

Di-*tert*-butylallenyliden-Komplexe des Eisens

Heinz Berke*, Ulrich Größmann, Gottfried Huttner und Laszlo Zsolnai

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 12. Dezember 1983

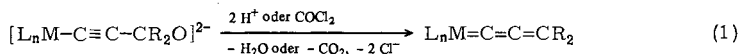
Die Synthese eines Tetracarbonyl(di-*tert*-butylallenyliden)eisen(0)-Komplexes (**1**) wird beschrieben. Dieser läßt sich in eine Octacarbonyl- μ -(di-*tert*-butylallenyliden)-dieisen(0)-Verbindung **2** überführen und reagiert thermisch zu einem Allenylidetri Eisen-Derivat $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}\text{C}_3(\text{tBu})_2$ **3**. Bei der Darstellung von **1** über eine Trimethylaminoxid-induzierte Substitution von CO durch Di-*tert*-butylpropargylat-Reste wird die Bildung eines $(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{C}=\text{C}=\text{C}[\text{C}(\text{tBu})_2\text{OC}(\text{O})\text{O}]$ -Komplexes **4** beobachtet, dessen Aufbau durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde.

Di-*tert*-butylallenylidene Complexes of Iron

The synthesis of a tetracarbonyl(di-*tert*-butylallenylidene)iron(0) complex (**1**) is reported. It can be transformed to an octacarbonyl- μ -(di-*tert*-butylallenylidene)-diiron(0) compound **2** and reacts thermally to an allenylidetriiron derivative $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}\text{C}_3(\text{tBu})_2$ **3**. The synthesis of **1** via a trimethylamine oxide-induced substitution of CO with di-*tert*-butylpropargylate residues is accompanied by the formation of $(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{C}=\text{C}=\text{C}[\text{C}(\text{tBu})_2\text{OC}(\text{O})\text{O}]$ complex **4**, which has been characterized by an X-ray analysis.

Der Allenylidencarbon-Rest fungiert in Übergangsmetallkomplexen als terminaler Ligand¹⁾, als μ_2 -brückenständiger Zwei-Elektronen-²⁻⁴⁾ oder als μ_3 -Vier-Elektronendonor⁵⁾. In Eisensystemen wurden Carbenteilchen terminal gebunden⁶⁾ oder wie Methyl- und Vinylidenreste in μ_2 -Brückenstellung^{7,8)} aufgefunden.

Zur Erkundung des Bindungsverhaltens von Allenyliden-Fragmenten in Carbonyl-eisen-Verbindungen wurde ein Darstellungsweg dieser ungesättigten Spezies nach Gl. (1) gewählt.



L_nM = Übergangsmetall-Ligandfragment

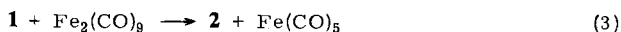
Resultate und Diskussion

Zur Entfernung eines Kohlenoxid-Liganden aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ kann nach der „Trimethylaminoxid-Methode“ vorgegangen werden, wobei nach Shvo und Hazum⁹⁾ eine $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{N}(\text{CH}_3)_3$ -Verbindung primär gebildet wird. Ohne Zwischenisolierung kann der Trimethylamin-Substituent durch das Di-*tert*-butylpropargylat-Ion zum $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{tBu})_2\text{O}]^{2-}$ -Komplex nach Gl. (2) substituiert werden.

an C-2 der Propargylkomponente. Die Bildung von **4** kann nach diesem Mechanismus zwanglos erklärt werden. Ein weitgehend verwandter Cyclisierungsprozeß ist an Acylpropargylat-Komplexen der VI. Nebengruppe beschrieben worden^{1c)}.

Für die Darstellung von **1–3** kann auch eine modifizierte photochemische Substitutionsmethode^{1b,4)} für den tertiären Propargylat-Liganden gemäß Gl. (2) angewandt werden, die höhere Ausbeuten an diesen Komponenten liefert. Hierzu wird das Di-*tert*-butylpropargylat-Dianion mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ umgesetzt. Der nun gebildete $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{C}(\text{O})\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{tBu})_2\text{O}]^{2-}$ -Komplex wird bestrahlt (Quecksilberhochdrucklampe, Quarz), wobei unter CO-Eliminierung das erwünschte $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{tBu})_2\text{O}]^{2-}$ -System entsteht, das mit Phosgen nach Gl. (2) umgesetzt werden kann. Die Bildung der Verbindung **4** wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet, weil Kohlendioxid für den Aufbau der Kohlensäureester-Funktion im Reaktionsgemisch nicht zur Verfügung steht.

In Gl. (2) wird vorgeschlagen, daß die Verbindung **2** durch Reaktion mit $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragmenten entsteht. Zur Überprüfung dieses Sachverhaltes wurde nun die Verbindung **1** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ als Quelle für unterkoordinierte $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Teilchen umgesetzt [vgl. Gl. (3)].



