

ÜBER AROMATENKOMPLEXE VON METALLEN

LXXI*. ÜBER EIN BIS(CYCLOPENTADIENYLEISENDICARBONYL)BROMKATION UND DESSEN REAKTIONSPRODUKTE MIT ELEKTRONENDONATOREN**

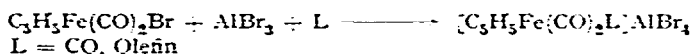
ERNST OTTO FISCHER UND ERWIN MOSER

Institut für anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 21. Juni 1964)

EINLEITUNG

Vor einiger Zeit war von uns über Umsetzungen von Cyclopentadienyleisendicarbonylbromid mit Kohlenmonoxid^{2,3} und Olefinen^{2,4} in Gegenwart von Halogenidacceptoren wie z.B. wasserfreiem Aluminium(III)bromid oder Zink(II)chlorid berichtet worden. Diese Reaktionen hatten gemäss



zu substituierten Cyclopentadienyleisendicarbonylkationen vom Typ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]^+$ geführt. Weitere Arbeiten sollten nun die Eignung von Schwefeldioxid als Reaktionspartner untersuchen. Das Schwefeldioxid reagiert bei der Bildung von Addukten mit Aminen⁵ und Alkalimetallsalzen^{5,6} als Elektronenacceptor. Seine Donatoreigenschaft ist hingegen weniger ausgeprägt, so dass nur einige Addukte mit starken Acceptoren, wie z.B. AlCl_3 oder TiCl_4 ⁷, die vor längerer Zeit beschriebenen, seither nicht mehr untersuchten Schwefeldioxid-ammin-komplexe des Rutheniums^{8,9}, ein instabiles $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 4\text{SO}_2$ ¹⁰ und die erst in jüngster Zeit entdeckten gemischten Carbonylverbindungen des Eisens¹¹ bekannt sind***. Die Umsetzung von Cyclopentadienyleisendicarbonylbromid mit flüssigem Schwefeldioxid und wasserfreiem Aluminium(III)bromid führte jedoch nicht zu einem Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2]^+$, sondern zu einem völlig unerwarteten andersartigen Ergebnis.

PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

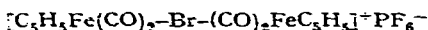
Cyclopentadienyleisendicarbonylbromid und wasserfreies AlBr_3 wurden in flüssigem SO_2 über Nacht als dunkelrote Suspension gerührt. Nach Abdampfen des flüssigen SO_2 hinterblieb ein Rückstand, der teilweise wasserlöslich war. Bei raschem Arbeiten und intensiver Kühlung konnte aus der dunkelroten Lösung mit Ammoniumhexa-

* LXXX. Mitteil.: Siehe Ref. 1.

** Auszugsweise erstmals vorgetragen A.C.S., Spring Meeting, Philadelphia, 6.4.64.

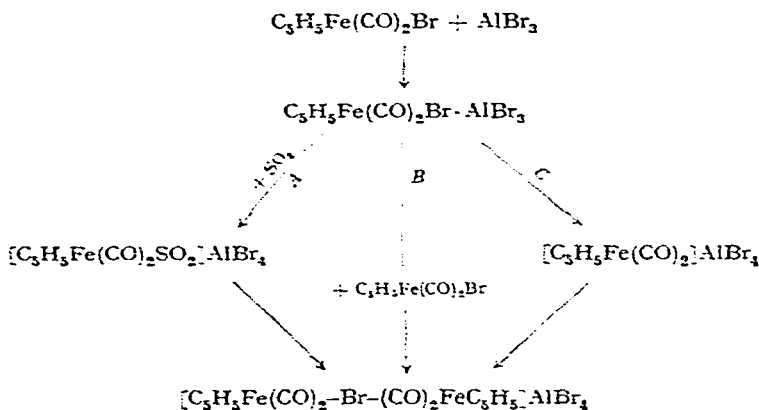
*** Seit kurzem auch ein $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SO}_2$ [W. STROHMEIER UND J. F. GUTTENBERGER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1871].

