

Tableau 4. *Comparaison de la vitesse de variation des concentrations de l'aldéhyde benzoïque et de l'oxyde de phosphine*

R = -CH=CH-C ₆ H ₅				R = C ₆ H ₅ -			
Temps h	% réaction	[PhCHO]	[Ph ₃ P=O]	Temps h	% réaction	[PhCHO]	[Ph ₃ P=O]
0	0	0,05	0	0	0	0,05	0
26	60	0,022	0,031	24	30	0,035	0,016
90	80	0,0095	0,045	91	67	0,017	0,033

Nous remercions M. le D^r P. A. CHOPARD de son précieux concours lors de la préparation des différentes phosphobétaïnes utilisées au cours de ce travail, ainsi que M. le D^r K. NOACK de son aide lors des mesures spectrophotométriques.

SUMMARY

In the reaction between triphenyl phosphomethylene and benzaldehyde, the decomposition of the intermediate betaine is very slow compared with its rate of formation, and at 40° in chloroform, the dissociation of the betaine into the initial reactants can be followed. On the other hand, the first stage in the reaction between betaines of the type, Ph₃PCHCOR, and benzaldehyde is the slow one. The rate of reaction is determined by the *pK_a* of the corresponding phosphonium salt according to the BRÖNSTED catalysis law.

CYANAMID EUROPEAN RESEARCH INSTITUTE,
Cologne-Genève

173. Eisencarbonylkomplexe des Äthylens und Hexatriens

von H. D. MURDOCH und E. WEISS

(14. V. 63)

Mit der Darstellung von π -Butadien-eisentetracarbonyl, C₄H₆Fe(CO)₄, und π -Butadien-dieisen-octacarbonyl, C₄H₆[Fe(CO)₄]₂¹⁾, stellte sich die Frage, welche Faktoren die Metall-Olefin-Bindung in derartigen Komplexverbindungen beeinflussen.

Unter Zugrundelegung der von DEWAR, CHAIT & DUNCANSON entwickelten Bindungsvorstellungen liess sich zeigen, dass elektronenziehende Substituenten am Olefin die Metall-Olefin-Bindung verfestigen, da sie die Rückgabebindung von Elektronen des Eisens in die angeregte π^* -Molekularbahn des Olefins begünstigen²⁾. Diese Auffassung wurde durch die Darstellung von sehr stabilen Eisentetracarbonylkomplexen mit Liganden der Malein-, Fumar- und Acrylsäure-Reihe bestätigt^{2) 3)}.

¹⁾ H. D. MURDOCH & E. WEISS, *Helv.* **45**, 1156 (1962).

²⁾ E. WEISS, K. STARK, J. E. LANCASTER & H. D. MURDOCH, *Helv.* **45**, 288 (1963).

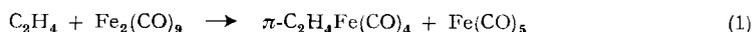
³⁾ Vgl. G. O. SCHENCK, E. KOERNER VON GUSTORF & MON-JON-JUN, *Tetrahedron Letters* **23**, 1059 (1962).

Auch im Falle des π -Butadien-eisentetracarbonyls kann man die freie Vinylgruppe als elektronenanziehenden Substituenten an einem π -Äthylen-eisentetracarbonyl betrachten. Der Substituenteneffekt dürfte hier jedoch eine geringere Rolle spielen als in den oben genannten Verbindungen. Damit war es grundsätzlich nicht ausgeschlossen, dass auch ein π -Äthylen-eisentetracarbonyl existieren könnte. Hinweise hierfür ergaben sich weiterhin aus der Existenz des π -C₄H₆[Fe(CO)₄]₂, bei dem zwei derartige Einheiten miteinander verknüpft vorliegen. Es erschien daher von Interesse, die Synthese von π -Olefin-eisencarbonyl-Komplexen auf die Liganden Äthylen und Hexatrien-(1,3,5) zu erweitern.

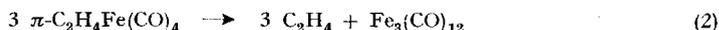
Hexatrien wurde bereits früher mit Fe₃(CO)₁₂ umgesetzt; die Strukturen der dabei erhaltenen Verbindungen (C₆H₈)₂Fe(CO)₃ und C₆H₈Fe(CO)₂ sind jedoch unbekannt⁴⁾.