Die Umsetzung nach Gl. (3) ist bei Raumtemperatur in wenigen Minuten vollständig. Dies ist als Ausdruck der erhöhten Stabilität und besseren Absättigung des Allenylden-Liganden in Brückenposition zu werten.

Spektroskopische Untersuchungen

Für die Struktur von **1** als einkerniger Komplex mit terminal gebundenem Allenylden-Liganden spricht das IR-Spektrum im Bereich von $2100-1800\text{ cm}^{-1}$ mit einer Bande bei 1924 cm^{-1} , die der $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung des terminal gebundenen Restes zugeordnet wird. Die äquatoriale Stellung des Carbenliganden in **1** ist aus dem Schwingungsspektrum im Bereich der $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorption eindeutig herzuleiten (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. IR-Spektren der Verbindungen **1–4** im Bereich von $2100-1800\text{ cm}^{-1}$ (Lösung in *n*-Hexan)

Verb.	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{C}=\text{C})$ bzw. $\nu(\text{C}=\text{O})$ [cm^{-1}]
1	2081 (st), 2022 (m), 2017 (st), 1998 (st)	1924 (m)
2	2101 (s), 2069 (s), 2054 (st), 2031 (sst), 2007 (st), 1994 (m), 1981 (s)	1886 (s)
3	2086 (st), 2064 (ss), 2048 (st), 2025 (sst), 2004 (m), 1969 (m)	1900 (s), 1868 (st)
4	2095 (m), 2037 (m), 2027 (st), 2011 (st)	1961 (s), 1858 (sch), 1840 (m)

Drei starke und eine mittelstarke $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bande deuten auf eine lokale C_{2v} -Symmetrie des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gerüsts hin. Befände sich der Allenylden-Ligand in axialer Position einer trigonalen Bipyramide, so läge lokale C_{3v} -Symmetrie mit einem von **1** stark unterschiedenen $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bandenmuster vor. Des weiteren ist die Zusammensetzung und der

Aufbau der Verbindung **1** massen- sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch (vgl. Tab. 2) belegt.

Tab. 2. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **1**–**4**

Verb.	^1H -NMR		^{13}C -NMR	
	δ [ppm] rel. TMS	Solvens Temp.	δ [ppm], rel. TMS, (Gruppierung), $\text{Fe}=\text{C}1=\text{C}2=\text{C}3<$	Solvens Temp.
1	1.29	CDCl_3 , – 65 °C	257.61 (C1), 207.5 (CO), 189.15 (C2), 171.48 (C3), 45.23 (C–CH ₃), 30.74 (C–CH ₃)	CDCl_3 , – 50 °C
2	1.24	CDCl_3 , 23 °C	208.97 (CO), 201.58 (C1), 145.5 (C2), 128.78 (C3), 38.11 (C–CH ₃), 31.76 (C–CH ₃)	CDCl_3 , 0 °C
3	1.54	CDCl_3 , 23 °C	239.97 (>CO), 233.29 (C1), 213.78 (CO), 210.33 (CO), 168.11 (C2), 137.21 (C3), 42.65, 36.74 (C–CH ₃), 33.07, 32.67 (C–CH ₃)	CDCl_3 , – 50 °C
4	1.05	CDCl_3 , 23 °C	243.39 (C1), 206.3 (CO), 162.2 (C=O), 151.54 (C2), 131.03 (C3), 102.29 ((<i>t</i> Bu) ₂ C), 41.55 (C–CH ₃), 27.71 (C–CH ₃)	CDCl_3 , 0 °C

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** findet man für die Kohlenoxidgruppierungen nur eine Resonanz, was auf einen raschen Austausch aller Positionen durch Pseudorotation hinweist.

Die Verbindung **2** ist dem Vinylidenkomplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_8=\text{C}=\text{CPh}_2^8$) in Lösung und im Festkörper und der Methylenverbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{CH}_2^5$) in Lösung strukturanalog. **2**, dessen Zusammensetzung elementaranalytisch und massenspektroskopisch hinreichend belegt ist, zeigt im IR-Spektrum im Bereich von 2200 – 1700 cm^{-1} ein $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ -Fragment mit C_{2v} -Symmetrie an.

Betrachtet man nur die intensivsten vier $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen, so liegt ein Bandenmuster vor, welches mit einer D_{2h} -Lokalsymmetrie des $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ -Restes im Einklang steht. Eine breite Bande bei 1886 cm^{-1} (vgl. Tab. 1) ist dem Allenyliden-Liganden in Brückenposition zuzuschreiben. Die Existenz zweier μ_2 -Carbonylfunktionen, wie sie beim $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{CH}_2$ -Komplex im Festkörper festgestellt wurden, ist nicht zu erkennen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum gibt keinen Hinweis auf brückenständige CO-Gruppierungen. Im Bereich endständiger CO-Liganden findet man nur eine Carbonylresonanz (vgl. Tab. 2), was auf eine rasche Äquilibrierung aller Carbonyleinheiten schließen läßt. Möglicherweise werden hier Anordnungen mit Kohlenoxid-Brückenliganden durchlaufen.