fluorophosphat ein rotes Kation gefällt werden. Der Niederschlag färbte sich zwar rasch braun, konnte aber durch Umfällen mit Äther aus Aceton in dunkelroten Kristallen erhalten werden. Die rote Farbe des Kations ist überraschend, da sowohl die bisher dargestellten Kationen, in denen L Kohlenmonoxid oder ein Olefin ist^{2,3,4}, als auch die von anderer Seite beschriebenen Typen¹², in denen L durch Triphenylphosphin, -arsin oder -stibin gebildet wird, gelb gefärbt sind. Die Analyse zeigte, dass das neue Komplexkation keinen Schwefel, wohl aber noch Brom enthielt und ein Atomverhältnis von Br:Fe:P wie 1:2:1 aufwies. Die analytischen Ergebnisse, die weiter unten beschriebene Reaktivität und die physikalischen Eigenschaften führen zur Annahme folgender zweikerniger Struktur:

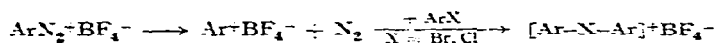


Über ähnlich gebaute Verbindungen, in denen ebenfalls eine Brücke zwei $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Einheiten verknüpft, wurde kürzlich berichtet. Es sind die neutralen, gelben Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2-\text{SnX}_2-(\text{CO})_2\text{FeC}_5\text{H}_5$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_5$)¹³ und die Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2-\text{E}(\text{CH}_3)_2-(\text{CO})_2\text{FeC}_5\text{H}_5]^+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ [$\text{E} = \text{As}$ (orange) und P (gelb)]¹⁴.

Die Bildung des neuen Kations ist auf drei verschiedenen Wegen denkbar:



Der Weg C ähnelt der Bildung der in neuerer Zeit entdeckten Diarylbromonium- und chloronium-salze, die gemäss

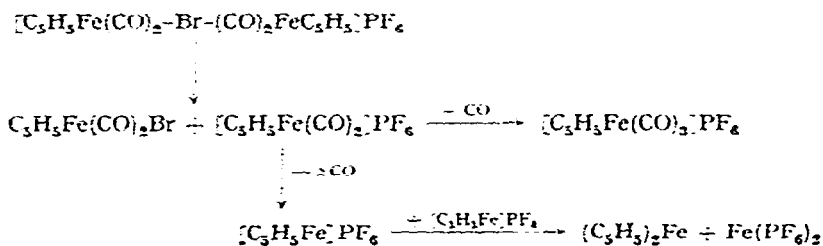


entstehen^{15,16}. Die Möglichkeit der Wege B und C darf wohl daraus geschlossen werden, dass beim Zusammenschmelzen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ und AlBr_3 oder beim Umsetzen dieser beiden Komponenten in Schwefelkohlenstoff aus dem Reaktionsrückstand ebenfalls ein rotes Kation in wässriger Lösung als Hexafluorophosphat gefällt werden konnte. Jedoch war hier die Ausbeute für eine weitere Untersuchung zu gering. Im Falle A wäre die Zwischenstufe ein instabiler Komplex des Schwefeldioxids, das durch nucleophilen Angriff des im $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ gebundenen Broms substituiert wird.

Kationkomplexe, in denen zweifach koordiniertes Halogen vorliegt, sind ziemlich selten. Hier gibt es die Komplexkationen mit organischen Basen^{17,18}, in denen jedoch

