

## ÜBERGANGSMETALL-CARBEN-KOMPLEXE XXI\*. ÜBER DIE DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT VON LITHIUM-ACYLTETRACARBONYLFERRATEN

E. O. FISCHER UND V. KIENER

*Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)*

(Eingegangen den 26. Januar 1970)

### SUMMARY

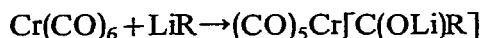
$\text{Fe}(\text{CO})_5$  reacts with phenyllithium or methyllithium to give lithium acyltetracarbonylferrates  $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{C}(\text{OLi})\text{C}_6\text{H}_5]$  or  $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{C}(\text{OLi})\text{CH}_3]$  by nucleophilic addition of the organic group to the carbon atom of a carbon monoxide ligand. Attempted methylation of  $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{C}(\text{OLi})\text{C}_6\text{H}_5]$  with  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$  leads amongst others to (phenylmethylene)diiron octacarbonyl. It is shown that the lithium acylcarbonylferrates are oxidised by trityl chloride to the di- $\mu$ -acyldiiron hexacarbonyls  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{COC}_6\text{H}_5)]_2$  and  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{COCH}_3)]_2$ . The bonding of these new compounds is discussed on the basis of their IR and  $^1\text{H}$  NMR spectra and an X-ray structure determination.

### ZUSAMMENFASSUNG

$\text{Fe}(\text{CO})_5$  reagiert mit Phenyllithium oder Methyllithium unter nucleophiler Addition des organischen Restes am Kohlenstoffatom eines Kohlenmonoxid-Liganden zu den Lithium-acyltetracarbonylferraten  $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{C}(\text{OLi})\text{C}_6\text{H}_5]$  bzw.  $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{C}(\text{OLi})\text{CH}_3]$ . Methylierungsversuche an  $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{C}(\text{OLi})\text{C}_6\text{H}_5]$  mit  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$  führen unter anderem zu (Phenylmethylene)diisen-oktacobonyl. Es wird gezeigt, dass die Lithium-acylcarbonylferrate mit Tritylchlorid zu Di- $\mu$ -acyldiisen-hexacobonylen  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{COC}_6\text{H}_5)]_2$  bzw.  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{COCH}_3)]_2$  oxidiert werden. Die Bindungsverhältnisse dieser neuen Komplexe werden auf Grund von IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen und einer Röntgenstrukturanalyse diskutiert.

### 1. EINLEITUNG

Wie früher berichtet<sup>2-4</sup> addiert eine Reihe von Übergangsmetall-carbonyl-Verbindungen Lithiumorganyle wie  $\text{LiCH}_3$  und  $\text{LiC}_6\text{H}_5$ , wobei Lithium-acylcarbonylmetallate entstehen, z.B.:



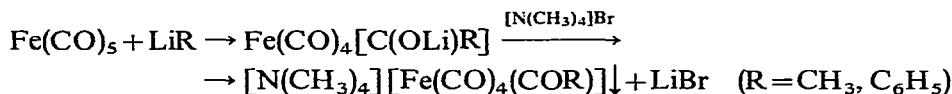
\* Für XX. Mitteilung siehe Ref. 1.

Die Beständigkeit dieser Komplexe nimmt mit der Anzahl der CO-Gruppen am Metall ab. Während die sechsfach koordinierten Chromverbindungen bei Raumtemperatur dargestellt werden, müssen die vierfach koordinierten Nickelkomplexe, um Zersetzung zu vermeiden, bei  $-78^\circ$  synthetisiert werden. Über die Darstellung und Reaktivität von fünffach koordinierten Lithium-acyltetracarbonylferraten, die in ihrer thermischen Stabilität zwischen den entsprechenden Chrom- und Nickelverbindungen eine Mittelstellung einnehmen, sei nachfolgend berichtet.

