

5 Min. zum Sieden erhitzen. Umkristallisieren aus Nitromethan-Eisessig. Blassgelbe Kristalle, Smp. 228–229°. Löslich in Äthanol, Eisessig, Pyridin und konz. Schwefelsäure, farblos.

$C_{18}H_{22}O_4NCl$  (351,8) Ber. N 3,98% Gef. N 3,93%

[4-(1-Methyl-2,6-diäthyl-pyridino)]-[1-(4-dimethylaminobenzol)]-dimethylcyanin-perchlorat (XXXII). Analog XXIX aus XXV. Orangefarbene Prismen aus Nitromethan, Smp. 276–277°. Im UV.-Licht orange Fluoreszenz. Löslich in Äthanol, Dimethylformamid, Eisessig, Nitromethan und Pyridin, orange, in konz. Schwefelsäure farblos.

$C_{20}H_{27}O_4N_2Cl$  (394,9) Ber. C 60,8 H 6,9% Gef. C 60,9 H 7,2%

#### ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von 2,6-Diisopropyl- und 2,6-Diäthyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat werden durch Kondensation mit aromatischen Aldehyden 2,6-Dialkylpyrylo-hemicyanine dargestellt. Ein Teil wird durch Umsatz mit Methylamin in die analogen N-Methyl-2,6-dialkyl-pyridino-hemicyanine umgewandelt. Auf einige farbtheoretische Probleme wird kurz hingewiesen.

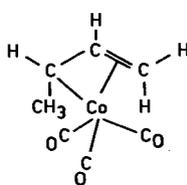
Institut für Farbenchemie der Universität Basel

## 226. $\pi$ -Allyl-eisencarbonyl-halogenide

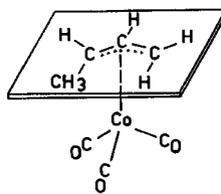
von H. D. Murdoch und E. Weiss

(9. VIII. 62)

Komplexverbindungen der Übergangsmetalle mit  $\pi$ -gebundenen Allyl-Liganden kennt man erst seit einigen Jahren<sup>1)</sup>. Als erste Verbindung dieses Typs wurde Methyl- $\pi$ -allyl-kobalttricarbonyl durch Umsetzung von Butadien mit Kobaltcarbonyl-wasserstoff erhalten<sup>2)</sup> und zunächst als Ia formuliert<sup>3)</sup>.



Ia



Ib

Spätere Untersuchungen<sup>4)</sup> zeigten jedoch, dass der Verbindung eine Struktur entsprechend Ib<sup>5)</sup> zukommt. Demzufolge sind die drei  $\pi$ -Elektronen des Allyl-Liganden delokalisiert, so dass zwei gleichwertige C–C-Bindungen resultieren. Unter Einbe-

<sup>1)</sup> Eine Zusammenfassung der bisher vorliegenden Ergebnisse geben E. O. FISCHER & H. WERNER, Z. Chem. 2, 174 (1962).

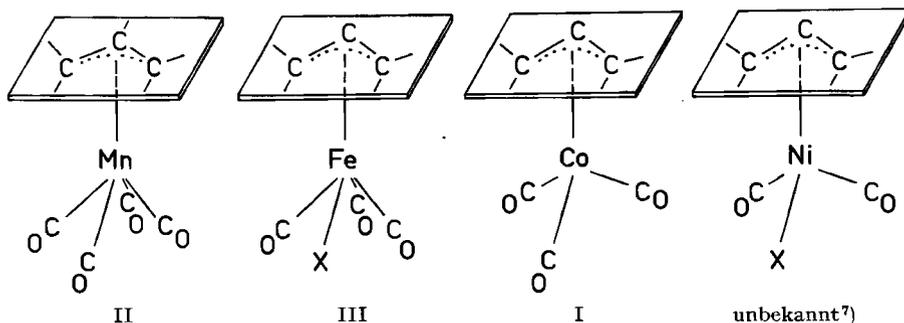
<sup>2)</sup> W. W. PRITCHARD, U.S. Patent 2600571 (1952); H. B. JONASSEN, R. I. STEANS & J. KENT-TAMAA, J. Amer. chem. Soc. 80, 2586 (1958).

