

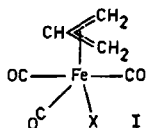
- [6] A. J. STAVERMAN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **70**, 344 (1951).
 [7] TH. A. RITSCHER & H.-G. ELIAS, *Makromol. Chem.* **30**, 48 (1959).
 [8] J. L. TALEN, *Diss. Leiden*, 1963; *freundl. Privat-Mitt. von A. J. STAVERMAN und J. L. TALEN*.
 [9] H.-G. ELIAS, *Z. physikal. Chem. (Frankfurt)* **28**, 303 (1961).
 [10] H.-G. ELIAS, *Z. physikal. Chem. (Frankfurt)* **28**, 322 (1961).
 [11] F. A. SCHWERTZ, *J. Amer. ceram. Soc.* **32**, 390 (1949).
 [12] D. BASMAJIAN & K. P. CHU, *Canad. J. Chemistry* **42**, 946 (1964).
 [13] R. M. BARRER & J. A. BARRIE, *Proc. Roy. Soc. A* **213**, 250 (1952).
 [14] C. H. AMBERG & R. MCINTOSH, *Canad. J. Chemistry* **30**, 1012 (1952).
 [15] J. H. DE BOER, in "Proc. 10th Sympos. of the Colston Research Soc.", Butterworth, London 1958, p. 68.
 [16] H. DARCY, «Les fontaines publiques de la ville de Dijon», Dalmont, Paris 1856.
 [17] N. BJERRUM & E. MANEGOLD, *Kolloid-Z.* **43**, 5 (1927).
 [18] W. KUHN, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **55**, 207 (1951).
 [19] C. E. JACOB, *Amer. Geophys. Union Tr.* **27**, 245 (1946); R. D. WYCKOFF, H. G. BOTSET, M. MUSKAT & D. W. REED, *Rev. sci. Instr.* **4**, 394 (1933).
 [20] J. BOUSSINESQ, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **159**, 349 (1914).
 [21] A. WEISSBERGER, E. S. PROSKAUER, J. A. RIDDICK & E. E. TOOPS JR., «Organic Solvents» (= Vol. VII, «Technique of Organic Chemistry»), Interscience Publ., New York und London 1955.
 [22] A. GUYER JR. & B. BÖHLEN, *Chimia* **17**, 82 (1963).
 [23] LANDOLT-BÖRNSTEIN, «Zahlenwerte und Funktionen», Bd. I/1, «Atom- und Molekularphysik», p. 372, Springer-Verlag, Berlin 1950.
 [24] M. L. JOSIEN & J. LASCOMBE, *J. chem. Physics* **52**, 162 (1955).
 [25] J. DE GUZMAN, *An. R. Soc. españ. Fis. Quím.* **11**, 353 (1913).
 [26] H. EYRING, *J. chem. Physics* **4**, 283 (1936).
 [27] R. M. BARRER, *Trans. Farad. Soc.* **39**, 48 (1943).
 [28] K. WIRTZ, *Z. Naturforsch.* **3A**, 672 (1948).
 [29] A. GUÉROUT, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **72**, 1809 (1872).
 [30] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT & E. TELLER, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 309 (1938).

163. Einige paramagnetische π -Allyl-carbonyl-Komplexe des Eisens

von H. D. Murdoch und E. A. C. Lucken

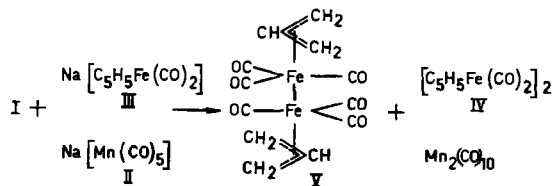
(13. VI. 64)

Bei der Darstellung von Chloro- π -allyl-tricarbonyleisen (I, X = Cl) aus Allylchlorid und Enneacarbonyl-dieisen wurde als Nebenprodukt eine pyrophore, rote kristalline Substanz erhalten [1]¹⁾. Wegen ihrer Zersetzlichkeit konnte damals die Zusammensetzung nicht bestimmt werden. Die spätere Isolierung des Produktes bei mehreren anderen Reaktionen von Halogeno- π -allyl-tricarbonyleisen-Komplexen war der Anlass zu einer neuen Untersuchung, welche eine Charakterisierung der Substanz zur Folge hatte.



¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1524.