## 2. DARSTELLUNG UND STRUKTUR DER LITHIUM-ACYLTETRACARBONYLFERRATE

Setzt man  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in wasserfreiem Äther mit Phenyllithium bzw. Methyl-lithium im Unterschuss bei  $-60^\circ$  um, so erhält man diamagnetische 1/1-Addukte, die mit  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$  aus wässriger Lösung fällbar sind. In trockenem reinem Zustand können die resultierenden Verbindungen,  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{FeC}_{11}\text{H}_5\text{O}_5]$  (I) und  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{FeC}_6\text{H}_3\text{O}_5]$  (II), unter Stickstoff einige Zeit aufbewahrt werden, bei Spuren von Feuchtigkeit zersetzen sie sich. (I) zerfällt z.B. bei längerem Stehen an Licht in Benzaldehyd und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Säure bewirkt den spontanen Zerfall von (I) unter Bildung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ , was früheren Ergebnissen bei der Umsetzung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit Li-Organylen entspricht\*.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (I) stimmt mit dem des  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{COC}_6\text{H}_5)]$  sehr gut überein<sup>3</sup>. Das Signal der Benzoylgruppe erscheint in  $\text{D}_3\text{C-COCD}_3$  bei  $\tau$  2.37, das der Methylprotonen des  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ -Kations bei  $\tau$  6.63. (II) zeigt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ganz ähnlich wie  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{COCH}_3)]^3$  zwei Protonensignale bei  $\tau$  6.56 und  $\tau$  7.33 mit den relativen Intensitäten 4/1. Daraus folgt unmittelbar die Zuordnung zur N- $\text{CH}_3$ -Gruppierung und dem Acylliganden. Damit steht zugleich fest, dass die Salze  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COC}_6\text{H}_5)]$  in (I) und  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COCH}_3)]$  in (II) vorliegen und dass die Reaktion bei  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , wie z.B. früher bei  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , unter Addition der Lithiumorganyle an eine Carbonylgruppe verläuft.



Zahl, Lage und Intensität der  $\nu(\text{CO})$ -Banden in den IR-Spektren von (I) wie (II)—2 mittelstarke ( $A_1$ -Schwingungen) und 1 starke Bande ( $E$ -Schwingung), die durch die unsymmetrischen Acylliganden aufgespalten bzw. verbreitert ist<sup>6-8</sup>—sprechen für eine axiale Anordnung der Acylliganden am trigonal bipyramidal koordinierten Zentralmetall (Punktgruppe  $C_{3v}$ ).

Charakteristisch für beide Acylmetallat-Salze ist ferner eine bei  $1551\text{ cm}^{-1}$  (I) bzw.  $1584\text{ cm}^{-1}$  (II) im KBr-Pressling erscheinende starke Bande, die wir der  $\nu(\text{CO})$ -Schwingung des jeweiligen Acylliganden zuordnen. Die  $\text{LiCH}_3$ - bzw.  $\text{LiC}_6\text{H}_5$ -Addukte sind im Gegensatz zu den Tetramethylammonium-Salzen in Benzol etwas löslich. Dies lässt sich nur dadurch erklären, dass man kovalente Bindungsanteile zwischen Acylsauerstoff und Lithium annimmt. Die Acceptorstärke der Acylgruppe wird damit erhöht und die  $\nu(\text{CO})$ -Frequenz muss folglich in den Li-Derivaten gegen-

\* Vgl. hierzu Ref. 5.

TABELLE 1

 INFRAROTSPEKTREN IM  $\nu(\text{CO})_{\text{endst\dig.}}$ -BEREICH VON  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COCH}_3)]$  UND  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COC}_6\text{H}_5)]$  (in  $\text{cm}^{-1}$ )

 Aufgenommen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur.

Verbindung	Rassen		
	$A_1$	$A_1$	$E$
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COCH}_3)]$	2014 m	1919 m (sh)	1890 s (br)
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COC}_6\text{H}_5)]$	2016 m	1912 m (sh)	1899 s, 1883 s (sh)

über den Tetramethylammonium-Salzen erniedrigt werden. Da den endständigen CO-Liganden dadurch gleichzeitig Ladung entzogen wird, müsste bei ihnen umgekehrt eine Verschiebung der  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen nach höheren Wellenzahlen erfolgen. Messungen bestätigen diese Vorstellung\* (Tabelle 2).