<sup>3)</sup> C. L. ALDRIDGE, H. B. JONASSEN & E. PULKKINEN, Chemistry & Ind. 1960, 374.

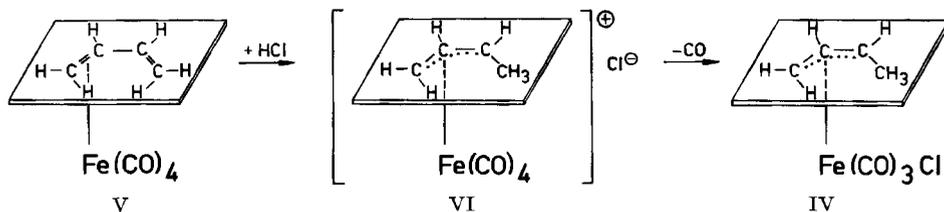
<sup>4)</sup> D. W. MOORE, H. B. JONASSEN, T. B. JOYNER & A. J. BERTRAND, Chemistry & Ind. 1960, 1304.

<sup>5)</sup> Struktur Ib stellt das weniger stabile *anti*-Isomere dar.

ziehung der  $\pi$ -Elektronen in die Elektronenschale des Metallatoms erreicht dieses formal eine abgeschlossene Konfiguration. Inzwischen wurden auch  $\pi$ - $C_3H_5Co(CO)_3$  sowie weitere substituierte  $\pi$ -Allyl-kobalttricarbone dargestellt und eine Reihe von  $\pi$ -Allyl-mangantetracarbenen (II) beschrieben<sup>6)</sup>. Schliesslich konnte die isoelektronische Reihe derartiger  $\pi$ -Allyl-metallcarbonyl-Verbindungen durch die Darstellung eines  $\pi$ -Allyl-eisentricarbonyl-halogenids (III) erweitert werden.



IMPASTATO & IHRMAN<sup>9)</sup> erhielten 1-Methyl- $\pi$ -allyl-eisentricarbonyl-chlorid (IV) durch Addition von HCl an Butadien-eisentricarbonyl, während wir zur gleichen Verbindung durch Umsetzung von HCl mit Butadien-eisentetracarbonyl (V) gelangten<sup>10)</sup>. Als Primärprodukt tritt dabei ein wenig stabiler kationischer Carbonylkomplex  $[C_4H_7Fe(CO)_4]^+Cl^-$  (VI) auf, der mit den Verbindungen obiger Reihe gleichfalls isoelektronisch ist und unter CO-Abgabe leicht in IV übergeht.



Keine der genannten Synthesen eignet sich jedoch zur Darstellung der unsubstituierten Stammverbindung  $\pi$ - $C_3H_5Fe(CO)_3X$ . Der in obiger Reaktion leicht verlaufende Halogenübergang an das Metallatom legte es nahe, zur Synthese von  $\pi$ - $C_3H_5Fe(CO)_3X$  eine direkte Umsetzung von Allylhalogeniden mit einem reaktions-

<sup>6)</sup> a) R. F. HECK & D. S. BRESLOW, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 750, 4438 (1960); b) *idem, ibid.* **83**, 1097 (1961); c) W. R. McCLELLAN, H. H. HOEHN, H. N. CRIPPS, E. L. MUETTERTIES & B. W. HOWK, *ibid.* **83**, 1601 (1961); d) H. D. KAESZ, R. B. KING & F. G. A. STONE, *Z. Naturforsch.* **15b**, 682 (1960).

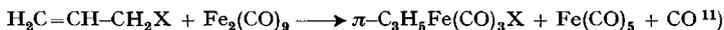
<sup>7)</sup> Verbindungen dieser Reihe sind noch unbekannt. Aus der Existenz eines  $\pi$ -Allyl-nickel-triphenylphosphin-chlorids<sup>8)</sup> darf angenommen werden, dass auch in der zu erwartenden Carbonylverbindung nicht die maximale Elektronenzahl 36 erreicht wird und daher eine Verbindung  $\pi$ - $C_3H_5Ni(CO)X$  stabiler sein wird.

<sup>8)</sup> R. F. HECK, J. C. W. CHIEN & D. S. BRESLOW, *Chemistry & Ind.* **1961**, 986.