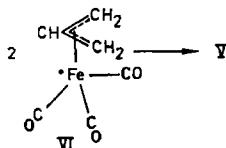
Bei einem Versuch, binucleare Komplexe darzustellen, wurde Bromo- π -allyl-tricarbonyl-eisen (I, X = Br) mit Natrium-pentacarbonylmanganat(-I) (II) oder Natrium-cyclopentadienyldicarbonylferrat(III) zur Reaktion gebracht. Es wurde die erwähnte rote Substanz zusammen mit Dimangan-decacarbonyl bzw. Bis-(dicarbonylcyclopentadienyleisen) (IV) isoliert. Da diese letzteren Substanzen durch Oxydation aus den eingesetzten Natriumsalzen entstehen, ergab sich der Hinweis, dass sich das rote Produkt durch eine reduktive Enthalo-genierung des Bromo- π -allyl-tricarbonyl-eisens bildet. Die Elementaranalyse zeigte die empirische Formel $C_3H_5Fe(CO)_3$. Folglich schien, entsprechend der Bildung von Bis-(dicarbonylcyclopentadienyleisen) durch Reduktion von Dicarbonylcyclopentadienyleisen(II)-chlorid, die Formulierung als Dimeres V angebracht.



Diese Formulierung ist indessen nicht in Einklang mit der extremen Empfindlichkeit der Substanz gegen Luft; auch konnten wir kein reproduzierbares Infrarot-spektrum erhalten. Das letztere besteht aus drei Banden im «Carbonyl-Gebiet», deren relative Intensitäten je nach Art der Darstellung und Reinigung verschieden sind. Die relativen Intensitäten sind auch temperatur- und konzentrationsabhängig, wobei letztere Beobachtung eher auf ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht als auf ein Isomerengemisch hinweist.

Das Vorliegen eines derartigen Gleichgewichtes liess sich durch Elektronenspin-resonanz-Messungen an den Lösungen der roten Substanz zeigen. Diese Lösungen enthalten eine paramagnetische Verbindung, deren Menge, in Übereinstimmung mit einem Monomer-Dimer-Gleichgewicht, sowohl von der Temperatur als auch der Konzentration abhängt. Da die rote Festsubstanz nur wenig radikalische Anteile enthält, wie Elektronenspinresonanz-Untersuchungen ergaben, handelt es sich bei den roten Kristallen um das Dimere Bis-(π -allyl-tricarbonyl-eisen) (V). Die Luft-empfindlichkeit des kristallinen Materials wird durch vorhandene Spuren an monomeren π -Allyl-tricarbonyl-eisen (VI) erklärt.

Das Gleichgewicht zwischen V und VI in Lösung macht die beobachteten Intensitätsänderungen im Infrarotspektrum verständlich.



In weiterer Übereinstimmung mit dem Obigen erhält man bei Addition von Jod zu einer Lösung von V + VI in fast theoretischer Ausbeute Jodo- π -allyl-tricarbonyl-eisen (I, X = J).

Das Gemisch V + VI kann aus der Reaktion von Allylchlorid mit Enneacarbonyl-eisen erhalten werden, möglicherweise durch eine Disproportionierung eines zunächst gebildeten Chloro- π -allyl-tricarbonyleisens unter gleichzeitiger Bildung von Eisen(II)-chlorid. Es lässt sich durch fraktionierte Sublimation aus der Reaktionsmischung abtrennen. Ferner kann es, wie oben beschrieben, aus Natrium-pentacarbonylmanganat(-I) oder Natrium-cyclopentadienyl-dicarbonylferrat und Bromo- oder Chloro- π -allyl-tricarbonyleisen dargestellt werden. Die beste Darstellungsmethode für das Gemisch V + VI liess sich jedoch auf der Grundlage früherer, beim Chromatographieren von Halogeno- π -allyl-tricarbonyleisen-Komplexen an desaktiviertem Aluminiumoxid gemachten Beobachtungen ausarbeiten. Dabei entstehen nämlich grüne bis rötlich-grüne Eluate, welche gleiche Infrarotspektren wie Lösungen von V + VI ergaben. Auf diese Weise können ziemlich konzentrierte und von Nebenprodukten freie Lösungen von V + VI in sehr guter Ausbeute erhalten werden.

Eine Erklärung für letztere Bildungsweise kann nicht gegeben werden. Vermutlich spielt das bei der Desaktivierung des Aluminiumoxids aufgenommene Wasser eine entscheidende Rolle. Enthalogenerungen an Aluminiumoxid wurden bereits beobachtet [2].