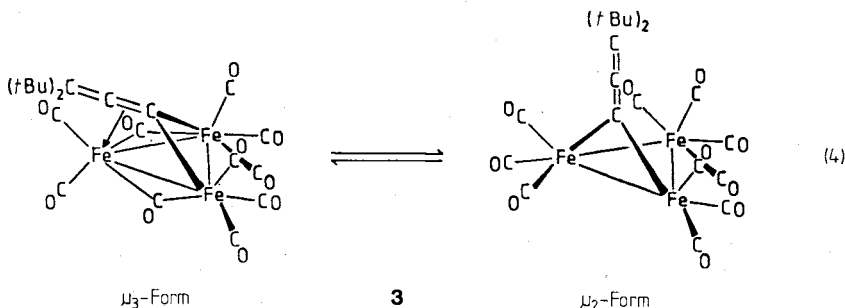
Die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten von **2** sind für die Strukturzuordnung wenig aussagekräftig; sie belegen lediglich die Anwesenheit chemisch äquivalenter *tert*-Butylgruppen.

Die Verbindung **3**, die aus Petrolether in schwarzen Nadeln anfällt, erweist sich als die erste Carbentriisen-Verbindung. Ihr dreikerniger Aufbau mit C_s -Symmetrie wird durch das $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bandenmuster im IR-Spektrum bestätigt. Absorptionen bei 1900 und 1868 cm^{-1} werden $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ - bzw. $\nu(>\text{C}=\text{O})$ -Schwingungen (vgl. Tab. 1) zugeordnet.

Im Vergleich zu **2** erscheint die Bande der $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ -Schwingung durch die Anbindung an ein weiteres Eisenzentrum kurzweilig verschoben. Sie liegt nahe dem Absorptionsbereich komplexgebundener Allenverbindungen¹⁰). Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **3**, aufgenommen bei

– 50 °C, erbrachte die weitaus besten Argumente für die Strukturaufklärung. So konnte die entsprechende Resonanz brückenständiger Kohlenoxidgruppierungen zweifelsfrei zugeordnet werden. Darüber hinaus wurden in Übereinstimmung mit dem postulierten Aufbau chemisch verschiedene *tert*-Butyl-Einheiten identifiziert (vgl. Tab. 2). Die Signale der Kohlenstoffatome der C₃-Einheit erscheinen im Vergleich zu denjenigen von **2** signifikant tieffeldverschoben, was auf einen starken Elektronensog des an das Fe₂(CO)₆-Gerüst gebundenen Eisencarbonyl-Restes hinweist. Den terminalen CO-Gruppierungen werden zwei Signale, den brückenständigen Liganden eine ¹³C-Resonanz zugeschrieben, die im ungefähren Integrationsverhältnis von 1 : 3 : 1 auftreten.

Mißt man das ¹³C-NMR-Spektrum bei 0 °C, so stellt man die Koaleszenz aller bislang chemisch nicht äquivalenten Signale von **3** (*t*Bu- und CO-Gruppen) fest, was auf Äquilibrierungsprozesse unter Einbeziehung des Allenyliden-Restes (Übergang $\mu_3 \rightleftharpoons \mu_2$) und der CO-Gruppen zurückgeführt werden kann [Gl. (4)].



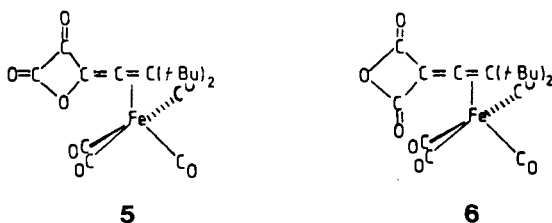
Fluktuierendes Verhalten wurde für eine Reihe weiterer Verbindungen des Aufbaus M₃(CO)₁₀L (M = Fe, Ru, Os) mit L = 4-Elektronendonor-Ligand wie z. B. Alkinen beobachtet¹¹⁾. Im ¹H-NMR-Spektrum, das bei Raumtemperatur aufgenommen wurde, erscheint nur ein im Vergleich zu **1**, **2** und **4** hochfeldverschobenes Singulettsignal für die *tert*-Butylgruppen, das bei tiefen Temperaturen ebenfalls aufspalten sollte.