TABELLE 2

 INFRAROTSPEKTREN IM  $\nu(\text{CO})$ -BEREICH VON  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COC}_6\text{H}_5)]$  (I),  $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{C}(\text{OLi})\text{C}_6\text{H}_5]$  (Ia),  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COCH}_3)]$  (II) UND  $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{C}(\text{OLi})\text{CH}_3]$  (IIa) (in  $\text{cm}^{-1}$ , KBr-Presslinge)

Verbindung	$\nu(\text{CO})_{\text{endst\dig.}}$ -Banden	Keto-Frequenz
(I)	2020 m, 1930 m, 1904 (sh), 1883 s, 1865 s	1551 s
(Ia)	2036 m, 1960 m, 1879 s (br)	1490 s
(II)	2020 m, 1930 m, 1876 s (br)	1584 s
(IIa)	2036 m, 1968 m, 1930 s, 1862 s	1519 s

Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass in den Acylcarbonylferraten die Bindungsverhältnisse der Acylliganden stark von den Kationen beeinflusst werden. Ein Kation, das wie Li zur Koordination neigt, dürfte durch die O-Li Bindung dem Acylliganden eine carbenartige Struktur aufprägen.

Dagegen ist es sicher sinnvoll, beim  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ -Kation, das keine direkte Bindung zum Acylsauerstoff ausbilden kann, für die Acylcarbonylferrationen vergleichbare Bindungsverhältnisse wie bei den neutralen Acyl-Metallkomplexen anzunehmen.

Die starke Frequenzerniedrigung der  $\nu(\text{CO})$ -Keto-Bande der Acylgruppen gegenüber organischen Carbonylverbindungen (bei  $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ ) lässt sich durch Annahme eines gewissen Metall-Kohlenstoff-Rückbindungsanteils erklären. Die negative Ladung kann aber nicht auf den -COR-Liganden allein fixiert sein, sondern muss gleichmässig über alle Liganden verteilt vorliegen. Dies ist aus der für anionische Komplexe typischen Verschiebung aller  $\nu(\text{CO})_{\text{endst\dig.}}$ -Banden nach niederen Wellenzahlen zu ersehen.

Vergleicht man die  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der Acyl- und der endständigen Carbonylliganden neutraler und anionischer Acylverbindungen (Tabellen 2 und 3),

\*  $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{C}(\text{OLi})\text{R}]$ -Verbindungen und  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{COR})]$ -Salze zeigten dieselben Verhältnisse<sup>26</sup>.

TABELLE 3

IR-SPEKTREN NEUTRALER ACYLCARBONYLMETALLKOMPLEXE (in  $\text{cm}^{-1}$ )

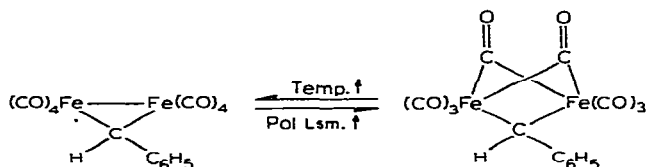
Verbindung	$\nu(\text{CO})_{\text{endstg.}}$ -Bereich		Keto-Bereich	
	R = $\text{CH}_3$	R = $\text{C}_6\text{H}_5$	R = $\text{CH}_3$	R = $\text{C}_6\text{H}_5$
$\text{Re}(\text{CO})_5(\text{COR})^9$	2130, 2063, 2052, 2006, 1975	2134, 2068, 2018, 2001	1601	1561
$\text{Co}(\text{CO})_4(\text{COR})^{10}$	2118, 2061, 2020		1724	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{COR})^{11}$	1963, 2018		1655	

so zeigt sich, dass die  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen um  $100\text{--}150\text{ cm}^{-1}$  bei den Acylcarbonylmetallaten kleiner sind. Ähnliche Bindungsverhältnisse dürfen daher angenommen werden.