Das Gemisch V + VI kann ferner durch elektrolytische Reduktion einer Lösung von Bromo- π -allyl-tricarbonyleisen an einer Quecksilberkathode mit Tetraäthylammoniumbromid in Dimethylformamid als Elektrolyt erhalten werden.

Die rote kristalline Substanz ist gut löslich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln. Sie ist sehr flüchtig und sublimiert bei Zimmertemperatur bei 1 Torr. Im festen Zustand ist sie selbstentzündlich, während die tief roten Lösungen bei Anwesenheit von Spuren Sauerstoff rasch gelb werden. Unter Stickstoff ist die Verbindung jedoch relativ stabil, die Lösungen zersetzen sich langsam unter Bildung von Eisenpentacarbonyl. Sehr verdünnte Lösungen sind grün. Dies ist folglich die Farbe des Monomeren.

Mit Hilfe der beschriebenen Methoden können die entsprechenden Komplexe 1-Carbomethoxy- π -allyl-tricarbonyleisen (VII) und 1-Methyl- π -allyl-tricarbonyleisen (VIII) dargestellt werden. Diese sind jedoch viel weniger beständig und ihre Isolierung als reine Substanzen gelang nicht. Ihr Vorliegen in Lösung konnte durch ESR.- und IR.-Messungen erwiesen werden.

Ferner wurde π -Allyl-triphenylphosphin-dicarbonyleisen (IX) dargestellt, um die im ESR.-Spektrum zu erwartende vom ^{31}P -Kern herrührende Hyperfeinstruktur beobachten zu können. IX wurde sowohl bei der Addition von Triphenylphosphin zu Lösungen von V + VI als auch aus dem entsprechenden Bromid mit Hilfe der oben beschriebenen Methoden erhalten.

In ähnlicher Weise ergab die Addition von Tri-*n*-butylphosphin zu Lösungen von V + VI das entsprechende Monosubstitutionsprodukt π -Allyl-(tri-*n*-butylphosphin)-dicarbonyleisen (X). Dies wurde jedoch ziemlich schnell weiter substituiert zu π -Allyl-bis-(tri-*n*-butylphosphin)-carbonyleisen (XI). Die beiden Produkte wurden durch ESR.- und IR.-Messungen identifiziert. Die Darstellung der Phosphin-substituierten Produkte ist von beträchtlichem Ligandenaustausch und Zersetzung begleitet.

Infrarotspektren. Die Spektren von V + VI in Kohlenwasserstofflösung haben drei Banden im Carbonylgebiet bei 2046, 2015 und 1960–70 cm^{-1} (letztere sehr breit). Es sind keine Banden vorhanden, die von Brückencarbonyl-Gruppen herrühren

könnten. Relativ zu den Banden bei 2015 und 1960–1970 cm^{-1} wird diejenige bei 2046 cm^{-1} stärker beim Verdünnen der Lösung. Ferner wird die breite Bande bei 1960–1970 cm^{-1} schmaler und zu einer Doppelbande bei 1968 und 1960 cm^{-1} aufgespalten. In sehr verdünnten Lösungen verschwindet die Bande bei 2015 cm^{-1} fast ganz, nur die Banden bei 2046 und 1968–1960 cm^{-1} bleiben bestehen und gehören daher zum Monomeren VI. Diese Zuordnung wird durch das Studium des Temperatureinflusses auf die Spektren bestätigt. Bei -100° verschwindet die Bande bei 2046; diejenige bei 2015 cm^{-1} zusammen mit einer scharfen bei 1969 cm^{-1} bleiben bestehen und werden daher dem Dimeren V zugeordnet. Wenn die Lösung wieder erwärmt wird, erscheint das ursprüngliche Spektrum. Diese Zuordnungen stimmen mit der Beobachtung überein, dass das Elektronenspinsignal der Lösung V + VI bei -80° vernachlässigbar klein ist.