Aus dem Reaktionsansatz nach Gl. (2) wurde als eine weitere Verbindung der Tetracarbonyl[(5,5-di-*tert*-butyl-2-oxo-1,3-dioxolan-4-yliden)ethenyliden]eisen-Komplex **4** erhalten. Die Struktur und die Bildung von **4** schien zunächst unklar. So zeigt das IR-Spektrum einige Eigentümlichkeiten. Die Absorptionsbande des Allenyliden-Restes ist ungewöhnlich weit zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die einkernige Fe(CO)₄-Stufe mit äquatorialer Anordnung des Liganden ist an den $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden zu erkennen (vgl. Tab. 1). Absorptionen bei 1858 und 1840 cm⁻¹ deuten auf die Anwesenheit von Carbonylgruppierungen mit C=O-Doppelbindung hin, die sowohl metallorganischen Baueinheiten wie auch organischen Molekülteilen zugehören könnten. Im ¹³C-NMR-Spektrum (vgl. Tab. 2) von **4** läßt sich eine Resonanz den vier terminalen Kohlenoxid-Liganden zuordnen. Eine Unterscheidung von äquatorialen und axialen Positionen ist aufgrund eines vermutlichen Pseudorotationsprozesses am Eisen nicht möglich. Mit weiteren Signalen konnten die Kohlenstoffatome von *tert*-Butylresten identifiziert werden. Die verbleibenden fünf Resonanzen wurden erst mit Kenntnis der Röntgenstrukturanalyse von **4** eindeutig zugeordnet. Sie sind vereinbar mit dem gefundenen Allenyliden-Gerüst und der cyclischen Kohlensäureester-Funktion. Die Ergebnisse der

spektroskopischen Untersuchung allein ließen eine Klärung des Aufbaus von **4** aus mehreren möglichen Strukturalternativen nicht zu. Die tatsächliche Konstitution von **4** wurde deshalb durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

Strukturermittlung der Verbindung **4**^{*)}

Die Struktur der Verbindung **4** wurde auf röntgenographischem Wege sichergestellt. Aus dem Reaktionsverlauf zur Darstellung des Komplexes **4** und aus den spektroskopischen Untersuchungen konnten noch keine eindeutigen Aussagen über den Aufbau dieser Verbindungen getroffen werden. So konnte **4** z. B. von den weiteren Strukturisomeren **5** und **6** nicht eindeutig unterschieden werden.



Die beiden alternativen Allenkomplexe besitzen eine Topologie, die man sich durch Inkorporation von CO und CO₂ – Reaktionskomponenten, die bei der Umsetzung nach Gl. (2) stets zugegen waren – in **1** entstanden denken könnte.

Für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle von **4** (0.2 × 0.3 × 0.4 mm) entstanden durch langsames Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Petroletherlösung auf –80°C. Die Ermittlung der Zellkonstanten erfolgte an einem Syntex P3-Diffraktometer (vgl. Tab. 3).

Tab. 3. Zellkonstanten der Verbindung **4**

Raumgruppe	$P2_1/c$	$V [10^9 \text{ pm}^3]$	1.870
a [pm]	1136(2)	$\rho [\text{g/cm}^3]$	1.39
b [pm]	1170(2)	$\mu_{\text{Mo-K}\alpha} [\text{cm}^{-1}]$	8.6
c [pm]	1482(3)	F_{000}	808
β [°]	108.5(1)	T [K]	223
Z	4		

Am gleichen Gerät wurden die Einkristallbeugungsreflexe gesammelt mit folgenden weiteren Parametern: $T = -50^\circ\text{C}$, ω -Scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $2.4 < \dot{\omega} < 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $2^\circ < 2\Theta < 44^\circ$, Mo-K α , Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$.

Die Kristallstruktur von **4** wurde aus 1933 unabhängigen Reflexen ($I > 2\sigma$) bestimmt. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte mit Direkten Methoden (Programmsystem SHELXTL), mit deren Hilfe das Schweratomgerüst ermittelt werden konnte. Die Wasserstofflagen konnten zum Teil aus Differenz-Fourier-Analysen entnommen werden. Die Lagen derjenigen H-Atome, die auf diese Weise nicht lokalisiert werden konnten, wurden unter Annahme idealer Geometrie der CH₃-Gruppen berechnet. Die Streubeiträge der Wasserstoffatome wurden bei den Anpassungs-

^{*)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50651, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

rechnungen berücksichtigt, ihre Parameter wurden jedoch nicht verfeinert. In den nachfolgenden Tabellen und bei der Diskussion bleiben sie unberücksichtigt.

Nach abschließender Verfeinerung konnten folgende R -Werte erreicht werden: $R_1 = 0.046$, $R_2 = 0.046$.

In Tab. 4 sind die Lageparameter und die U_{ij} -Werte der Temperaturfaktoren des Komplexes 4 wiedergegeben.