<sup>9)</sup> F. J. IMPASTATO & K. G. IHRMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3726 (1961).

<sup>10)</sup> H. D. MURDOCH & E. WEISS, *Helv.*, **45**, 1156 (1962).

fähigen Eisencarbonyl zu untersuchen. Es zeigte sich, dass Allylhalogenide mit Diisen-enneacarbonyl bereits bei mässigen Temperaturen entsprechend folgender Gleichung reagieren:



So liefert die Umsetzung von Allylchlorid mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in Hexan  $\pi$ -Allyl-eisentricarbonyl-chlorid (VII, Tab. 1)<sup>12)</sup> neben durch Zersetzung gebildetem Eisen(II)-chlorid. Diese teilweise Zersetzung war zu erwarten, da sich zum Beispiel auch IV in Benzol schon bei 60° weitgehend zersetzt. Bei Verwendung von Allylbromid bzw. Allyljodid werden in entsprechender Weise  $\pi$ -Allyl-eisentricarbonyl-bromid (VIII) und -jodid (IX) erhalten. Die Jodverbindung lässt sich auch aus VII durch Halogen-austausch mit NaJ in Aceton darstellen. 1-Methyl- $\pi$ -allyl-eisentricarbonyl-chlorid (IV), -bromid (X) und -jodid (XI) sind in ganz ähnlicher Weise aus den betreffenden Crotylhalogeniden und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  erhältlich. Das so dargestellte Carbonylchlorid ist mit der oben beschriebenen Verbindung identisch und kann ferner auch aus 3-Chlorbuten-(1) erhalten werden.

Hierauf wurde die Synthese einiger Komplexe mit funktionellen Gruppen am Allyl-Liganden versucht. Durch Umsetzung von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  mit  $\gamma$ -Bromcrotonsäuremethylester liess sich 1-Carbomethoxy- $\pi$ -allyl-eisentricarbonyl-bromid (XII) darstellen, während mit 1,3- und 2,3-Dibrompropen-(1) die beiden isomeren 1- und 2-Brom- $\pi$ -allyl-eisentricarbonyl-bromide (XIII, XIV) erhältlich waren. Ohne Erfolg war die Umsetzung von  $\gamma$ -Bromcrotonitril, wobei lediglich ein rotes Harz resultierte.

Bei den beschriebenen Verbindungen handelt es sich, mit Ausnahme von XI, um gut kristallisierende und luftbeständige Substanzen, die in Petroläther und Benzol mässig und in polaren organischen Solventien gut löslich sind.

In ihren IR-Spektren (Tab. 3) weisen die Verbindungen gewöhnlich drei C–O-Valenzschwingungen im Gebiet von 2000–2090  $\text{cm}^{-1}$  auf, deren Frequenzen und Intensitäten<sup>13)</sup> durch die Substituenten am Allyl-Liganden nur geringfügig verändert werden. Die Spektren der drei  $\pi$ -Allyl-eisentricarbonyl-halogenide VII–IX sind einander sehr ähnlich und schliessen sich den Spektren von  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ <sup>6b)</sup> und  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ <sup>14)</sup> an. Für letztere Verbindung liegt eine vorläufige Zuordnung der Absorptionsbanden vor<sup>15)</sup>, ferner ist ihre Struktur röntgenographisch gesichert<sup>16)</sup>. Nach dem bisher bekannten Untersuchungsmaterial hat man in allen  $\pi$ -Allylkomplexen eine Bande bei 1460–1520  $\text{cm}^{-1}$  für die asymmetrische C–C-Valenzschwingung zu erwarten. Bei am endständigen C-Atom substituierten Allyl-Liganden ergibt

<sup>11)</sup> Die freier werdende CO-Menge hängt von den Reaktionsbedingungen ab und ist häufig kleiner als nach obiger Gleichung zu erwarten wäre, da ein Teil unter  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ -Verbrauch entspr.  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9 + \text{CO} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{CO})_5$  weiter reagiert. Es erscheint daher günstiger, bei der Umsetzung mit einem  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ -Überschuss zu arbeiten. Wir haben diese Möglichkeit jedoch nicht näher untersucht, alle angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf das Molverhältnis Allylhalogenid/ $\text{Fe}_2(\text{CO})_9 = 1$ .