Darstellung und Eigenschaften der Komplexverbindungen

1. π -Äthylen-eisentetracarbonyl (I). Bei der Umsetzung von Dieisen-enneacarbonyl in Petroläther mit Äthylen unter Druck bei Raumtemperatur erhält man in guter Ausbeute π -Äthylen-eisentetracarbonyl entspr. der Gleichung (1). Die Verbindung, eine orangegelbe Flüssigkeit, lässt sich vom gebildeten Eisenpentacarbonyl durch



fraktionierte Destillation abtrennen. Dabei entstehen erhebliche Verluste, da beide Verbindungen wegen ihrer ähnlichen physikalischen Eigenschaften nur schwierig zu trennen sind. Auch ist π -C₂H₄Fe(CO)₄, wie Fe(CO)₅, mit allen gewöhnlichen Lösungsmitteln mischbar, zersetzt sich jedoch rascher als Fe(CO)₅ an der Luft und



langsam auch in einer N₂-Atmosphäre bei Raumtemperatur, wobei hauptsächlich Äthylen und Triisen-dodekacarbonyl nach Gleichung (2) entstehen. Bei Trockeneis-temperatur ist die Verbindung längere Zeit haltbar.

Im IR.-Spektrum findet man vier Valenzschwingungen der Carbonylliganden (2088, 2007, ca. 2013 *sh*, 1986 cm⁻¹), die weitgehend den Frequenzen in π -Butadien-eisentetracarbonyl¹⁾ (2082, 2010 *sh*, 2002, 1980 cm⁻¹) entsprechen. Ordnet man, wie üblich, die kurzwelligste Bande der symmetrischen A₁-Schwingung zu und benutzt sie als Mass für elektronische Verschiebungen im Komplex⁵⁾, so kann folgender Schluss gezogen werden: Im Vergleich zu den Eisentetracarbonylkomplexen mit Maleinsäure und ähnlichen Liganden liegt die A₁-Schwingung in den Olefin-komplexen durchschnittlich um 20–30 cm⁻¹ langwelliger. Dies entspricht einer stärkeren Beteiligung der Grenzstruktur $\text{M}=\text{C}=\overset{\curvearrowright}{\text{O}}$ am Bindungszustand der Metall-Carbonyl-Bindung. Da Olefine im geringeren Masse als Maleinsäure usw. befähigt sind, die negative Aufladung des Eisens durch Elektronenrückgabe aufzunehmen, wird also hier die negative Ladung zum Teil auch von den CO-Gruppen übernommen.

⁴⁾ J. XAVIER, M. THIEL & E. R. LIPPINCOTT, J. Amer. chem. Soc. 83, 2403 (1961).

⁵⁾ R. D. FISCHER, Chem. Ber. 93, 165 (1960); vgl. auch E. O. FISCHER & H. WERNER, Angew. Chem. 75, 57 (1963).

Zum IR.-Spektrum des im Komplex gebundenen Äthylens ist folgendes zu sagen: Die ν -C=C-Schwingung, welche im freien Äthylen wegen der Zentrosymmetrie der Molekel nur im RAMAN-Spektrum bei 1623 cm^{-1} festzustellen ist⁶⁾, wird im Komplex IR.-aktiv und liegt entsprechend der verringerten Bindungsordnung der C=C-Bindung langwelliger (1551 cm^{-1}).

2. *Umsetzung von Hexatrien mit Dieisen-enneacarbonyl.* Hexatrien reagiert in ähnlicher Weise mit Dieisen-enneacarbonyl bei 40° , wobei jedoch je nach dem Molverhältnis der Komponenten verschiedene Produkte gebildet werden. Bei einem Molverhältnis 1:1 erhält man $\text{Fe}(\text{CO})_5$, π -Hexatrien-eisentetracarbonyl (II), π -Hexatrien-eisentricarbonyl (III) und π -Hexatrien-dieisen-octacarbonyl (IV), letzteres in nur geringer Ausbeute. π - $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_4$ (II) liess sich nur IR.-spektroskopisch nachweisen. Bei allen Versuchen, es durch Kristallisation bei tiefer Temperatur oder durch Destillation zu isolieren, zersetzte es sich unter Bildung von III und IV oder sogar von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ unter Abspaltung des Olefinliganden. Führt man die Darstellung mit mehr $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (Molverhältnis 1:2 oder 1:3) aus, so erhält man in guter Ausbeute eine weitere Komplexverbindung, π -Hexatrien-dieisen-heptacarbonyl (V), neben III und wenig IV.