Tab. 4. Lageparameter und U_{ij} -Werte der Temperaturfaktoren [10^4 pm^2] der Verbindung 4. Die Atombezeichnung folgt dem Strukturmodell in Abb. 1. In Klammern angegebene Zahlen entsprechen Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle. Der Temperaturfaktorexponent ist definiert durch: $T = \exp [-2\pi^2(h^2 a^2 U_{11} + \dots 2hka^*b^*U_{12} + \dots)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	U
Fe	0.83517 (5)	0.80125 (6)	0.38240 (5)	
C1	0.9298 (4)	0.9283 (4)	0.3881 (3)	0.037 (1)
O1	0.9857 (3)	1.0079 (3)	0.3874 (3)	
C2	0.7688 (4)	0.8527 (4)	0.4710 (4)	0.041 (1)
O2	0.7221 (3)	0.8819 (3)	0.5235 (2)	
C3	0.8650 (5)	0.7518 (5)	0.2767 (4)	0.050 (1)
O3	0.8818 (4)	0.7224 (4)	0.2091 (3)	
C4	0.9411 (5)	0.7029 (5)	0.4640 (4)	0.057 (1)
O4	1.0015 (4)	0.6382 (4)	0.5144 (4)	
O5	0.4044 (2)	0.6749 (3)	0.1454 (2)	
O6	0.2350 (2)	0.6973 (3)	0.1862 (2)	
O7	0.2201 (3)	0.6252 (3)	0.0432 (2)	
C5	0.6759 (4)	0.7671 (4)	0.3181 (3)	0.034 (1)
C6	0.5640 (4)	0.7446 (4)	0.2760 (3)	0.032 (1)
C7	0.4454 (4)	0.7230 (4)	0.2353 (3)	0.028 (1)
C8	0.2783 (4)	0.6626 (4)	0.1181 (3)	0.032 (1)
C9	0.3344 (4)	0.7417 (4)	0.2691 (3)	0.028 (1)
C10	0.3373 (4)	0.6580 (4)	0.3529 (3)	0.034 (1)
C11	0.4364 (5)	0.6895 (5)	0.4454 (4)	0.058 (2)
C12	0.3664 (5)	0.5378 (4)	0.3246 (4)	0.049 (1)
C13	0.2120 (5)	0.6505 (5)	0.3707 (4)	0.054 (1)
C14	0.3066 (4)	0.8740 (4)	0.2713 (3)	0.035 (1)
C15	0.4066 (5)	0.9368 (5)	0.3487 (4)	0.054 (1)
C16	0.3036 (5)	0.9250 (4)	0.1748 (3)	0.046 (1)
C17	0.1810 (4)	0.8966 (5)	0.2849 (4)	0.051 (1)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe	0.0200 (3)	0.0371 (4)	0.0445 (4)	-0.0069 (3)	0.0038 (3)	0.0010 (3)
O1	0.039 (2)	0.044 (2)	0.068 (2)	-0.009 (2)	0.020 (2)	-0.005 (2)
O2	0.057 (2)	0.071 (3)	0.051 (2)	-0.011 (2)	0.021 (2)	-0.002 (2)
O3	0.060 (3)	0.118 (4)	0.084 (3)	-0.054 (3)	0.035 (2)	-0.024 (3)
O4	0.070 (3)	0.080 (3)	0.121 (4)	0.038 (3)	-0.001 (3)	0.028 (3)
O5	0.028 (2)	0.042 (2)	0.034 (2)	-0.007 (1)	0.011 (1)	-0.004 (1)
O6	0.022 (2)	0.039 (2)	0.033 (2)	-0.003 (2)	0.004 (1)	-0.007 (1)
O7	0.047 (2)	0.056 (2)	0.032 (2)	-0.007 (2)	0.005 (2)	-0.017 (2)

Die engere Koordination um das Eisenatom im Komplex 4 ist annähernd trigonal-bipyramidal, wobei der cumulierte Carbenligand $\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{tBu})_2)$ in einer äquatorialen Position angetroffen wird (vgl. Abb. 1).

Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und einige Interplanarwinkel können Tab. 5 entnommen werden.

Im $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gerüst in C_{2v} -Anordnung findet man die Bindungslängen der axialen Carbonylgruppen im Vergleich zu denjenigen der äquatorialen Liganden geringfügig länger. Dies stimmt mit der theoretischen Vorstellung überein, daß in trigonal-bipyramidal gebauten Systemen äquatoriale π -Akzeptoren stärker gebunden werden¹²⁾. In bezug auf eine ideale trigonal-bipyramidale Anordnung ist die $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Untereinheit

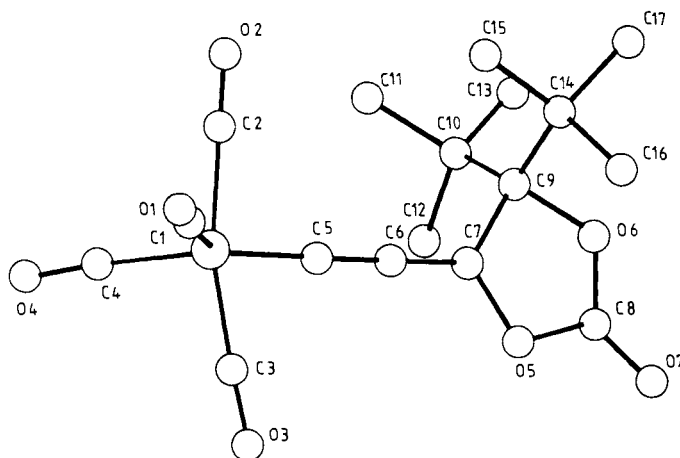
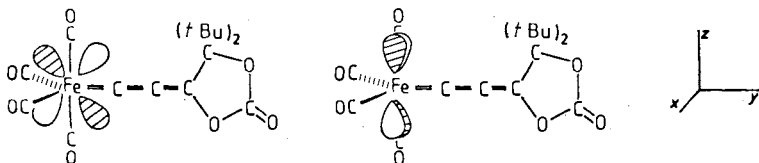