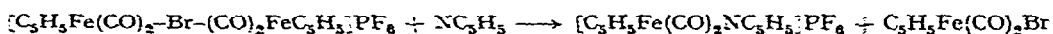
das Halogen die Oxydationszahl $+1$ trägt und daher ein Elektronendefizit besitzt. Die Oktettregel erfüllen hingegen die Halogenkationen I_3^+ , ICl_2^+ , BrF_2^+ und Br_3^+ , in denen das zentrale Halogen die Oxydationszahl $+3$ hat¹⁹. Von diesen fordert die Theorie einen gewinkelten Bau²⁰, der auch tatsächlich beim ICl_2^+ gefunden wurde²¹. Ebenfalls eine gewinkelte Struktur wurde beim Diphenyljodoniumchlorid festgestellt²². Aus diesen Ergebnissen darf jedoch noch nicht geschlossen werden, dass auch im Bis(cyclopentadienyleisendicarbonyl)brom-kation eine gewinkelte Struktur vorliegt, da z.B. Verbindungen mit einer linearen Sauerstoffbrücke bekannt sind²³, zu denen auch der vor kurzem entdeckte π -Komplex $C_5H_5TiCl_2-O-Cl_2TiC_5H_5$ gehört²⁴. Der Sauerstoff entspricht hier in seiner Elektronenkonfiguration mit zwei freien Elektronenpaaren dem Brom im vorliegenden Komplexkation. Gestreckte Brombrücken besitzt der, allerdings polymere, Komplex²⁵ $Pt(NH_3)_2Br_4 \cdot Pt(NH_3)_2Br_2$. In diesem sind zwei Atome verschiedener Oxydationszahl über eine Halogenbrücke verbunden. Da die Zuteilung formaler Oxydationszahlen in dem neuen zweikernigen Eisenkomplex Schwierigkeiten bereitet, könnte man auch hier an verschiedene Oxydationsstufen denken, wie etwa $Fe^0-Br-I-Fe^{II}$. Doch sind auch gleiche Oxydationszahlen auf beiden Eisenatomen möglich, wie $Fe^0-Br^{III}-Fe^0$, $Fe^I-Br^I-Fe^I$ oder $Fe^{II}-Br-I-Fe^{II}$. Bekanntlich kann Eisen in Cyclopentadienylcarbonylverbindungen, wie $[C_5H_5Fe^0(CO)_2]^-Na^+$, $[C_5H_5Fe^I(CO)_2]_2$ und $C_5H_5Fe^{II}(CO)_2Br$, alle drei Oxydationsstufen annehmen. Dies zeigt deutlich die Grenze einer sinnvollen Anwendung der formalen Oxydationszahl. Polymere und anionische Verbindungen, in denen zwei Metallatome durch nur ein Halogenatom verknüpft werden, sind zwar seltener als die zahlreichen Verbindungen mit zwei oder mehr Halogenbrücken, aber doch noch häufiger als kationische Komplexe dieser Art. Hier wurde erst kürzlich über die Existenz von Komplexen vom Typ $[Ag_2X]NO_3$ ($X = Cl, Br, I$) berichtet²⁶.

Das diamagnetische Bis(cyclopentadienyleisendicarbonyl)brom-kation ist praktisch luftbeständig, jedoch zersetzt es sich leicht in Lösung, wie besonders die weiter unten angeführten PMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen. Erhitzt man das Hexafluorophosphat trocken im Hochvakuum, so tritt bei 130° Zersetzung unter Kohlenmonoxidabspaltung ein. An den kalten Wandungen des Zersetzungsgefäßes kondensieren sich Ferrocen und Cyclopentadienyleisendicarbonylbromid, während sich der Rückstand nach gelblichweiss verfärbt und, wie das IR-Spektrum zeigt, $[C_5H_5Fe(CO)_2]PF_6$ enthält. Für die Zersetzung kann man sich folgendes Schema vorstellen:



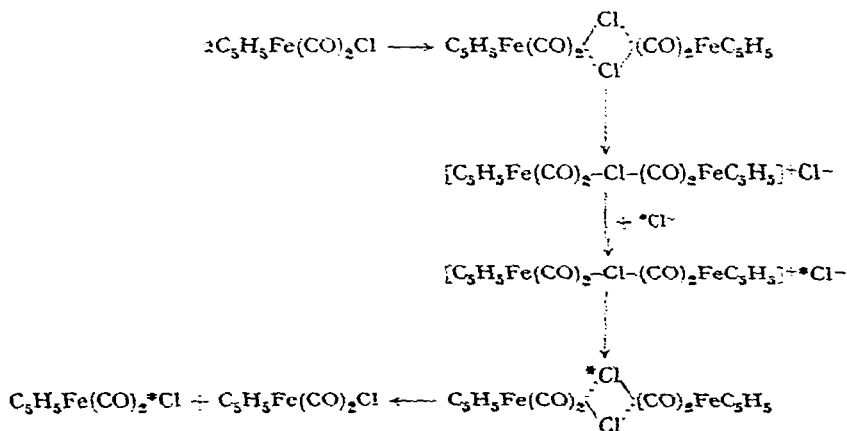
In seiner Reaktivität gegenüber nucleophilen Agenzien ähnelt das neue Komplexkation sehr den Diarylhalogenonium-Verbindungen. Diese reagieren nämlich unter heterolytischer Spaltung der Halogenbrücke mit Nucleophilen²⁷. So konnte z.B.