π -Hexatrien-eisentricarbonyl (III). π - $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$, eine orange Flüssigkeit, mischt sich mit allen organischen Lösungsmitteln und ist sowohl thermisch als auch gegenüber Luft wesentlich stabiler als die übrigen Komplexe. Die Bindung der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe erfolgt an zwei konjugierte CC-Doppelbindungen in *cis*-Stellung, wie dies auch im π -Butadien-eisentricarbonyl⁷⁾ der Fall ist. Tatsächlich sind die IR.-Spektren beider Verbindungen im Gebiet der ν -CO- u. ν -C=C-Schwingungen sehr ähnlich¹⁾. Die zusätzliche freie Vinylgruppe in III weist sich durch ihre ν -C=C-Bande bei 1624 cm^{-1} und γ -C-H-Schwingungen bei 990 und 900 cm^{-1} aus.

π -Hexatrien-dieisen-octacarbonyl (IV). π - $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ bildet gelbe, luftbeständige Kristalle, die sich in unpolaren Solventien lösen und dann ziemlich luft- und lichtempfindlich sind. Das IR.-Spektrum ist ähnlich demjenigen des π -Butadien-dieisen-octacarbonyls¹⁾; allerdings sind die ν -C \equiv O-Schwingungen aufgespalten, und man beobachtet sowohl in Lösung wie auch in KBr sechs Banden, wogegen man bei Annahme von zwei äquivalenten $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen insgesamt nur vier Banden erwarten sollte. Es steht nicht fest, inwieweit die Aufspaltung durch eine gegenseitige Wechselwirkung der Eisencarbonyl-Gruppen verursacht ist^{7a)}. Dagegen erscheint es als sicher, dass beide Gruppen an die endständigen Doppelbindungen des Hexatriens gebunden sind (ν -C=C: 1490 cm^{-1}) und die mittlere C=C-Gruppe frei ist (ν -C=C: 1622 cm^{-1}), da die für freie Vinylgruppen charakteristischen Absorptionen fehlen. Diese Struktur wird ferner durch NMR.-Messungen gestützt; die Grösse der

⁶⁾ N. SHEPPARD & D. M. SIMPSON, Quart. Reviews *6*, 17 (1952).

⁷⁾ B. F. HALLAM & P. L. PAUSON, J. chem. Soc. 1958, 642; O. S. MILLS & G. ROBINSON, Proc. chem. Soc. 1960, 421.

^{7a)} Eine Wechselwirkung der beiden $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen ist möglich, wenn diese bezüglich des Hexatriens in *cis*-Stellung (oder nahezu in *cis*-Stellung) angeordnet sind. Eine derartige Konfiguration ist, im Gegensatz zu π -Butadien-dieisen-octacarbonyl, sterisch möglich. Sie würde auch qualitativ das zu etwa 2,4 D gefundene Dipolmoment erklären. Infolge der geringen Löslichkeit und raschen Zersetzung (in Benzol) war eine genaue Bestimmung des Dipolmoments allerdings nicht möglich,

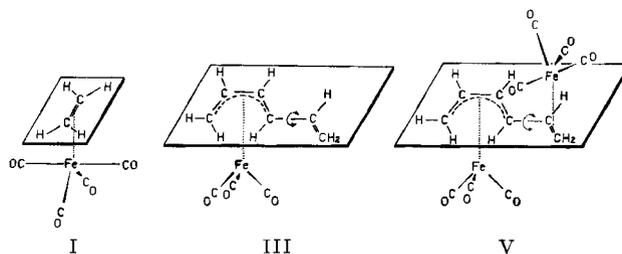
Kopplungskonstante der beiden Protonen an der mittleren Doppelbindung ($J = 14,2$ Hz) weist, wie erwartet, auf eine *trans*-Konfiguration an dieser Gruppe hin.