### 3. METHYLIERUNGSVERSUCHE AN DEN LITHIUM-ACYLFERRATEN

Versuche (I) oder (II) mit  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$  zu fünffach koordinierten, ungeladenen Eisen-tetracarbonyl-carbenkomplexen zu methylieren nahmen einen völlig unerwarteten Verlauf.

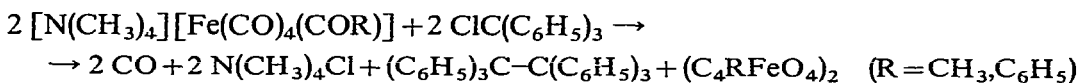
Fügte man zu (I) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ$  die äquivalente Menge  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$  zu, so trat augenblicklich Reaktion ein. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Pentan extrahiert und dann auf  $\text{SiO}_2$  mit Hexan chromatographiert. Dabei traten 6 Zonen auf. Die Substanzen der ersten beiden Zonen konnten auf Grund ihrer charakteristischen Eigenschaften, Analysen und IR-Spektren als  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  erkannt werden. Während die beiden Eisen-carbonyle in hohen Mengen anfielen, waren die Ausbeuten aus den übrigen 4 Zonen sehr gering. Nur aus Zone 3 liess sich eine Substanz mit einer Ausbeute von maximal 0.5% [bez. auf (I)] wegen ihrer guten Kristallisierbarkeit in Pentan analysenrein isolieren. Es handelt sich bei dem orangeroten, diamagnetischen Komplex, wie bereits berichtet<sup>12</sup>, um ein  $\mu$ -(Phenylmethyl)dieisen-oktacobonyl, das in Abhängigkeit von Temperatur und Polarität des Lösungsmittels in zwei Strukturisomeren Formen auftritt.



Lässt man (II) mit  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$  bei  $-78^\circ$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  reagieren, so erhält man bei der Chromatographie 3 Zonen. Die Substanzen der ersten beiden Zonen sind wieder  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  bzw.  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . Nach Aufarbeitung der dritten, roten Zone stellte sich auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen heraus, dass es sich bei dieser in sehr geringen Mengen anfallenden, sublimierbaren Substanz um dieselbe Verbindung handelt, wie sie bei der nachfolgenden Umsetzung von (II) mit Tritylchlorid in wesentlich höheren Ausbeuten erhalten werden kann.

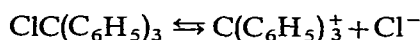
## 4. UMSETZUNG DER LITHIUM-ACYLFERRATE MIT TRITYL-CHLORID

Bei der Reaktion von (I) oder (II) mit Trityl-chlorid erhielten wir rote, dimere, diamagnetische Komplexe, die auf Grund von Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen der Zusammensetzung  $(C_{10}H_5O_4Fe)_2$  (III) bzw.  $(C_5H_3O_4Fe)_2$  (IV) entsprechen. Daneben liessen sich eindeutig  $[N(CH_3)_4]Cl$  und  $(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$  nachweisen. Letzteres wurde nach weiterer Umsetzung mit Sauerstoff durch Vergleich der Schmelzpunkte und IR-Spektren mit einer auf andere Weise synthetisierten authentischen Probe als Triphenylmethyl-peroxid identifiziert<sup>13</sup>. Der Nachweis von Hexaphenyläthan verdeutlicht, dass es sich bei dieser Umsetzung um eine Redoxreaktion handelt.



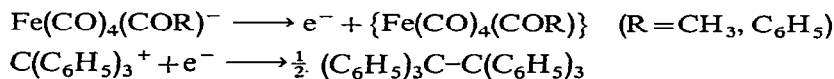
Die Reaktion gelingt im übrigen auch im "Eintopfverfahren" wenn man die Lithiumorganyl-Addukte, ohne vorherige Isolierung, unmittelbar bei tiefer Temperatur in ätherischer Lösung mit Trityl-chlorid umsetzt.