durch Umsetzung von Diphenylbromoniumtetrafluoroborat mit Pyridin ein *N*-Phenylpyridiniumtetrafluoroborat erhalten werden²⁹. In gleicher Weise reagiert das Bis(cyclopentadienyleisendicarbonyl)brom-kation mit Pyridin in Aceton bei 30° gemäss folgender Gleichung:



Beide Reaktionsprodukte konnten isoliert werden. Ebenso gelingt es durch Umsetzung des Komplexkations mit Benzonitril bei 50° und mit Anilin bei 30°, die neuen Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NCC}_6\text{H}_5]\text{PF}_6$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{PF}_6$ darzustellen. Diese Komplexe sind weitgehend stabil gegen Luft im festen Zustand, zersetzen sich jedoch in Lösung ausserordentlich leicht. Auf anderem Wege, ausgehend vom Cyclopentadienyleisendicarbonylbromid, konnten sie durch direkte Umsetzung nicht erhalten werden. Die leichte Spaltbarkeit des neuen Komplexkations bietet auch eine Erklärung dafür, dass die dunkelrote Hydrolyselösung sich beim Stehenlassen bald nach orange verfärbt und dann kein schwerlösliches Hexafluorophosphat mehr isoliert werden kann. Dies beruht vermutlich auf einem nucleophilen Angriff des Wassers und damit der Bildung eines $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}_2\text{O}]^{\pm}$ -Kations, über dessen wahrscheinliche Existenz bereits mehrfach berichtet worden ist^{29, 30, 31, 32}.

Vom Cyclopentadienyleisendicarbonylchlorid ausgehende Versuche zur Darstellung einer analogen Chlorverbindung führten bisher nicht zum Erfolg. Jedoch darf vielleicht der Farbumschlag einer orange gefärbten Lösung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ in flüssigem SO_2 nach dunkelrot bei Zugabe von AlCl_3 als Hinweis auf die Existenz einer derartigen Verbindung gewertet werden. Die Existenz eines $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-Cl}-(\text{CO})_2\text{FeC}_5\text{H}_5]^{\pm}$ -Kations könnte auch das Ergebnis einer Untersuchung von Wojcicki und Basolo³³ deuten. Die beiden Autoren hatten gefunden, dass der Chloridaustausch von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ mit HCl in Benzol unmessbar langsam abläuft, in wässrigem Äthanol aber einer Gleichung $v = k \cdot [\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}]^2$ gehorcht. Sie schlugen damals einen aktivierten Komplex der Struktur $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{matrix} (\text{CO})_2\text{FeC}_5\text{H}_5$ vor. Ein derartiges Assoziat sollte sich zwar in Benzol ebenso leicht bilden können, nicht aber eine ionische Zwischenstufe, deren Entstehung in wässrigem Äthanol bevorzugt wäre. Die gefundene Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit liesse sich daher durch folgende Reaktionsschritte zwanglos erklären.



Bei den erwähnten Verbindungen vom Typ $[Ag_2X]NO_3$ wurde ein Absinken der Stabilität vom Jod zum Chlor festgestellt²⁶, was auf das Zunehmen der Elektro-negativität und die daraus folgende Verringerung der Donatorstärke zurückgeführt werden kann. Ein solches Absinken der Stabilität dürfte bisher die Isolierung eines der vorliegenden Bromverbindung analogen Chlorbrückenkations verhindert haben. Doch führten bis jetzt Versuche zur Darstellung eines entsprechenden Komplexes mit Jodbrücke, der eine erhöhte Beständigkeit aufweisen sollte, auch nicht zum Ziel.

PMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Alle Signale sind im Hertz gegen Tetramethylsilan als internen Standard nach niedrigeren Feldern gemessen.

Das Bis(cyclopentadienyleisendicarbonyl)brom-kation zeigt in Nitrobenzol (5 %-ig) zwei Signale bei 323 und 298 mit einem Intensitätsverhältnis von 10:1. Nach 24 Stunden beträgt das Verhältnis nur mehr 5:1, so dass wohl das kleinere Signal einem Zersetzungsprodukt und zwar vielleicht dem $C_5H_5Fe(CO)_2Br$ zugeschrieben werden kann, das in Nitrobenzol (5 %ig) bei 313 absorbiert. In Aceton (7 %ig) treten drei Signale bei 352, 345 und 328 im Verhältnis 2:5:2 auf, deren Intensitäten sich nach 24 Stunden wie 5:4:5 verhalten. Die Banden gleicher Intensität dürfen auch hier wohl Zersetzungsprodukten zugeordnet werden, die in gleichen Mengen entstehen, was zu erwarten ist, wenn eine Spaltung in zwei Bruchstücke eintritt. Die Bande bei 328 gehört vielleicht wieder dem $C_5H_5Fe(CO)_2Br$, das in Aceton (5 %ig) bei 314 absorbiert. Das Signal bei 352 stammt vermutlich von einem Addukt mit dem Lösungsmittel.

PMR-SPEKTREN DER SUBSTITUTIONSPRODUKTE IN ACETON (7%ig)

	C_5H_5 -Ring	Ligand
$[C_5H_5Fe(CO)_2NC_3H_3]^-PF_6^-$	352	462 491 544
	5 :	2:1:2
$[C_5H_5Fe(CO)_2NCC_6H_5]^-PF_6^-$	348	467
	5 :	5
$[C_6H_5Fe(CO)_2NH_2C_6H_5]^-PF_6^-$	343	447
	5 :	5
	336	128 (in gesättigter
	5 :	2 Nitrobenzollösung)

Die CH-Signale der Liganden treten als Multipletts auf, die der Cyclopentadienyl-ringe als einzelne scharfe Banden, während das Signal der NH-Protonen des Anilins etwas verbreitert ist.

IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Alle IR-Spektren sind, wenn es nicht besonders vermerkt ist, in Nujol/Hostoflon aufgenommen.

Das IR-Spektrum des Bis(cyclopentadienyleisendicarbonyl)brom-kations zeigt die für den π -gebundenen, symmetrischen Cyclopentadienylring zu erwartenden sieben Normalschwingungen²⁴ bei 3125(s), 2924(w), 1425(s), 1114(w), 1007(m),

879(sh) und 845(s) cm^{-1} . Es treten drei Absorptionen von CO-Valenzfrequenzen bei 2070(s), 2062(ssh) und 2024(s) cm^{-1} auf. In Nitrobenzollösung liegen diese bei 2079(s), 2070(ssh) und 2030(s) cm^{-1} . Die starken Banden bei 868(ssh) und 832(s) cm^{-1} können dem PF_6^- -Anion zugeordnet werden. Ausserdem treten Absorptionen bei 1355(vw), 1073(wsh), 1065(w), 1015(m), 963(w), 907(wsh), 893(wsh), 820(s), 787(w), 739(w), 597(s), 557(s), 536(sh), 528(s), 474(s), 431(m) und 356(m) cm^{-1} auf. Die CO-Valenzfrequenzen sind gegenüber dem Cyclopentadienyleisendicarbonylbromid, das bei 2053 und 1996 cm^{-1} absorbiert, dem Kationcharakter entsprechend nach höheren Wellenzahlen verschoben, liegen aber nicht so hoch wie im $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ (2132 und 2079 cm^{-1} in KBr)⁸ bzw. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (2120 und 2070 cm^{-1} in Nujol)¹². Dies deutet wohl darauf hin, dass die positive Ladung über beide Eisenatome und das Brom verteilt ist und die Bezeichnung Bromonium-ion einige Berechtigung haben dürfte.