<sup>12)</sup> Bei der Umsetzung entsteht zunächst eine dunkelrote Lösung, aus der sich nach Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation tiefrote und äusserst pyrophore Kristalle isolieren lassen, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

<sup>13)</sup> Intensitätsmessungen an diesen Verbindungen siehe K. NOACK, Helv., 45, 1847 (1962).

<sup>14)</sup> J. SMIDT & W. HAFNER, Angew. Chem. 71, 284 (1959).

<sup>15)</sup> H. P. FRITZ, Chem. Ber. 94, 1217 (1961).

<sup>16)</sup> J. M. ROWE, Proc. chem. Soc. 1962, 66.

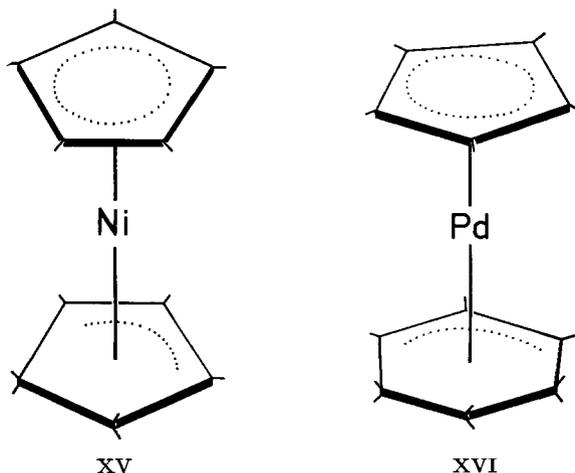
sich die Möglichkeit von *syn*- und *anti*-Isomeren<sup>9)</sup>. Unsere Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei den Umsetzungen, die zu IV und X–XIII führen, jeweils nur eines der beiden Isomeren bevorzugt gebildet wird. So zeigen die  $\pi$ -1-Methyl-eisentricarbonyl-halogenide IV, X, XI (Tab. 3) weitgehend übereinstimmende IR.-Spektren, die strukturelle Zuordnung der Verbindungen steht allerdings noch nicht fest.

*Anm. b. d. Korr.:* Nach inzwischen ausgeführten NMR.-Untersuchungen (J. E. LANCASTER, Central Research Division, AMERICAN CYANAMID Co.) liegt IV entgegen der Annahme von IMPASTATO & IHRMAN<sup>9)</sup> als *syn*-Isomeres vor.

Tabelle 1. Dargestellte  $\pi$ -Allyl-eisentricarbonyl-halogenide.

Ausgangsverbindung	Produkt	Ausbeute %	Eigenschaften	Smp. (m. Zers.)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{HC} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} - \text{Fe}(\text{CO})_3\text{Cl}$ VII	25	gelbe Nadeln	88–89°
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{HC} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} - \text{Fe}(\text{CO})_3\text{Br}$ VIII	38	gelbbraune Prismen	86–87°
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{J}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{HC} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} - \text{Fe}(\text{CO})_3\text{J}$ IX	67	braune Nadeln	85–86°
$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right\}$	$\begin{array}{c} \text{CHCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{HC} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} - \text{Fe}(\text{CO})_3\text{Cl}$ IV	9	gelbe Nadeln	58°
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$	$\begin{array}{c} \text{CHCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{HC} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} - \text{Fe}(\text{CO})_3\text{Br}$ X	40	gelbbraune Prismen	34,5°
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{J}$	$\begin{array}{c} \text{CHCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{HC} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} - \text{Fe}(\text{CO})_3\text{J}$ XI	25	dunkel-rotbraune, weiche Kristalle	ca. 50–53°
$\text{CH}_3\text{OOCCH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$	$\begin{array}{c} \text{CHCOOCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{HC} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} - \text{Fe}(\text{CO})_3\text{Br}$ XII	69	gelbbraune Prismen	65°
$\text{BrCH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$	$\begin{array}{c} \text{CHBr} \\ \diagdown \\ \text{HC} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} - \text{Fe}(\text{CO})_3\text{Br}$ XIII	44	rotbraune Nadeln	79–80°
$\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2\text{Br}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{BrC} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} - \text{Fe}(\text{CO})_3\text{Br}$ XIV	27	gelbbraune Prismen	84–85°