Hierbei wirkt das Tritylkation, welches in polaren Lösungsmitteln mit Tritylchlorid im Gleichgewicht steht, als Oxydationsmittel<sup>14</sup>.



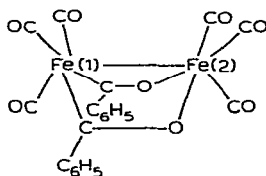
Diese Reaktionsweise von Trityl-chlorid findet sich auch bei anderen Umsetzungen. Zum Beispiel konnten bei der Reaktion von  $Fe(C_5H_5)_2$  mit  $ClC(C_6H_5)_3$  in Nitromethan  $[(C_5H_5)_2Fe]^+$  und Hexaphenyläthan nachgewiesen werden<sup>15</sup>. Komplexe wie  $Co(C_5H_5)_2$  und  $Ni(C_5H_5)_2$  reagieren mit  $ClC(C_6H_5)_3$  ähnlich<sup>16</sup>.

Es wäre denkbar, dass der Primärschritt der Reaktion eine Ein-Elektronen-Übertragung darstellt:



Das gebildete radikalische Zwischenprodukt könnte sich dann durch CO Abspaltung und Umlagerung zum dimeren Komplex stabilisieren.

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>17,18</sup> von (III), das in Cyclohexan ein Dipolmoment von  $\mu$  3.71 D aufweist, ergab, dass zwei Fe-Atome durch zwei Benzoylgruppen verbrückt sind, die spiegelsymmetrisch zueinander liegen. Bei der Entstehung von (III) aus (I) muss also—formal gesprochen—eine Benzoylgruppe unter Lösung der  $Fe-C_{Acyl}$ -Bindung von einem Fe auf das andere übertragen worden sein. Eine weitere Überraschung bot der Fe-Fe Abstand mit 2.56 Å, der einen geringeren Wert aufweist als der entsprechende in  $Fe_2(CO)_8C=C(C_6H_5)_2$  (2.64 Å)<sup>19</sup>, obwohl bei letzterem die Brücke nur aus einem C-Atom besteht.



Auf Grund der Röntgenstrukturanalyse ergeben sich für das damit in (III) vorliegende  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{COC}_6\text{H}_5)]_2$  zwei Beschreibungsmöglichkeiten. Die uns eigentlich in-zwischen fast näherliegende ist die eines Bis- $\mu$ -(phenyloxycarben)eisen-tricarbonyls. Hierfür lassen sich folgende Argumente anführen:

(1) Die drei Bindungen, die von den Brücken-C-Atomen ausgehen, liegen in einer Ebene. Diese Anordnung trifft für alle bisher röntgenographisch untersuchten Carbenkomplexe der 6. Nebengruppe zu<sup>20-24</sup>. Die Winkel zwischen den drei Bindungen des C-Atoms der Acylbrücke sind typisch für eine  $sp^2$ -Hybridisierung.

(2) Die unterschiedlichen Bindungslängen zwischen  $\text{Fe}(1)-\text{C}_{\text{Acyl}}$  (1.945 Å) und  $\text{Fe}-\text{CO}$  (1.77–1.81 Å) sprechen für eine wesentlich bessere Rückbindung vom Fe auf die CO-Gruppen als auf die  $sp^2$ -hybridisierten Acyl"Carben"-C-Atome. Dass auch in den  $\text{Fe}(1)-\text{C}$ -Acylbindungen ein solcher gar nicht so unerheblicher Doppelbindungsanteil vorliegen muss, ergibt sich aus dem Vergleich mit einer  $\text{Fe}-\text{C}-\sigma$ -Einfachbindung. Sie wurde bei  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2-\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$  für die  $\text{Fe}-\text{C}-\sigma$ -Bindung zu  $2.11 \pm 0.02$  Å ermittelt<sup>25</sup>. Damit liegen bei (III) Verhältnisse vor, die sehr an die Bindungsabstände zwischen Metall und CO einerseits und dem Carben-C-Atom andererseits in den Chrom-carben-carbonyl-komplexen erinnern.