Die IR-Spektren der Substitutionsprodukte zeigen die für π -gebundene, symmetrische Cyclopentadienylringe zu erwartenden Absorptionen und die für den jeweiligen Liganden charakteristischen Banden. Die Absorption der CN-Valenzfrequenz des Benzonitrils, das frei bei ca. 2225 cm^{-1} absorbiert, liegt im $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NCC}_6\text{H}_5]\text{PF}_6$, wie gewöhnlich in Komplexen^{25,26} nach oben verschoben, bei 2273 cm^{-1} und zeigt eine sehr geringe Intensität, was bei CN-Valenzschwingungen von Nitrilen häufig der Fall ist²⁷. Die CO-Valenzfrequenzen in cm^{-1} seien im einzelnen aufgeführt:

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NC}_6\text{H}_5]\text{PF}_6$		$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{PF}_6$	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NCC}_6\text{H}_5]\text{PF}_6$
2075	2079*	2066	2088
2045	2028*	2016	2041
2016			

* In Aceton und Nitrobenzol.

Die Absorptionen liegen wieder im Gebiet der Kationkomplexe, jedoch tiefer als im $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ -Kation, was auch hier zur Annahme einer positiven Teilladung auf dem Liganden berechtigen dürfte. Da das Anilin keine Möglichkeit zur Rückbindung besitzt, zeigt sein Komplex die niedersten CO-Schwingungen. Die gleiche Übertragung positiver Ladung konnte auch bei entsprechenden Verbindungen des Molybdäns und Wolframs vom Typ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{NH}_2\text{R}]^+\text{X}^-$ (R = H, NH_2) wahrscheinlich gemacht werden²⁸.

Die Untersuchungen über weitere substituierte Cyclopentadienylcarbonylkationen sollen fortgesetzt werden, wobei besonders das Bis(cyclopentadienyleisendicarbonyl)brom-kation zur Synthese neuer Komplexe brauchbar sein dürfte.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(1) Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}-(\text{CO})_2\text{FeC}_5\text{H}_5]\text{PF}_6$

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ (500 mg, 2 mmol) werden unter absolutem Feuchtigkeitsausschluss mit 500 mg (2 mmol) reinem AlBr_3 vermischt. Hierauf werden ca. 100 ml SO_2 , das mit konz. H_2SO_4 getrocknet wird, einkondensiert. Die entstehende dunkelrote Suspension wird über Nacht unter Kühlung gerührt. Nach Abdampfen des SO_2 wird der

Rückstand zuerst im Wasserstrahlpumpenvakuum und nach dem Zusammenschaben eine Stunde im Hochvakuum getrocknet. Das trockene Pulver wird unter heftigem Rühren in eiskaltes Wasser geschüttet und die dunkelrote Lösung rasch in eine konzentrierte Lösung von 1 g NH_4PF_6 filtriert. Der rotbraune Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt ca. 50%, bezogen auf das eingesetzte $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt aus Aceton mit Äther umgefällt, wobei es in dunkelroten Kristallen anfällt. Da sich das Salz in Lösung zersetzt, muss das Umfällen rasch vor sich gehen. Man erhält Ausbeuten zwischen 75 und 85%, bezogen auf das Rohprodukt. (Gef.: C, 29.90; H, 2.29; Br, 13.70; Fe, 19.23; P, 5.20. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BrF}_6\text{Fe}_2\text{O}_4\text{P}$ ber.: C, 29.05; H, 1.74; Br, 13.81; Fe, 19.30; P, 5.37%.)