Hexatrien-dieisen-heptacarbonyl (V). $\pi\text{-C}_6\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ wird aus Benzol in gelben Kristallen erhalten und weist ähnliche Stabilität und Löslichkeiten wie IV auf. Sein IR.-Spektrum zeigt sechs $\nu\text{-C}\equiv\text{O}$ -Absorptionsbanden, von denen sich drei (2047, 1986, 1976) nach ihrer Lage einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe zuordnen lassen, während die restlichen drei (2082, 2011, 2005 cm^{-1}) einer $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe angehören. Die vierte zu erwartende Bande fällt vermutlich mit der 1986- cm^{-1} -Bande der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe zusammen. Dieser Befund, zusammen mit der Abwesenheit von $\nu\text{-C}=\text{C}$ -Schwingungen freier Doppelbindungen lässt sich nur so interpretieren, dass man die Bindung einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe an zwei konjugierte Doppelbindungen annimmt, während die $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe an die endständige Olefingruppe gebunden ist. Das NMR.-Spektrum ist ziemlich kompliziert, so dass keine ausführliche Analyse durchgeführt wurde. Die Zahl der Multipletts entspricht jedoch nahezu den acht zu erwartenden Protonensorten.

π -Hexatrien-eisentetracarbonyl. Im IR.-Spektrum des Reaktionsgemisches, unmittelbar nach Abziehen von Lösungsmittel und $\text{Fe}(\text{CO})_5$, lässt sich die Anwesenheit von $\pi\text{-C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_4$ durch $\nu\text{-C}\equiv\text{O}$ -Banden bei 2082 und 1985 cm^{-1} nachweisen.

Diese Absorption ist charakteristisch für die Eisentetracarbonylkomplexe des Äthylens und Butadiens. Die beiden restlichen Banden im Gebiet von 2000 cm^{-1} sind infolge der Anwesenheit weiterer Produkte nicht erkennbar. Die reine Verbindung konnte infolge ihrer Zersetzlichkeit nicht isoliert werden.

Vorgeschlagene Strukturen der π -Olefin-eisencarbonyle



Dipolmomente. – Weitere Einblicke in die Struktur der hier untersuchten Verbindungen ergibt die vergleichende Betrachtung ihrer Dipolmomente.

π -Äthylen-eisentetracarbonyl (I). Es kann angenommen werden, dass die Struktur von I weitgehend derjenigen des π -Acrylnitril-eisentetracarbonyls⁸⁾ entspricht und sich vom trigonal-bipyramidalen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dadurch ableitet, dass eine der äquatorialen CO-Gruppen durch Äthylen ersetzt ist. Eine Aufteilung des Gesamtmomentes ($1,53 \pm 0,06$ D in Benzol, $1,45 \pm 0,04$ D in Cyclohexan) in Gruppenmomente ist natürlich nicht möglich, doch lässt sich sagen, dass das Gesamtmoment in erster Linie von dem Beitrag des Äthylens und der beiden äquatorialen CO-Gruppen herührt, da sich die beiden restlichen axialen CO-Gruppen gegenseitig kompensieren. Der resultierende elektrische Vektor liegt in Richtung der Äthylen-Fe-Bindung mit seinem negativen Ende in Richtung der CO-Gruppen, was im Hinblick auf die Elek-

⁸⁾ A. R. LUXMOORE & M. R. TRUTER, *Acta cryst.* 15, 1117 (1962).

tronegativität der O-Atome und die oben beschriebenen IR.-Untersuchungen verständlich ist. Mit diesem Ergebnis steht das um 0,6–0,7 D grössere Moment des π -Butadien-eisentricarbonyls ($2,15 \pm 0,05$ D in Benzol¹⁾) qualitativ in Übereinstimmung, da hier auch die dritte CO-Gruppe einen Beitrag zum Gesamtmoment liefert (vgl. hierzu die röntgenographisch ermittelte Struktur der Verbindung⁷⁾).

Von Interesse ist ferner eine Betrachtung der Momente von π -Butadien-eisentetracarboxyl ($1,94 \pm 0,05$ D in Benzol¹⁾) und π -Hexatrien-eisentricarbonyl ($2,17 \pm 0,05$ D in Benzol). Beide Verbindungen kann man als Vinyloge des π -Äthylen-eisentetracarboxyls bzw. π -Butadien-eisentricarbonyls auffassen. In beiden Fällen macht sich der Einfluss der Vinylgruppen durch eine geringe Erhöhung des Gesamtmoments bemerkbar. Der Effekt ist beim π -Butadien-eisentetracarboxyl am stärksten ausgeprägt und lässt hier auf einen Beitrag der Vinylgruppe von ca. 1,2 D schliessen. Bei der Ableitung dieses Wertes wird die Annahme gemacht, dass der Vektor der Vinylgruppe senkrecht zum Moment des Molekelrestes liegt, dessen Moment dem Wert des π -Äthylen-eisentetracarboxyls gleichgesetzt wurde.