Abb. 1. Strukturmodell der Verbindung 4

Tab. 5. Bindungslängen [Å], Bindungs- und Interplanarwinkel [°] des Komplexes 4. Die in Klammern angegebenen Zahlen bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge	Winkel	Größe	Winkel	Größe
Fe1-C1	1.821 (6)	O5-C8	1.368 (5)	Fe1-C1-O1	176.9 (4)	C8-O6-C9	111.8 (3)
Fe1-C2	1.812 (6)	C8-O6	1.320 (6)	Fe1-C2-O2	176.4 (4)	O7-C8-O5	122.6 (5)
Fe1-C3	1.801 (7)	C8-O7	1.182 (5)	Fe1-C3-O3	178.4 (5)	O7-C8-O6	126.8 (4)
Fe1-C4	1.802 (6)	O6-C9	1.476 (5)	Fe1-C4-O4	176.2 (5)	C10-C9-C7	111.1 (3)
Fe1-C5	1.803 (5)	C9-C10	1.575 (7)	C1-Fe1-C5	133.2 (2)	C10-C9-O6	104.8 (3)
C1-O1	1.129 (6)	C9-C14	1.581 (7)	C1-Fe1-C2	94.0 (3)	C10-C9-C14	123.2 (4)
C2-O2	1.125 (7)	C10-C11	1.519 (6)	C1-Fe1-C3	91.8 (3)	C11-C10-C12	107.9 (4)
C3-O3	1.131 (8)	C10-C12	1.533 (7)	C1-Fe1-C4	103.2 (2)	C12-C10-C13	106.8 (4)
C4-O4	1.131 (7)	C10-C13	1.530 (8)	C5-Fe1-C4	123.6 (2)	C13-C10-C11	108.8 (4)
C5-C6	1.255 (6)	C14-C15	1.525 (7)	C5-Fe1-C2	83.0 (2)	C12-C10-C9	107.9 (4)
C6-C7	1.315 (6)	C14-C16	1.540 (7)	C5-Fe1-C3	84.4 (2)	C9-C10-C13	112.6 (4)
C7-C9	1.512 (7)	C14-C17	1.526 (8)	C2-Fe1-C3	166.9 (2)	C9-C10-C11	112.6 (4)
C7-O5	1.385 (5)			C2-Fe1-C4	93.9 (3)	C9-C14-C15	112.4 (3)
				C4-Fe1-C3	96.2 (3)	C15-C14-C17	108.8 (4)
				Fe1-C5-C6	177.9 (5)	C17-C14-C16	108.0 (4)
				C5-C6-C7	177.2 (5)	C16-C14-C9	107.8 (4)
				O5-C7-C9	108.4 (3)	C17-C14-C9	112.0 (4)
				C7-O5-C8	109.2 (4)	C16-C14-C15	107.7 (4)
				O5-C8-O6	110.6 (3)		
Ebenen		Winkel					
(Fe, C1, C4)	(C3, Fe, C2)	88.6					
(Fe, C1, C4)	(C7, C9, O5)	89.2					
(Fe, C1, C4)	(C3, C5, C2)	88.6					
(C3, Fe, C2)	(C7, C9, C5)	16.5					
(C3, Fe, C2)	(C3, C5, C2)	18.8					
(C7, C9, O5)	(C3, C5, C2)	2.4					

leicht verzerrt. So ist der äquatoriale C4-Fe-C1-Winkel nur 103.2° und die axialen Carbonylliganden (C3-O3 und C2-O2) neigen sich auf den Carbenliganden zu mit einem Winkel von 166.9°. Diese Deformation ist eine Folge der Konkurrenz um die d-Elektronendichte bei einem der axial orientierten d-Orbitale (d_{yz}) mit π -Symmetrie.