Eine andere Möglichkeit wäre, die Verbindung als Benzoylkomplex aufzufassen. Der Hauptunterschied zur Carbenbetrachtung ist, dass die  $\text{C}_{\text{Acyl}}-\text{O}$ -Bindung nun als Doppelbindung angesehen wird und dass der  $\text{C}_{\text{Acyl}}-\text{O}$ -Abstand (1.26 Å) mit der Bindungslänge einer Ketogruppe (1.23 Å) verglichen wird. Der  $\text{C}_{\text{Acyl}}-\text{Fe}(1)$ -Abstand sollte jedoch bei dieser Auffassung unseres Erachtens wohl eher in Richtung einer reinen  $\text{Fe}-\text{C}$ -Einfachbindung und damit grösser gefunden werden. Im Einklang mit den Befunden der Röntgenstrukturanalyse stehen auch die übrigen spektroskopischen Untersuchungen an (III). Sie stimmen zugleich weitgehend mit denen von (IV) überein, das damit als ein  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{COCH}_3)]_2$  mit einer zu (III) analogen asymmetrischen Acyl-Brückenstruktur anzunehmen ist.

So weisen die IR-Spektren im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich (Hexanlösung, LiF-Optik) von (III) (2083 m, 2040 s, 2008 s, 1972 m  $\text{cm}^{-1}$ ) und von (IV) (2083 m, 2038 s, 2006 s, 1970 s  $\text{cm}^{-1}$ ) jeweils 4 scharfe Banden auf, die von den endständigen CO-Liganden stammen und bezüglich ihrer Lage und Intensität weitgehend übereinstimmen. Weitere starke Absorptionen bei 1497  $\text{cm}^{-1}$  (III) bzw. 1536  $\text{cm}^{-1}$  (IV) lassen sich auf Grund ihrer hohen Intensitäten den C–O-Schwingungen der Acylbrücken zuordnen.

Das Auftreten der  $\nu(\text{CO})$ -Acyl-Frequenz von (IV) bei höheren Wellenzahlen gegenüber der entsprechenden von (III) ist eine charakteristische Erscheinung auch bei neutralen und geladenen Metallacylen (siehe Tabelle 2 und 3), bei denen stets die Ketofrequenzen der Acetylkomplexe gegenüber den entsprechenden der Benzoylverbindungen um ca. 30–40  $\text{cm}^{-1}$  höher liegen.

Weitere Banden von (III) (KBr-Pressling) treten bei 3058 w, 1600 w, 1580 w, 1442 m, 1311 m, 1202 s, 1173 m, 1080 w, 1029 w, 1001 m, 976 m, 973 m, 932 m, 897 s, 889 s, 844 w, 816 w, 760 w, 746 w und 726 m  $\text{cm}^{-1}$  auf.

(IV) (KBr-Pressling) zeigt noch Banden bei 2976 w, 1490 m, 1431 w, 1348 m, 1121 m, 1109 m, 980 m und 949 m  $\text{cm}^{-1}$ .

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (IV) beobachtet man ein scharfes Signal bei  $\tau$  7.18 (Lsg.:  $\text{CDCl}_3$ , i.TMS), das nur den Protonen der beiden Acetylgruppen zugeordnet werden kann und das die magnetische Gleichwertigkeit beider Methylgruppen beweist.

(III) weist bei  $\tau$  3.35 (Lsg.: Pentan, i.TMS) ein nur wenig verbreitertes Signal auf, welches den Phenylprotonen zukommt. In Übereinstimmung mit dem durch diese Untersuchungen zugleich gesicherten Diamagnetismus für (III) und (IV) nehmen wir für beide Komplexe eine Fe-Fe Bindung an. Mit ihr erreichen die beiden Fe-Atome die Edelgaskonfiguration von Krypton.