π -Hexatrien-dieisen-heptacarboxyl (V) leitet sich von III dadurch ab, dass die Vinylgruppe zusätzlich eine $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe trägt. Unter Annahme einer starren Molekel können die beiden Eisencarbonylgruppen zueinander in *cis*- oder *trans*-Stellung stehen, wobei sich für beide Isomere Momente von 3,68 D ($\mu_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3} + \mu_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_4}$) bzw. 0,62 D ($\mu_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3} - \mu_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_4}$) abschätzen lassen. Das beobachtete Moment ($1,56 \pm 0,08$ D in Benzol) liegt zwischen diesen Extremwerten und ist so zu deuten, dass im wesentlichen eine *trans*-Konfiguration vorliegt, bei der jedoch beide Molekelhälften gegeneinander Torsionsschwingungen ausführen (vgl. Fig.). Eine freie Rotation oder *cis*-Konfiguration erscheinen aus sterischen Gründen unwahrscheinlich.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter Ausschluss von Luft und hellem Tageslicht ausgeführt. Smp. und Sdp. sind unkorrigiert. IR.-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektrometer, Mod. 221, aufgenommen.

a) π -Äthylen-eisentetracarboxyl (I). Eine Suspension von 40 g Dieisen-eneacarboxyl in Petroläther (100 ml, Sdp. 45–60°) wurde bei Raumtemperatur 48 Std. mit Äthylen (50 at) im Autoklaven geschüttelt. Das gebildete, klare Reaktionsgemisch wurde sogleich nach Öffnen des Autoklaven bei 20°/12 Torr eingengt (Kühlfalle, Abzug!) und der Rückstand fraktioniert. Nach einem Vorlauf (19,5 g, Sdp. 20–20,5°/12 Torr) wurde reines π -Äthylen-eisentetracarboxyl (4,7 g, Sdp. 34°/12 Torr) erhalten. Sorgfältige Fraktionierung des Vorlaufs ergab weitere 2,9 g des Äthylenkomplexes (Gesamtausbeute 34%), doch enthalten die Vorläufe auch hier neben $\text{Fe}(\text{CO})_5$ noch beträchtliche Mengen der Komplexverbindung. Geringe Verluste entstehen ferner bei der Destillation infolge teilweiser Zersetzung unter Bildung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$; $n_D^{25} = 1,5426$; $d_4^{25} = 1,3862$ gcm⁻³.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{Fe}$	Ber. C 36,77	H 2,06	Fe 28,49%	M.-G. 195,95
	Gef. „ 36,87	„ 2,06	„ 28,42%	„ 208 (kryoskop. in Benzol)

IR.-Absorptionsspektrum (Film): 3090 *m*, 3024 *m*, 2986 *w*, 2930 *w*, 2088 *vs*, 2007 *vs*, ca. 2013 *sh*, 1986 *vs*, 1511 *m*, 1446 *m*, 1200 *m-s*, 1129 *w*, 1082 *w*, 1030 *w*, 942 *m*, 704 *m-s*. – CO-Gebiet in Heptan: 2088 *vs*, 2007 *vs*, 2013 *sh*, 1986 *vs*⁹⁾.

b) Umsetzung von Hexatrien mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. – 1. Molverhältnis 1:1. Eine Suspension von 36,5 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 70 ml Petroläther mit 8 g Hexatrien¹⁰⁾ wurde 2 Std. bei 40° gerührt und dann filtriert.

⁹⁾ Aufgenommen mit Ordinatendehnung.

¹⁰⁾ Organ. Synth. 47, 49 (1961). Das so erhältliche Hexatrien ist ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Isomeren im Verhältnis ca. 3:7.

Nach Abziehen von Lösungsmittel und gebildetem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei verm. Druck hinterblieb ein orange gelbes Öl, aus dem nach 12stündigem Aufbewahren bei 0° 3,2 g des gelben $\pi\text{-C}_6\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ (IV) kristallisierten. Eine weitere Fraktion (1,0 g) schied sich nach Abkühlen der Mutterlauge auf -78° aus. Aus Petroläther gelbe Nadeln vom Smp. $82,5\text{--}83^\circ$. Frakt. Destillation des verbleibenden Öles bei 0,01 Torr ergab $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\pi\text{-C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ (III) sowie 12 g eines Rückstandes, der beträchtliche Mengen an $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ enthielt. Offensichtlich zersetzt sich das ursprünglich vorliegende $\pi\text{-C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_4$ (II) bei der Destillation unter Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, III, IV und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. III wurde durch erneute Fraktionierung der flüchtigen Anteile erhalten (5,0 g); ein weiterer Anteil (2,5 g) konnte durch Chromatographie des Destillationsrückstandes an Al_2O_3 erhalten werden, wobei III zusammen mit Spuren von IV durch Petroläther eluiert wurde. Die vereinigten Fraktionen wurden durch Destillation gereinigt (Sdp. $48^\circ/0,05$ Torr).