Das Spektrum des Monomeren ist ähnlich dem der Halogeno- π -allyl-tricarbonyl-eisen-Komplexe (I) [1], jedoch mit einer Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen. Verantwortlich für diese Verschiebung dürfte der Verlust des elektronegativen Halogens sein, wodurch eine erhöhte Rückgabe von Elektronen zu den CO-Liganden bewirkt wird. Die Bande bei 2046 cm^{-1} kann einer A_1 -Schwingung und diejenigen bei 1968 und 1960 cm^{-1} einer E -Schwingung einer trigonalen Molekel zugeordnet werden (letztere Schwingung ist wegen einer gestörten Symmetrie der 3-zähligen Achse aufgespalten). Die Tatsache, dass beim Dimeren V nur zwei Banden für sechs Carbonylgruppen beobachtet werden, macht eine hochsymmetrische Molekel mit einem Symmetriezentrum wahrscheinlich.

Die Lösungen der Komplexe mit substituierten π -Allyl-Liganden, dargestellt wie oben beschrieben, enthalten bei Zimmertemperatur nur die Monomeren und geben Spektren ähnlich dem des unsubstituierten Monomeren.

Die Phosphin-substituierten Produkte scheinen ebenfalls nur monomer zu sein, wie wohl wegen der erhöhten sterischen Hinderung bei der Dimerisation erwartet werden kann. Wie durchaus normal für solche Verbindungen, ist die ν_{CO} -Bande im Vergleich zur entsprechenden Carbonylverbindung zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Dies ist besonders der Fall beim π -Allyl-bis-(tri-*n*-butylphosphin)-carbonyl-eisen, in welchem die Carbonylgruppe bei 1805 cm^{-1} absorbiert. Die Infrarotspektren der beschriebenen Komplexe sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Infrarot-Absorption der Komplexverbindungen im Gebiet von 2100–1800 cm^{-1}

Komplex		ν_{CO} (cm^{-1})	Lösungsmittel
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$	V	2015, 1969	Petroläther
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3$	VI	2046, 1968–1960	Petroläther
$\text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3$	VII	2050, 1970–1960*)	Benzol
$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3$	VIII	2037, 1944–1952*)	Benzol
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TPP}$	IX	1956, 1893	Benzol
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TBP}$	X	1945, 1884	Benzol
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{TBP})_2$	XI	1805	Benzol

*) nicht aufgelöst TPP = Triphenylphosphin; TBP = Tri-*n*-butylphosphin

Elektronenspinresonanz. Das Elektronenspinresonanz-Spektrum des π -Allyl-tricarboneisen besteht aus einer breiten, symmetrischen und strukturlosen Bande mit einem g -Wert von 2,0421. Die Breite der Bande ist Lösungsmittelabhängig; der Abstand zwischen Maximum und Minimum der Kurve der ersten Abteilung ändert sich von 35 Gauss in Petroläther zu 18 Gauss in Nujol bei Zimmertemperatur. Diese Abnahme der Linienbreite mit zunehmender Viskosität ist typisch für das Spektrum eines Radikals, welches starken Austauscheffekten unterliegt [3]. Ein derartiges Verhalten ist für eine paramagnetische Verbindung im Gleichgewicht mit einem diamagnetischen Dimeren zu erwarten, wenn der Monomer-Dimer-Übergang rasch verläuft.

Die Konzentrationsänderung der Radikale in diesen Lösungen geht, wie aus den Daten in Tab. 2 hervorgeht, nicht linear mit der Verdünnung. Eine Änderung der Linienform im untersuchten Konzentrationsbereich wurde nicht beobachtet. Das Radikal steht mit einer diamagnetischen Verbindung im Gleichgewicht, und zwar sicherlich mit dem Dimeren, denn für die nächste Möglichkeit, einem Tetrameren, wäre der Verdünnungseffekt sehr viel grösser.

Tabelle 2. *Einfluss der Verdünnung auf die Intensität des Elektronenspinresonanz-Signals von π -Allyl-tricarboneisen in Benzollösung.* Zwei Messreihen sind aufgeführt

Verdünnung (d)	Signalamplitude (h)	$d \times h$
1	167,0	167,0
5	41,0	205,0
1	96,0	96,0
8	18,0	144,0

Weiterhin ist die Radikalkonzentration stark und reversibel von der Temperatur abhängig (Fig. 1). Man sieht, dass die Gesamtkonzentration an Radikalen mit fallender Temperatur beträchtlich abnimmt und bei -80° verschwindend klein ist. Dieses Verhalten lässt sich unter der Annahme eines Monomer-Dimer-Gleichgewichts leicht erklären. Ferner nimmt auch wegen zunehmender Viskosität der Lösung die Linienbreite ab.