Nachdem seit einiger Zeit auch  $\pi$ -Komplexe mit cyclischen Allyl-Systemen – zum Beispiel XV und XVI – bekannt sind<sup>17)</sup>, versuchten wir schliesslich noch, ent-



sprechende Eisencarbonylkomplexe nach obiger Methode darzustellen. So reagierte 3-Bromcyclohexen-(1) mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  bereits bei  $25^\circ$  nahezu quantitativ unter Bildung von Eisen(II)-chlorid; das erwartete  $\pi$ -Cyclohexenyl-eisentricarbonyl-chlorid liess sich jedoch nicht fassen.

Wir danken Herrn S. LOSI für die Mithilfe bei experimentellen Arbeiten und Herrn Dr. K. NOACK für die IR.-Messungen. Für die Überlassung von Eisenpentacarbonyl sind wir der INTERNATIONAL NICKEL (MOND) COMPANY LTD. zu Dank verpflichtet.

### Experimenteller Teil

Die Darstellung und Reinigung der Komplexverbindungen erfolgte unter Luftausschluss. Im festen Zustand sind die Verbindungen stabiler und können an der Luft gehandhabt werden. Schmelzpunkte wurden im Heitzisch-Mikroskop bestimmt und sind unkorrigiert.

**a) Ausgangsverbindungen.** – Allylchlorid (*puriss.*), Allylbromid (*purum*) und Crotylbromid (*purum*) von Fa. FLUKA wurden durch frakt. Destillation gereinigt. Allyljodid (HOPKIN & WILLIAMS) wurde gleichfalls fraktioniert und vor Gebrauch durch Schütteln mit Quecksilber von Jod befreit. Die Darstellung von Crotylchlorid<sup>18)</sup>, Crotyljodid<sup>19)</sup>,  $\gamma$ -Bromcrotonsäuremethylester<sup>20)</sup>, 1,3-Dibrompropen-(1)<sup>21)</sup> und 2,3-Dibrompropen-(1)<sup>22)</sup> erfolgte nach Literaturvorschriften.

**b) Darstellung der  $\pi$ -Allyl-eisentricarbonyl-halogenide.** –  $\pi$ -Allyl-eisentricarbonylbromid (VIII). Eine Suspension von Dieisen-enneacarbonyl (0,1 Mol = 36,5 g) in *n*-Hexan (50 ml) versetzte man mit Allylbromid (0,1 Mol = 12,0 g) und erwärmte unter Rühren auf  $40^\circ$ . Nach 90 Min. resultierte eine dunkelrote Lösung, die von durch teilweise Zersetzung gebildetem

<sup>17)</sup> E. O. FISCHER & H. WERNER, *Tetrahedron Letters* 1961, 17 (1961); D. JONES, G. W. PARSHALL, L. PRATT & G. WILKINSON, *ibid.* 1961, 48; M. DUBECK & A. H. FILBEY, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1257 (1961); B. L. SHAW & N. SHEPPARD, *Chemistry & Ind.* 1961, 517 (1961).

<sup>18)</sup> L. F. HATCH & S. S. NESBITT, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 727 (1950).

<sup>19)</sup> C. A. McDOWELL, F. P. LOSSING, I. H. S. HENDERSON & J. B. FARMER, *Canad. J. Chemistry* 34, 345 (1956).

<sup>20)</sup> W. J. BAILEY & J. BELLO, *J. org. Chemistry* 20, 525 (1955).

<sup>21)</sup> L. F. HATCH & K. E. HARWELL, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 6002 (1953).

<sup>22)</sup> *Organic Syntheses, Coll. Vol. 1*, 209.

Eisen(II)-chlorid abfiltriert wurde. Nach Entfernung von Eisenpentacarbonyl und Lösungsmittel (Abzug!) bei ca. 20–30°/12 Torr und Aufbewahren bei 0° kristallisierte VIII (4,0 g) in gelbbraunen Prismen aus. Durch weiteres Einengen der Mutterlauge wurden weitere 6,1 g erhalten und die Gesamtmenge aus Petroläther (Sdp. 45–60°) umkristallisiert. Ausbeute 9,9 g, entspr. 38% der Theorie.