2. *Molverhältnis 1 : 2.* 6,0 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und 6,0 g Hexatrien wurden, wie vorher, in 100 ml Petroläther umgesetzt. Die filtrierte, grüne Reaktionslösung wurde über Nacht bei 0° aufbewahrt, worauf gelbe Kristalle des $\pi\text{-C}_6\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ (V, 9,6 g) ausfielen. Smp. $92\text{--}93^\circ$ nach Umkristallisation aus Benzol oder Petroläther. Aus der Mutterlauge des Reaktionsgemisches wurden Lösungsmittel und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei verm. Druck entfernt. Das zurückbleibende Öl erstarrte nicht und wurde daher an Al_2O_3 chromatographiert, wobei III (3,0 g) und IV (0,8 g) durch Petroläther eluiert wurden.

3. *Molverhältnis 1 : 3.* Bei einem entsprechenden Umsatz von 60 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und 4,5 g Hexatrien in 100 ml Petroläther war selbst nach 2,5 Std. nicht alles $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ verbraucht. Es wurde abfiltriert und das Filtrat auf 0° abgekühlt, worauf 4,7 g V (22% bezogen auf C_6H_8) auskristallisierten. Aus der Mutterlauge wurden Petroläther und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei verm. Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Al_2O_3 mit Petroläther chromatographiert. Beim Einengen der Eluate kristallisierte ein Gemisch von V und IV (3,8 g), während reines III (4,5 g; 36%) durch frakt. Destillation der Mutterlauge (Sdp. $48^\circ/0,05$ Torr) erhältlich war. Die Trennung von V und IV gelang durch frakt. Kristallisation aus Petroläther und ergab reines V (2,5 g; 11,5%) und reines IV (0,6 g, 3%).

$\pi\text{-C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ (III). $n_D^{25} = 1,6008$.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{Fe}$	Ber. C 49,13	H 3,67	Fe 25,39%	M.-G. 220,01
	Gef. „ 49,32	„ 3,81	„ 25,26%	„ 223 (kryoskop. in Benzol)

IR.-Absorptionsspektrum (Film): 3100 w, 3068 w, 3015 w, 2985 w, 2050 vs, 1990 vs, 1975 vs, 1624 m, 1485 w, sh, 1475 w, 1395 w, 1295 w, 1200 w, 1155 w, 1060 w, 990 m, 900 m (in cm^{-1}). – CO-Gebiet in Heptan⁹⁾: 2052 vs, 1989 vs, 1978 vs.

$\pi\text{-C}_6\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ (IV).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_8\text{Fe}_2$	Ber. C 40,43	H 1,94	Fe 26,46%	M.-G. 415,91
	Gef. „ 40,37	„ 2,19	„ 26,73%	„ 430 (kryoskop. in Benzol)

IR.-Absorptionsspektrum (in KBr): 3071 w, 3020 w, 2085 vs, 2075 vs, 2014 vs, sh, 1994 vs, 1965 s, sh, 1950 s, 1622 m, 1492 m, 1420 w, 1356 w, 1300 w, 1217 w, 1204 m, 1192 w, sh, 1122 m, 1020 w, 989 m, 965 w, 940 m, 895 w, 848 w, 774 m. – CO-Gebiet in Heptan⁹⁾: 2085 vs, 2074 vs, 2011 s, sh, 2003 vs, 1982 vs, 1978 vs.