Auch die Mössbauerspektren von (III)<sup>16</sup> und (IV)\*, vermessen bei Raumtemperatur und bei  $-196^\circ$  stehen mit der Strukturvorstellung in Übereinstimmung. Sie zeigen in beiden Fällen vier scharfe Peaks, wie sie nur durch Überlagerung zweier Quadrupolaufspaltungen entstehen können. Damit ist das Vorliegen zweier Eisenatome mit verschiedener chemischer Umgebung in (III) wie (IV) bewiesen.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren diente ein A 60 Spektrometer der Fa. VARIAN. Die IR-Spektren wurden mit einem IR-Spektrophotometer Perkin-Elmer 21 mit NaCl-bzw. LiF-Optik aufgenommen.

##### (a). $[N(CH_3)_4][Fe(CO)_4COCH_3]$

In einem 1-l-Zweihalskolben, ausgerüstet mit Hg-Überdruckventil, Hahnansatz für Inertgas und Teflonrührer, werden 5.36 ml (7.85 g, 40 mMol) Eisenpentacarbonyl in 700 ml, über CaH<sub>2</sub> getrocknetem Diäthyläther gelöst. Der Kolben wird anschliessend in einem Methanol/Trockeneisbad auf  $-60^\circ$  gekühlt. Bei dieser Temperatur lässt man dann unter Rühren 30 mMol CH<sub>3</sub>Li, gelöst in Äther, zulaufen. Nachdem die Reaktionsmischung nach Wegnahme der Kühlung unter Rühren auf  $-10^\circ$  gekommen ist, werden der Äther und überschüssiges Fe(CO)<sub>5</sub> am Hochvak. in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle abgezogen. Es verbleibt als Rückstand das goldgelbe Lithiumsalz, das in 100 ml H<sub>2</sub>O gelöst und mit 6.1 g (40 mMol) [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Br in 20 ml H<sub>2</sub>O versetzt wird. Die Fällung des Tetramethylammoniumsalzes hat rasch zu erfolgen, da sich das CH<sub>3</sub>Li-Addukt in wässriger Lösung sehr schnell zersetzt. Die abschliessende Reinigung des auf einer G3-Fritte abfiltrierten Produkts erfolgt durch Umfällen aus Aceton/Äther.

Ausbeute ca. 4.4 g entspr. 51% bezogen auf CH<sub>3</sub>Li. Schmp.  $82^\circ$  (Zers.). (Gef.: C, 42.11; H, 5.36; Fe, 19.35; N, 4.85. C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>FeNO<sub>5</sub> ber.: C, 42.12; H, 5.30; Fe, 19.63; N, 4.91%; Mol.-Gew. 285.08.)

##### (b). $[N(CH_3)_4][Fe(CO)_4COC_6H_5]$

Die Darstellung erfolgt wie bereits früher beschrieben<sup>12</sup>.

##### (c). $Fe_2(CO)_6(COC_6H_5)_2$

In einen 1-l-Zweihalskolben füllt man 10 g (28.8 mMol)  $[N(CH_3)_4][Fe(CO)_4COC_6H_5]$  sowie 150 ml Diäthyläther und gibt dann soviel Äthylalkohol hinzu, dass sich das Salz gerade löst. Dann kühlt man die Lösung auf  $-50^\circ$  ab und setzt in einem Guss eine ätherische,  $-50^\circ$  kalte Lösung von 8.05 g (28.8 mMol) ClC(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> zu. Die Reaktionsmischung färbt sich unter Gasentwicklung tiefrot, nach einiger Zeit fällt

\* Nach Untersuchungen von U. Zahn, Physik. Institut, TH München.