Die Elektronenspinresonanz-Spektren von 1-Methyl- π -allyl-tricarboneisen ergaben analoge Ergebnisse.

Im Falle des π -Allyl-triphenylphosphin-dicarboneisen bestand das Spektrum in Nujol aus einem ziemlich gut aufgelösten Doublett mit einem Abstand von 17,1 Gauss (Fig. 2). In Benzollösung war die Linienbreite viel grösser und der Doublettcharakter gerade noch wahrnehmbar. Diese Hyperfeinaufspaltung von ^{31}P zeigt klar, dass das Radikal genau eine Triphenylphosphingruppe enthält, und lässt keinen Zweifel, dass es sich in der Tat um π -Allyl-triphenylphosphin-dicarboneisen handelt.

Bei Zugabe eines Überschusses von Tributylphosphin zu einer Benzollösung von π -Allyl-tricarboneisen wurde die Lösung sofort grün und es entwich Kohlenmonoxid. Es konnte keine Aufspaltung des Elektronenspinresonanz-Signals beobachtet werden, aber der g -Faktor der breiten Bande war verschieden von dem des π -Allyl-tricarboneisens (Tab. 3). Nach 15 Min. erschienen jedoch Schultern an den Flügeln der Bande, die nach und nach auf Kosten der breiten Hauptlinie anwuchsen; nach

Elektronenspinresonanz-Spektren

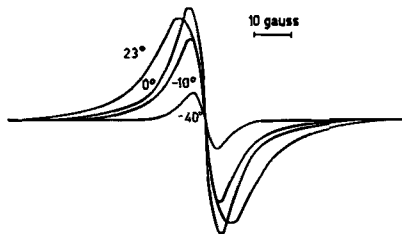


Fig. 1

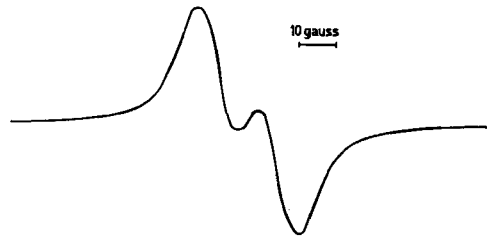


Fig. 2

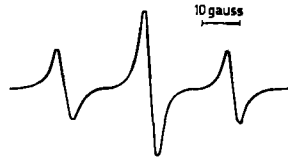
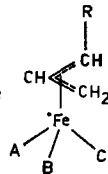


Fig. 3

24 Std. ergab sich das in Fig. 3 gezeigte, gut aufgelöste 1:2:1-Spektrum mit einem Linienabstand von 23,7 Gauss. Dabei handelt es sich sicherlich um das π -Allyl-bis-(tri-*n*-butylphosphin)-carbonylisen, was durch die oben diskutierten Infrarotspektren gestützt wird. Die Schärfe der Linien, verglichen mit π -Allyl-tricarbonylisen und π -Allyl-triphenylphosphin-dicarbonylisen, kommt wahrscheinlich daher, dass wegen des sterischen Effekts der grossen Phosphingruppen der Elektronenaustausch verlangsamt ist.

Tabelle 3. *g*-Faktor der Komplexe

Formel-Nr.	R	A	B	C	<i>g</i> -Faktor
VI	H	CO	CO	CO	2,0421
VIII	CH ₃	CO	CO	CO	2,0421
VII	COOCH ₃	CO	CO	CO	2,0447
IX	H	Ph ₃ P	CO	CO	2,0462
X	H	Bu ₃ P	CO	CO	2,0423
XI	H	Bu ₃ P	Bu ₃ P	CO	2,0408

Die vom ³¹P-Kern im ESR.-Spektrum hervorgerufene Hyperfeinaufspaltung eines ungepaarten Elektrons in einer 3s-Bahn eines neutralen Phosphoratoms wurde zu 10000 MHz berechnet [4]. Die hier beobachteten Aufspaltungen geben somit eine 3s-Elektronenspin-Dichte am Phosphoratom von 0,0052 für die Mono- und 0,0072 für die Diphosphorverbindung. Wenn die die Phosphor-Eisen-Bindung bewirkende Molekelbahn als ein sp^3 -Hybrid betrachtet wird, entspricht dies der Dichte eines ungepaarten Elektrons am Phosphor von 0,02 bzw. 0,029. Es ist wohl ver-

nünftig, ähnliche Zahlen für die Carbonylgruppe und wohl auch die π -Allylgruppe anzunehmen, so dass die Dichte des ungepaarten Elektrons am Eisen etwa 0,85 beträgt.