$\pi\text{-C}_6\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ (V).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_7\text{Fe}_2$	Ber. C 40,25	H 2,08	Fe 28,80%	M.-G. 387,90
	Gef. „ 40,25	„ 2,08	„ 28,69%	„ 404 (kryoskop. in Benzol)

IR.-Absorptionsspektrum (in KBr): 3075 m, 3020 m, 2930 w, 2082 vs, 2047 vs, 2011 s, sh, 2005 vs, 1986 vs, 1976 vs, 1500 w, 1470 w, 1265 w, 1220 m, 1200 m, 1155 w, 1060 w, 1000 w, 964 w, 930 w, sh, 915 w, 890 w, 860 w, 780 w. – CO-Gebiet in Heptan⁹⁾: 2082 vs, 2047 vs, 2011 s, sh, 2005 vs, 1986 vs, 1976 vs.

c) *Dipolmoment-Messungen* (s. Tabelle). Die Messungen wurden bei $25,0^\circ$ nach der früher beschriebenen Methode¹¹⁾ ausgeführt.

¹¹⁾ E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. 287, 223 (1956).

Dipolmessungen

Substanz	x_2	$\Delta\epsilon_{12}$	Δd_{12}	$\Delta_D n_{12}^2$	Weitere Angaben
π -Äthylen-eisen-tetracarbonyl (I) in Benzol	0,0118	0,0383	0,0084	0,0003	$P_{2\infty} = 91,8 \pm 2,9 \text{ cm}^3$
	0,0154	0,0478	0,0114	0,0005	${}_D P_E = 44,1 \pm 1,0 \text{ cm}^3 *$
	0,0216	0,0696	0,0158	0,0009	$\mu_D = 1,53 \pm 0,06 \text{ D}$
π -Äthylen-eisentetra-carbonyl (I) in Cyclohexan	0,0121	0,0303	0,0089	0,0044	$P_{2\infty} = 88,9 \pm 1,8 \text{ cm}^3$
	0,0188	0,0469	0,0137	0,0068	${}_D P_E = 45,8 \pm 0,6 \text{ cm}^3 *$
	0,0242	0,0606	0,0179	0,0086	$\mu_D = 1,45 \pm 0,04 \text{ D}$
	0,0303	0,0787	0,0225	0,0111	
	0,0405	—	0,0299	0,0148	
π -Hexatrien-eisen-tricarbonyl (III) in Benzol	0,00925	0,0664	0,0065	0,0053	$P_{2\infty} = 156,6 \pm 2,8 \text{ cm}^3$
	0,01466	0,1034	0,0107	0,0077	${}_D P_E = 60,1 \pm 1,0 \text{ cm}^3 **$
	0,02078	0,1466	0,0152	0,0111	$\mu_D = 2,17 \pm 0,05 \text{ D}$
π -Hexatrien-dieisen-heptacarbonyl (V) in Benzol	0,00382	0,0161	0,0068	0,0044	$P_{2\infty} = 141,2 \pm 2,4 \text{ cm}^3$
	0,00399	0,0175	0,0071	0,0048	${}_D P_E = 96,0 \pm 2,1 \text{ cm}^3$
	0,00691	0,0295	0,0119	0,0084	$\mu_D = 1,56 \pm 0,08 \text{ D}$
	0,00699	0,0297	0,0122	0,0087	

*) Vgl. $R_M = 44,53 \text{ cm}^3$ (bestimmt an reiner Flüssigkeit mit $n_D^{25} = 1,5426$; $d_4^{25} = 1,3862 \text{ g cm}^{-3}$)

***) Vgl. $R_M = 57,83 \text{ cm}^3$ (bestimmt an reiner Flüssigkeit mit $n_D^{25} = 1,6008$; $d_4^{25} = 1,2959 \text{ g cm}^{-3}$)

Wir danken Herrn R. HENZI für die Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten, Herrn Dr. K. NOACK für IR.-Messungen, Herrn Dr. J. E. LANCASTER (AMERICAN CYANAMID COMPANY, Central Res. Laboratories, Stamford, Conn., USA) für NMR.-Messungen sowie der INTERNATIONAL NICKEL (MOND) COMPANY, LTD., für die Überlassung von Eisenpentacarbonyl.

SUMMARY

The reactions of ethylene and hexatriene with di-iron enneacarbonyl give π -ethylene iron tetracarbonyl, and π -hexatriene iron tricarbonyl, π -hexatriene di-iron octacarbonyl, π -hexatriene di-iron heptacarbonyl, and π -hexatriene iron tetracarbonyl respectively. The compounds with the exception of the latter were isolated and characterised. Their structures are discussed on the basis of IR.-, NMR.- and dipole moment data.

CYANAMID EUROPEAN RESEARCH INSTITUTE, Cologne/Genf