Die Darstellung der übrigen Komplexverbindungen erfolgte in ganz entsprechender Weise, wobei lediglich die Reaktionszeiten variierten:

VII: 120 Min.; IX: 45 Min.; X: 60 Min.; XI: 90 Min.; XII: 120 Min.; XIII: 120 Min.; XIV: 60 Min.

– Ausbeuten siehe Tabelle 1.

Bei der Darstellung von  $\pi$ -Allyl-eisentricarbonyl-chlorid (VII) war es erforderlich, die filtrierte Reaktionslösung vor dem Abziehen von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und Hexan zunächst für einige Minuten an der Luft stehen zu lassen und dann wie oben aufzuarbeiten. Unterbleibt die Luftoxydation, so resultiert beim Einengen ein rotes, sehr luftempfindliches Harz, aus dem durch Sublimation i. Vak. dunkelrote, pyrophore Kristalle isoliert werden können.

Da 1-Methyl- $\pi$ -allyl-eisentricarbonyl-jodid (XI) ausserordentlich gut löslich ist, kristallisiert man es aus Petroläther bei –78°. Bei der weiteren Reinigung durch Vakuumsublimation (10<sup>–2</sup> Torr, Badtemp. 20°, Temperatur des Kühlfingers 0°) erhält man die Verbindung in dunkelbraunen bis schwarzen Kristallen von wachsartiger Beschaffenheit, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen, sondern im Bereich von 50–53° zerfliessen.

$\pi$ -Allyl-eisentricarbonyl-jodid (IX) durch Halogenaustausch aus dem Chlorid (IV). Eine Lösung von 0,5 g IV in 12 ml Aceton wurde mit 3,0 g NaJ in 13 ml Aceton versetzt, worauf die anfangs gelbe Farbe rasch dunkler wurde. Nach einer Stunde (20°) wurde die Lösung filtriert und i. Vak. eingengt, worauf dunkelbraune Kristalle des Jodids ausfielen, die nach Umkristallisation aus Petroläther nach Smp. und IR.-Spektren mit IX identisch waren. Ausbeute 0,3 g entspr. 42% d. Th.

Tabelle 2. Analysen<sup>23)</sup>

Verbindung	Formel (Mol.-Gem.)	Ber. %				Gef. %			
		C	H	Fe	Halog.	C	H	Fe	Halog.
VII	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{FeCl}$ (216,41)	33,30	2,33	25,81	16,39	33,33	2,50	25,47	16,80
VIII	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{FeBr}$ (260,87)	27,62	1,93	21,41	30,63	27,89	2,01	21,41	30,72
IX	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{FeJ}$ (307,86)	23,41	1,64	18,15	41,22	23,48	1,88	18,03	41,11
X	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{FeBr}$ (274,90)	30,58	2,57	20,32	29,07	30,75	2,77	20,15	29,31
XI	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{FeJ}$ (321,89)	26,12	2,21	17,35	39,43	25,95	2,40	17,63	39,38
XII	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{FeBr}$ (318,91)	30,13	2,22	17,51	25,06	30,00	2,19	17,32	25,18
XIII	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{FeBr}_2$ (339,77)	21,21	1,19	16,44	47,04	21,45	1,36	16,33	47,20
XIV	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{FeBr}_2$ (339,77)	21,21	1,19	16,44	47,04	21,46	1,29	16,56	46,86

Molekulargewichte (kryoskopisch in Benzol): Gef. VIII: 237; IX: 280; XI: 310. Bei den restlichen Verbindungen war die Löslichkeit für eine Molekulargewichtsbestimmung zu gering.

c) IR.-Spektren. – Die Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Gerät, Mod. 221, aufgenommen. In KBr wurden nachstehende Absorptionsbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ) registriert. Es bedeuten: vw sehr schwache, w schwache, m mittelstarke, s starke, vs sehr starke Absorption und sh Bandenschulter.