Nach einer früheren Analyse¹³⁾ neigen sich die axial ständigen Gruppen von den stärkeren π -Akzeptoren der äquatorialen Ebene weg. In der Verbindung **4** sind in bezug auf die Wechselwirkung mit den d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen die CO-Gruppen eindeutig als stärkere π -Säuren als der cumulierte Carbenligand zu werten. Dies wird auch dadurch verständlich, daß der Allenyliden-Rest mit seiner sehr starken π -Akzeptorebene, die die Carbonylliganden an π -Akzeptorfähigkeit weit übertrifft, äquatorial orientiert ist. Nach Vorhersagen von Hoffmann¹⁴⁾ liegt die stärkere π -Donor-Ebene des d^8 -Fe(CO)₄-Fragments äquatorial, so daß durch die gegebene Orientierung die bevorzugte Wechselwirkung des d_{xy} -Orbitals mit dem Allenyliden-Liganden zustande kommen kann. Der einzige bislang durch eine Röntgenstrukturuntersuchung abgesicherte Tetracarbonyl-eisen-Carbenkomplex trägt einen Imidazolinylden-Liganden in axialer Position⁶⁾. Dieser markante Unterschied ist auf die schwache π -Akzeptorfähigkeit des Imidazolinylden-Restes zurückzuführen, so daß eine Orientierung nach den σ -Donoreigenschaften des Carbenteilchens zustande kommt. Die relativ schwache Eisen-Carben-Wechselwirkung, die nicht durch π -Effekte wesentlich verstärkt ist, findet auch in dem langen Fe-C-Carben-Abstand mit 2.007 Å Ausdruck⁶⁾. In **4** ist dagegen eine der kürzesten Eisen-Carbenkohlenstoff-Bindungslängen mit 1.803 Å anzutreffen, die sich gut mit Fe-CO-Abständen vergleichen läßt. Der Allenyliden-Ligand zeigt eine starke Alternanz der cumulierten Doppelbindungslängen, wie sie in früheren Strukturbestimmungen^{1b,c)} häufig festgestellt wurde. Der cyclische Carbonat-Rest, der die Allenyliden-Gruppierung absättigt, ist völlig planar.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Bruker HX 90 FT. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WM 250 FT. – Massenspektren: Varian MAT 112, Ionenquellentemperatur 230 °C, Ionisierungsspannung 70 eV. – Bestrahlungsgerät: Quecksilber-Hochdrucklampe Philips HPK 125.

Alle Reaktionen wurden unter N₂ als Schutzgas und mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Als stationäre Phase für die Säulenchromatographie diente Kieselgel 60 der Firma Merck. Der verwendete Petrolether siedete im Bereich von 40–60 °C. Phosgen wurde als molare Lösung in Ether verwendet. 3-tert-Butyl-4,4-dimethyl-1-pentin-3-ol wurde nach Midland¹⁵⁾ dargestellt.

1. Tetracarbonyl(di-tert-butylallenyliden)eisen (**1**), μ -(Di-tert-butylallenyliden)-bis(tetracarbonyleisen)(Fe-Fe) (**2**), Di- μ -carbonyl-octacarbonyl- μ_3 -(di-tert-butylallenyliden)-cyclo-tri-eisen-(3 Fe-Fe) (**3**) und Tetracarbonyl[(5,5-di-tert-butyl-2-oxo-1,3-dioxolan-4-yliden)ethenyliden]-eisen (**4**)

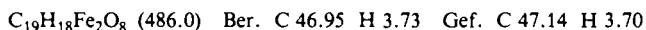
370 mg (5.0 mmol) Trimethylamin-*N*-oxid werden in 50 ml THF suspendiert und auf -78°C abgekühlt. Nach Zugabe von 0.67 ml (5.0 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ läßt man auf Raumtemp. kommen. Zugleich werden 420 mg (2.5 mmol) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{tBu})_2\text{OH}$ mit 5.0 mmol *n*-Butyllithium bei Raumtemp. in 30 ml Ether deprotoniert, wobei das $[\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{tBu})_2\text{O}]^{2-}$ -Dianion als farbloser Niederschlag ausfällt. Beide Lösungen werden vereinigt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und durch Dichlormethan ersetzt. Nach erneutem Abkühlen auf -78°C wird mit 2.5 mmol Phosgen in Ether versetzt. Man läßt auf Raumtemp. kommen und ersetzt das Lösungsmittel durch Petrolether. Ungelöste Bestandteile werden abfiltriert und das Lösungsmittel eingengt. Die Chromatographie ergibt folgende Verbindungen:

Zone	Lösungsmittel(gemisch)	Farbe	Verbindung
1	Petrolether	rot	2
2	Petrolether	schwarz	1 und 3
3	Petrolether/ CH_2Cl_2 (10:1)	grün	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$
4	Petrolether/ CH_2Cl_2 (10:1)	rot	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{N}(\text{CH}_3)_3^{\text{7}}$
5	Petrolether/ CH_2Cl_2 (5:1)	schwarz	4

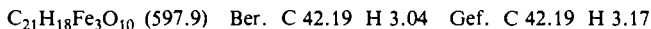
Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach getrennten Vorschriften.

1a) **1**: Zone 2 der Chromatographie nach 1. wird nach Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation bei Raumtemp. an einen auf -25°C gekühlten Kühlfinger sublimiert. Schmp. 50°C . Ausb. 191 mg (12%). **1** ist bei Raumtemp. nicht stabil und konnte deshalb elementaranalytisch nicht untersucht werden. – MS (10°C , 70 eV): $m/e = 318 [\text{M}]^+$, 290 $[\text{M} - \text{CO}]^+$, 262 $[\text{M} - 2\text{CO}]^+$, 234 $[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 206 $[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 150 $[\text{C}_3(\text{tBu})_2]^+$.