(2) Umsetzung von $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2\text{Br}]\text{PF}_6$ mit Pyridin

(a) Darstellung von $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2\text{NC}_5\text{H}_5]\text{PF}_6$. $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2\text{Br}]\text{PF}_6$ (230 mg, 0.4 mMol) wurden in 5 ml Aceton gelöst, 2 ml (26 mMol) Pyridin zugegeben und die Reaktionsmischung eine Stunde auf 30° erwärmt. Hierauf wurde durch langsames Zutropfen von Äther das gewünschte Produkt in Form gelber Kristalle erhalten. Die Ausbeute betrug ca. 80%, bezogen auf das eingesetzte Komplexsalz. (Gef.: C, 35.65; H, 2.94; Fe, 13.91; N, 3.65. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{FeNO}_2\text{P}$ ber.: C, 35.94; H, 2.51; Fe, 13.93; N, 3.49%.)

(b) Isolierung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$. Das Filtrat der Fällung von $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2\text{NC}_5\text{H}_5]\text{PF}_6$ wurde im Wasserstrahlpumpenvakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand, der auch noch etwas $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2\text{NC}_5\text{H}_5]\text{PF}_6$ enthielt, wurde dann mit Äther wieder aufgenommen, filtriert und das rote Filtrat wieder mit der Wasserstrahlpumpe zur Trockne eingeengt. Der rotbraune, ölige Rückstand wurde sodann im Hochvakuum getrocknet und schliesslich bei 50° sublimiert. Das IR-Spektrum des roten Kondensats war mit dem von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ identisch.

(3) Darstellung von $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2\text{NCC}_6\text{H}_5]^+\text{PF}_6^-$

$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2\text{Br}]\text{PF}_6$ (120 mg, 0.2 mMol) wurden in 5 ml Aceton gelöst, 1 ml (10 mMol) Benzonitril zugegeben und die Reaktionsmischung eine Stunde auf 50° erwärmt. Das gewünschte Produkt wurde durch langsames Zutropfen von Äther in gelben Kristallen erhalten. Die Ausbeute betrug ca. 60%, bezogen auf das eingesetzte Komplexsalz. (Gef.: C, 39.62; H, 2.37; Fe, 13.19; N, 3.02. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{FeNO}_2\text{P}$ ber.: C, 39.56; H, 2.43; Fe, 13.14; N, 3.30%.)

(4) Darstellung von $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+\text{PF}_6^-$

$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2\text{Br}]\text{PF}_6$ (230 mg, 0.4 mMol) wurden in 10 ml 1,2-Dimethoxyäthan gelöst, 2 ml (22 mMol) Anilin zugegeben und die Reaktionsmischung eine Stunde auf 30° erwärmt. Durch langsames Zutropfen von Äther konnte das gewünschte Produkt in Form orangegelber Kristalle erhalten werden. Die Ausbeute betrug ca. 80%, bezogen auf das eingesetzte Komplexsalz. (Gef.: C, 37.51; H, 3.48; Fe, 13.12; N, 3.47. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{FeNO}_2\text{P}$ ber.: C, 37.62; H, 2.91; Fe, 13.46; N, 3.38%.)

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sowie der

Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen/Rhein für die Förderung dieser Untersuchungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von Cyclopentadienyleisendicarbonylbromid mit wasserfreiem Aluminium(III)bromid in flüssigem Schwefeldioxid konnte ein rotes, diamagnetisches Kation der wahrscheinlichen Struktur $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-Br}-(\text{CO})_2\text{FeC}_5\text{H}_5]^+$ erhalten und aus wässriger Lösung als schwerlösliches Hexafluorophosphat gefällt werden. Das neue Komplexkation ist gegen nucleophile Agenzien sehr empfindlich, so dass durch Reaktion mit Pyridin, Benzonitril und Anilin die Komplexkationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-NC}_5\text{H}_5]^+$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NCC}_6\text{H}_5]^+$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+$ als Hexafluorophosphate dargestellt werden konnten. Die neuen Verbindungen wurden IR- und PMR-spektroskopisch charakterisiert.

SUMMARY

The reaction of cyclopentadienyliron dicarbonyl bromide with anhydrous aluminium(III) bromide in liquid sulphur dioxide yielded a red, diamagnetic cation, which could be precipitated as hexafluorophosphate from aqueous solution. The cation probably has the structure $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-Br}-(\text{CO})_2\text{FeC}_5\text{H}_5]^+$. As the new complex cation is very sensitive to nucleophilic attack, the hexafluorophosphates of the cations $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NC}_5\text{H}_5]^+$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NCC}_6\text{H}_5]^+$ and $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+$ have been obtained by reaction with pyridine, benzonitrile and aniline. The new compounds have been characterized by their IR and PMR spectra.

LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND H. SCHUSTER-WOLDAN, *Z. Naturforsch.*, 19b (1964) 766.
- 2 E. O. FISCHER UND K. FICHEL, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1200.
- 3 E. O. FISCHER, K. FICHEL UND K. ÖFELE, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 249.
- 4 E. O. FISCHER UND K. FICHEL, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2063.
- 5 G. JANDER, *Die Chemie in verflüssigtem Schwefeldioxid*, in *Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln*, Springer Verlag, 1949.
- 6 J. JANDER UND G. TÜRK, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 792.
- 7 I. LINDQUIST, *Inorganic Adduct Molecules of Oxo Compounds*, Springer Verlag, 1963.
- 8 K. GLEU, W. BREUEL UND K. REHM, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 235 (1938) 201.
- 9 K. GLEU UND W. BREUEL, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 235 (1938) 211.
- 10 A. I. GRIGOR'EV, A. V. NOVOSELOVA UND K. N. SEMENENKO, *Zh. Neorgan. Khim.*, 2 (1957) 1374.
- 11 E. H. BRAYE UND W. HÜBEL, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 345.
- 12 A. DAVISON, M. L. H. GREEN UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3172.
- 13 F. BONATI UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1964) 179.
- 14 R. G. HAYTER UND L. P. WILLIAMS, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 613.
- 15 A. N. NESMEYANOV, P. T. TOLSTAYA UND L. S. ISAeva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 104 (1955) 872.
- 16 A. N. NESMEYANOV UND T. P. TOLSTAYA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 105 (1955) 95.
- 17 H. CARLSOHN, *Chem. Ber.*, 68 (1935) 2209.
- 18 M. SCHNEISSER UND K. BRÄNDLE, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 388.
- 19 J. AROTSKY UND M. C. R. SYMONS, *Quart. Rev.*, 16 (1962) 282.
- 20 A. D. WALSH, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2266.
- 21 C. G. VONK UND E. H. WIEBENGA, *Acta Cryst.*, 12 (1959) 859.
- 22 T. L. KHOTSYANOVA, *Kristallografiya*, 2 (1957) 51.
- 23 R. J. GILLESPIE UND R. S. NYHOLM, *Quart. Rev.*, 11 (1957) 339.
- 24 P. CORRADINI UND G. ALLEGRA, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5510.
- 25 C. BROSSET, *Arkhiv Kemi, Mineral. Ged.* A25 (1948) 1.

- 26 K. H. LIESER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 1571.
- 27 A. N. NESMEYANOV, L. G. MAKAROVA UND T. P. TOLSTAYA, *Tetrahedron*, 1 (1957) 145.
- 28 A. N. NESMEYANOV, T. P. TOLSTAYA UND L. S. ISAEVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 117 (1957) 996.
- 29 B. F. HALLAM UND P. L. PAUSON, *J. Chem. Soc.*, (1956) 303c.
- 30 T. S. PIPER UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 31 M. L. H. GREEN UND P. L. I. NAGY, *Proc. Chem. Soc.*, (1962) 74.
- 32 M. L. H. GREEN UND P. L. I. NAGY, *J. Chem. Soc.*, (1963) 184.
- 33 A. WOJCICKI UND F. BASOLO, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17 (1961) 77.
- 34 H. P. FRITZ, Habilitationsschrift, Univ. München, 1962.
- 35 D. P. TATE, J. M. AUGL UND A. BUSS, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 427.
- 36 B. L. ROSS, J. G. GRASSELLI, W. M. RITCHEY UND H. KAESZ, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1023.
- 37 L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, 2. Ed., Methuen, London, 1958, S. 265.
- 38 E. O. FISCHER UND E. MOSER, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 230.

J. Organometal. Chem., 3 (1965) 16-24