1- $\text{BrC}_3\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Br}$  (XIII): 3110 vw, 3050 w, 3020 vw, 2100 vs, 2055 vs, 2030 vs, 2014 w, sh, 1996 w, sh, 1490 w, 1480 vw, sh, 1440 vw, sh, 1420 m, 1239 m, 1216 m, 1190 m, 1216 w, 1190 w, 1050 w, 993 vw, 985 w, 931 m, 851 w, 850 w, 780 w, 770 vw, 746 w, 695 m.

2- $\text{BrC}_3\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Br}$  (XIV): 3105 w, 3095 m, 3010 w, 2100 vs, 2058 vs, 2025 vs, 2005 w, sh, 1989 w, sh, 1465 m, 1438 m, 1355 vw, ca. 1260 vw, 1210 w, sh, 1195 m, 1020 vw, 955 vw, 928 m, 918 w, 788 m.

<sup>23)</sup> Ausgeführt von Dr. EDER, Mikroanalytisches Laboratorium, Ecole de Chimie, Genève.

*1-CH<sub>3</sub>OCOC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>Br (XII)*: 3106 w, ca. 3060 vw, 3026 w, 2965 w, 2850 vw, 2100 vs, 2050 vs, 2030 vs, 1710 s, 1700 s, 1520 m, 1460 w, 1445 m, 1430 m, 1311 s, 1234 vw, 1192 m, 1158 s, 1150 m, sh, 1056 w, 1025 m, 960 m, 940 m, 904 w, 855 m, 780 vw, 751 vw, 720 m.

Tabelle 3. IR.-Spektren (cm<sup>-1</sup>)

VII C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Fe(CO) <sub>3</sub> Cl	VIII C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Fe(CO) <sub>3</sub> Br	IX C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Fe(CO) <sub>3</sub> J	IV C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> Fe(CO) <sub>3</sub> Cl	X C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> Fe(CO) <sub>3</sub> Br	XI C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> Fe(CO) <sub>3</sub> J
3110 w	3105 w	3100 vw	3089 w	ca. 3095 vw	ca. 3095 vw
3025 w	3025 w	3024 vw		3025 vw	ca. 3030 vw
2980 vw	ca. 2975 vw	2975 vw	2980 w	2980 w	2980 w
			2959 w	2955 w	2958 vw
2928 vw	2925 vw		2913 w	ca. 2918 vw	ca. 2920 vw
			2860 w	2860 vw	2860 w
2091 vs	2095 vs	2078 vs	2090 vs	2082 vs	2075 vs
2013 vs	2082 w, sh	2015 vs	2026 vs	2027 vs	2020 vs
1985 vw, sh	2020 vs	1982 m, sh	2000 vs	2005 vs	ca. 2010 vs, sh
	1991 w, sh				
		1502 vw	1522 w	1520 w	1524 w
1468 m	1470 m	1476 w		1460 w, sh	1460 m
		1464 m	1448 w	1440 w, sh	1445 w, sh
			1438 m	1435 m	1439 m
1395 w	1396 w	1393 w	1374 w	1378 m	1380 m
			1306 w	ca. 1300 vw	1306 vw
1226 m	1237 m	1230 w, sh	1254 vw	1240 vw	1244 vw
		1220 m	1210 w	1205 w	1210 w
			1120 w	ca. 1110 vw	115 vw
1053 m	1055 m	1049 m	1056 m	1040 m	ca. 1040 w, sh
			1024 m	1024 m	1029 m
1014 vw	1015 vw	1010 w			1011 w
945 s	948 m	942 m	982 w	975 w	975 w
930 w, sh	935 w, sh	925 w	938 m	933 w	936 w
	925 w, sh	917 w	888 w	880 w	884 w
			855 m	852 vw	855 w
790 vw	794 vw	780 m	781 w	770 vw	768 w

## SUMMARY

A general method for the synthesis of  $\pi$ -allyl-iron-tricarbonyl halides, enabling the preparation of the parent  $\pi$ -allyl complexes and also of  $\pi$ -allyl complexes with functional groups attached to the allyl ligand, is described. The method is equally applicable to the preparation of the chlorides, bromides and iodides. A series of such compounds have been prepared, and their physical properties and structures are discussed.

*Cyanamid European Research Institute,  
Cologny, Genève*