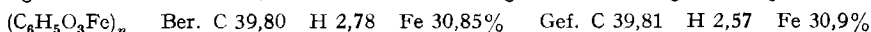
Die g -Faktoren sämtlicher in dieser Arbeit beobachteten Radikale sind in Tabelle 3 aufgeführt. Sie sind alle im Bereich von 2,04 d. h. beträchtlich höher als der Spin-freie Wert. Damit wird bestätigt, dass die Dichte des ungepaarten Elektrons am Eisen gross ist, was seinerseits den theoretischen Schluss stützt, dass die am schwächsten bindenden Elektronen in Olefin-carbonylisen-Komplexen im wesentlichen $3d$ -Bahnen des Metalls besetzen [5]. Die hier beobachteten g -Werte sind mit dem Wert von 2,014 von Ferriciniumbromid in Aceton zu vergleichen [6].

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff durchgeführt. Die Infrarotspektren wurden mit PERKIN-ELMER 337 und 221 Spektrometern aufgenommen (letzteres mit Gitter-Prismen-Austausch). Die verwendete Kühlkuvette ist an anderer Stelle beschrieben [7]. Die ESR.-Messungen wurden mit einem umgebauten «Mikrospin»-Spektrometer bei 9600 MHz unter Benutzung einer Magnetfeldmodulation von 100 KHz durchgeführt. Der «field sweep» war gegen die Hyperfein-Aufspaltung von $^{55}\text{Mn}^{2+}$ in Magnesiumoxidpulver geeicht (81,3 Gauss). Die g -Faktoren wurden relativ zu Diphenyl-picrylhydroxyl, dessen g -Faktor zu 2,0036 angenommen war, gemessen.

a) *Darstellung des Gemisches V + VI aus Natrium-cyclopentadienyldicarbonylferrat (-II) [8] und Halo- π -allyl-tricarbonylisen-Komplexen.* Eine Tetrahydrofuranlösung des π -Allyl-Komplexes (in leichtem Überschuss) wird zu einer Lösung des Natriumsalzes im selben Lösungsmittel zugefügt. Nach dreistündigem Rühren der Lösung und Abdampfen des Lösungsmittels bei 12 Torr hinterbleibt ein rotbrauner Rückstand. Etwas vom gewünschten Produkt V + VI destillierte mit dem Lösungsmittel ab, wurde aber vernachlässigt. Der Rückstand wurde bei Zimmertemperatur und 1 Torr sublimiert und ergab das Gemisch V + VI als rote, ölige Nadeln. Diese wurden zur Reinigung nochmals sublimiert. Der Rückstand der ersten Sublimation war Bis-(cyclopentadienyldicarbonylisen). Im wesentlichen das gleiche Verfahren wurde unter Benutzung von *Natriumpentacarbonylmanganat(-I)* und den π -Allyl-Komplexen angewandt, wobei eine etwas längere Reaktionszeit notwendig war. In diesem Fall war der Sublimationsrückstand Di-mangandecacarbonyl, identifiziert durch Vergleich mit der authentischen Substanz. Die Ausbeuten dieser Reaktionen betragen 70–80% der Theorie.

b) *Aus den Halogeno- π -allyl-tricarbonylisen-Komplexen mit Aluminiumoxid.* Eine Lösung des Halogeno- π -allyl-tricarbonylisen-Komplexen (2 g) in Benzol (100 ml) wurde mit 100 g Aluminiumoxid, das durch Stehenlassen an der Luft während mindestens 48 Std. deaktiviert wurde, geschüttelt. Die Reaktion wurde am Verschwinden der Infrarotbanden des Ausgangsmaterials verfolgt und war in $1\frac{1}{2}$ oder 2 Std. beendet. Die entstandene tiefrote Lösung wird bei 12 Torr zur Trockne gedampft und der erhaltene rote bis schwarzrote ölig-feste Rückstand wie oben durch Sublimation gereinigt. Die Ausbeuten sind wieder 70–80%. – Tetrahydrofuran kann ebenfalls als Lösungsmittel benutzt werden, aber mit Petroläther zeigt sich Zersetzung zu Eisenpentacarbonyl.



