Dabei scheidet sich ein hellgelber Niederschlag ab. Nach ca. 30 Min. wird das Lösungsmittel und das überschüss. Amin i. Hochvak. abgezogen, der Rückstand in Benzol aufgenommen und an einer Kieselgelsäule (80×1.5 cm) chromatographiert. Mit Hexan/Benzol (2:1) eluiert man geringe Mengen **7d** und anschließend mit Äther die zweite Zone, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. hellgelbe Nadeln anfallen, die aus Hexan umkristallisiert und 5 Stdn. i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet werden. Schmp. 128° , Ausb. 0.72 g (92%, bez. auf **7d**).

$FeC_{13}H_6F_5NO_4$ (391.0) Ber. Fe 14.28 C 39.93 H 1.55 N 3.58 F 24.29
 Gef. Fe 14.29 C 40.01 H 1.62 N 3.69 F 24.20
 Mol.-Gew. 391 (massenspektrometr.)

4) *Triphenylphosphin-pentafluorphenyläthoxycarben-tricarbonyl-eisen(0)*, $(C_6H_5)_3P(CO)_3-FeC(OC_2H_5)C_6F_5$ (**8**): Analoge Vorschrift zu 3), indem man 0.78 g (2 mMol) $(CO)_4FeC(OC_2H_5)C_6F_5$ (**7d**) mit der äquimolaren Menge $(C_6H_5)_3P$ (0.52 g) in ca. 30 ccm Hexan bei 50° 5 Stdn. rührt. Bei langsamer Abkühlung der Reaktionsmischung fallen große rote Nadeln an, die mehrmals aus Hexan umkristallisiert werden. Schmp. 139° (Zers.). Ausb. 0.87 g (70%, bez. auf **7d**).

$FeC_{30}H_{20}F_5O_4P$ (626.3) Ber. Fe 8.92 C 57.53 H 3.22 F 15.17 P 4.94
 Gef. Fe 9.20 C 57.54 H 3.29 F 15.10 P 4.94
 Mol.-Gew. 626 (massenspektrometr.)

[306/71]