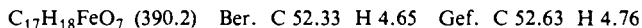
1b) **2**: Zone 1 der Chromatographie nach 1. wird zweimal aus Petrolether bei -80°C umkristallisiert. Rote Kristalle. Ausb. 182 mg (15%). Schmp. 65°C . – MS (25°C , 70 eV): $m/e = 402 [\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 374 $[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 346 $[\text{M} - 5\text{CO}]^+$, 318 $[\text{M} - 6\text{CO}]^+$, 262 $[\text{M} - 6\text{CO}, \text{Fe}]^+$, 112 $[\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$.



1c) **3**: Der Sublimationsrückstand nach 1a) wird in wenig Petrolether aufgenommen und bei -80°C umkristallisiert. Schwarze Nadeln. Schmp. 96°C . Ausb. 91 mg (6%). – MS (60°C , 70 eV): $m/e = 598 [\text{M}]^+$, 570 $[\text{M} - \text{CO}]^+$, 542 $[\text{M} - 2\text{CO}]^+$, 514 $[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 486 $[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 458 $[\text{M} - 5\text{CO}]^+$, 430 $[\text{M} - 6\text{CO}]^+$, 402 $[\text{M} - 7\text{CO}]^+$, 374 $[\text{M} - 8\text{CO}]^+$, 346 $[\text{M} - 9\text{CO}]^+$, 318 $[\text{M} - 10\text{CO}]^+$.



1d) **4**: Zone 5 der Chromatographie nach 1. wird nach Entfernen des Solvens aus Petrolether bei -80°C umkristallisiert. Schwarze Kristalle. Schmp. 114°C . Ausb. 176 mg (18%). – MS (25°C , 70 eV): $m/e = 390 [\text{M}]^+$, 362 $[\text{M} - \text{CO}]^+$, 334 $[\text{M} - 2\text{CO}]^+$, 306 $[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 278 $[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 250 $[\text{M} - 5\text{CO}]^+$, 234 $[\text{M} - 4\text{CO}, \text{CO}_2]^+$.



2. Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{C}_3(\text{tBu})_2$ (**1**), $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{C}_3(\text{tBu})_2$ (**2**) und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}\text{C}_3(\text{tBu})_2$ (**3**) durch photochemische Umsetzung

1.26 g (7.5 mmol) Di-*tert*-butylpropargylalkohol werden in Ether bei -78°C mit 15 mmol *n*-Butyllithium in Hexan deprotoniert. Man läßt auf Raumtemp. aufwärmen und fügt 2.1 ml (15 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ hinzu. Dann dunkelt man das Reaktionsgefäß ab und läßt 1 h rühren. Anschließend wird 2 h mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, auf -78°C abgekühlt und mit 7.5 mmol COCl_2 in Ether versetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter 1. – Die Verbindungen **1**, **2** und **3** wurden IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert.

3. Darstellung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9\text{C}_3(\text{tBu})_2$ (**2**) aus $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{C}_3(\text{tBu})_2$ (**1**) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Zu 0.3 g (1.0 mmol) **1** in 100 ml Petrolether gibt man 0.55 g (1.5 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und rührt 30 min bei 40°C. Nach Abfiltrieren des überschüssigen $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ kann nach Chromatographie die Verbindung **2** wie unter 1b) isoliert werden. Ausb. 447 mg (92%). **2** wurde IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert.

- 1) 1a) H. Berke, *Angew. Chem.* **88**, 684 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 624 (1976); E. O. Fischer, H. J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler und G. Huttner, *Angew. Chem.* **88**, 683 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 623 (1976); H. Berke, *Chem. Ber.* **113**, 1370 (1980); J.P. Selegue, *Organometallics* **1**, 218 (1982); H. Berke, G. Huttner und J. v. Seyerl, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 1277 (1981). – 1b) H. Berke, P. Härter, G. Huttner und L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 929 (1981). – 1c) H. Berke, P. Härter, G. Huttner und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **219**, 317 (1981).
- 2) H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **185**, 75 (1980).
- 3) H. Berke, P. Härter, G. Huttner und L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **117**, 3423 (1984), vorstehend.
- 4) H. Berke, P. Härter, G. Huttner und L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **115**, 695 (1982).
- 5) S. Aime, A. J. Deeming, M. B. Hursthouse und J. D. J. Backer-Dirks, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1625.
- 6) G. Huttner und W. Gartzke, *Chem. Ber.* **105**, 2714 (1972).
- 7) C. E. Sumner, P. E. Riley, R. E. Davis und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1752 (1980).
- 8) O. S. Mills und A. D. Redhouse, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1282.
- 9) Y. Shvo und E. Hazum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 336.
- 10) B. L. Shaw und A. J. Stringer, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **7**, 1 (1979).
- 11) B. F. G. Johnson und J. Lewis, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **24**, 225 (1981).
- 12) A. R. Rossi und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **14**, 365 (1975).
- 13) H. Berke, W. Bankhardt, G. Huttner, J. v. Seyerl und L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **114**, 2754 (1981).
- 14) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94**, 725 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 711 (1982).
- 15) M. M. Midland, *J. Org. Chem.* **40**, 2250 (1975).

[402/83]