Lösungen, welche die zu V + VI analogen, aber am Allyl-Liganden substituierten Komplexe enthalten, können nach den obigen Methoden unter Benutzung der entsprechenden Halogeno- π -allyl-tricarbonylisen-Komplexe dargestellt werden. Im Fall der 1-Methyl- und 1-Carbomethoxy-Derivate enthalten die Lösungen unvermeidlich etwas Eisenpentacarbonyl, und daher sind kürzere Reaktionszeiten zur Vermeidung von Zersetzung bei der Aluminiumoxidmethode nötig, besonders mit der letzteren Verbindung.

In ähnlicher Weise können Lösungen von π -Allyl-triphenylphosphin-dicarbonylisen aus Bromo- π -allyl-triphenylphosphin-dicarbonylisen erhalten werden, wobei sowohl Triphenylphosphin-tetracarbonylisen als auch Bis-(triphenylphosphin)-tricarbonylisen als Verunreinigungen vorhanden sind. Solche Lösungen können jedoch einfacher aus π -Allyl-tricarbonylisen

und der notwendigen Menge Triphenylphosphin erhalten werden. Addition von Tri-*n*-butylphosphin zu π -Allyl-tricarbonyleisen gibt entsprechende Lösungen von π -Allyl-(tri-*n*-butylphosphin)-dicarbonyleisen. Wird ein Überschuss an Phosphin benutzt, so wird nach und nach eine zweite Kohlenmonoxidgruppe und π -Allyl-bis-(tri-*n*-butylphosphin)-carbonyleisen gebildet. Die Reaktion ist nach 24 Std. vollständig.

Die elektrolytische Reduktion des Bromo- π -allyl-tricarbonyleisens wurde in einem vertikalen Rohr von 3 mm Innendurchmesser durchgeführt, das sich im Resonanz-Hohlraum des Elektronenspinresonanz-Spektrometers befand. Die Kathode war ein Quecksilbertropfen auf dem Boden des Rohres und als Anode diente eine Platinspirale im Abstand von etwa 30 mm von der Kathode. Die Spannung zwischen den Elektroden betrug 1,5 V und der Strom 30 A. Der Elektrolyt war eine 0,2M Lösung von Tetraäthylammoniumbromid in Dimethylformamid.

Reaktion von V + VI mit Jod. Äquimolare Benzollösungen der beiden Substanzen wurden gemischt; die Farbe der Mischung schlägt sofort in Gelbbraun um. Eindampfen ergab Jodo- π -allyl-tricarbonyleisen, das durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert wurde. Ausbeute mehr als 90%.

Die Autoren möchten Herrn RENÉ HENZI für Hilfe bei den Präparaten danken. Der Beitrag von Dr. KLAUS NOACK zu den Messungen und Diskussionen der Infrarotspektren sei ebenfalls dankbar anerkannt. Der INTERNATIONAL NICKEL (MOND) Co. LTD. sei gedankt für die Überlassung von Eisenpentacarbonyl.

SUMMARY

The reductive dehalogenation of halo- π -allyl-tricarbonyliron complexes affords bis-(π -allyl-tricarbonyliron) which coexists in solution with the paramagnetic π -allyl-tricarbonyliron. Similar paramagnetic complexes have also been obtained with substituted π -allyl ligands and also with both one or two of the carbonyl groups replaced by *t*-phosphines. The elucidation of the structure of these products, based on analytical, electron spin resonance, and infrared data, is discussed.

Cyanamid European Research Institute, Cologne/Genf

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. D. MURDOCH & E. WEISS, *Helv.* 45, 1927 (1962).
 - [2] D. A. SUTTON & J. DUTTA, *J. chem. Soc.* 1949, 939.
 - [3] D. KIVELSON, *J. chem. Physics* 27, 1087 (1957).
 - [4] D. F. MAYERS, pers. Mitteil., zit. bei A. HORSFIELD, J. R. MORTON & D. H. WHIFFEN, *Molecular Physics* 4, 475 (1961).
 - [5] D. A. BROWN, *J. inorg. nucl. Chemistry* 10, 39 (1959).
 - [6] H. NÖTH, J. VOITLÄNDER & M. NUSSBAUM, *Naturwiss.* 47, 57 (1960).
 - [7] K. NOACK, *Spectrochim. Acta* 19, 1925 (1963).
 - [8] M. L. H. GREEN & P. L. I. NAGY, *Proc. chem. Soc.* 1963, 189.
-