ein farbloser Niederschlag aus. Ist die Lösung unter Rühren auf Raumtemperatur gekommen, zieht man die Lösungsmittel ab und extrahiert den entstandenen braunroten Komplex aus dem festen Rückstand mit Pentan. Die Reinigung des Komplexes erfolgt durch Chromatographie auf Kieselgel (Merck, 0.05–0.2 mm, 2% H<sub>2</sub>O). Dazu wird die eingeeengte Pentanolösung auf eine Säule (Länge 28 cm, Durchmesser 3 cm) gegeben. Zunächst werden die in geringen Mengen entstandenen Eisen carbonyle Fe(CO)<sub>5</sub> und Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> mit Hexan herausgewaschen. Dann eluiert man den Komplex mit Benzol. Das Lösungsmittel wird abgezogen und die Eisenverbindung noch zweimal aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute ca. 4.2 g entspr. 59% bezogen auf [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Fe(CO)<sub>4</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]. Schmp. 98° (Zers.) (Gef.: C, 48.92; H, 2.18; Fe, 22.90; O, 26.20; Mol.-Gew. osmotr. in CHCl<sub>3</sub>, 437. C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ber.: C, 49.02; H, 2.06; Fe, 22.80; O, 26.12%; Mol.-Gew., 490.00.)

(d). Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

10 g (35.1 mMol) [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Fe(CO)<sub>4</sub>COCH<sub>3</sub>] werden, wie unter (c) beschrieben, mit der äquivalenten Menge ClC(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (9.85 g) umgesetzt. Die Reinigung erfolgt entweder durch Chromatographie auf Kieselgel wie bei (c) und Umkristallisation aus Pentan oder durch Sublimation bei Raumtemperatur und 10<sup>-3</sup> mm an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfinger. Der Komplex zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam, er muss deshalb bei -20° aufbewahrt werden.

Ausbeute 3.2 g entspr. 47% bezogen auf [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Fe(CO)<sub>4</sub>COCH<sub>3</sub>]. Schmp. 60° (Zers.). (Gef.: C, 32.85; H, 1.72; Fe, 30.89; Mol.-Gew. massenspektrometr., 366. C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ber.: C, 32.83; H, 1.65; Fe, 30.53%; Mol.-Gew., 365.85.)

(e). Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bzw. Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> im "Eintopfverfahren"

In einen 750 ml Zweihalskolben, ausgerüstet mit Hahnansatz für Stickstoff, Quecksilber-Rückschlagventil, Tropftrichter und Magnetrührer, gibt man 5 ml (37.4 mMol) Fe(CO)<sub>5</sub>, welche in 200 ml Diäthyläther gelöst sind. Die Lösung wird dann auf -78° gekühlt und 30 mMol in Äther gelöstes LiCH<sub>3</sub> bzw. LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> unter Rühren langsam zugetropft. Schliesslich schüttet man in einem Guss 8.3 g (30 mMol) ClC(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, ebenfalls in Äther gelöst, hinzu.

Nach Wegnahme der Kühlung darf die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen. Dabei findet ein Farbumschlag von orange nach dunkelrot statt, Gasentwicklung tritt ein und ein farbloser Niederschlag fällt aus. Die weitere Aufarbeitung des jeweiligen Komplexes erfolgt wie unter (c) bzw. (d) beschrieben.

DANK

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie "Fonds der Chemischen Industrie" sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 C. G. KREITER UND E. O. FISCHER, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 2 E. O. FISCHER UND A. MAASBÖL, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645.



- 3 E. O. FISCHER UND A. MAASBÖL, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 4 E. O. FISCHER UND A. RIEDEL, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 156.
- 5 M. RYANG, J. RHEE UND SH. TSUTSUMI, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 37 (1964) 341.
- 6 D. K. HUGGINS UND H. D. KAESZ, *Progr. Solid State Chem.*, 1 (1964) 444.
- 7 F. A. COTTON UND R. V. PARISH, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1440.
- 8 W. F. EDGELL UND B. J. BULKIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4836.
- 9 W. BECK, W. HIEBER UND H. TENGLER, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 862.
- 10 R. F. HECK UND D. S. BRESLOW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2499.
- 11 R. B. KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1918.
- 12 E. O. FISCHER, V. KIENER UND R. D. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P60.
- 13 E. V. MEYER UND P. FISCHER, *J. Prakt. Chem.*, 82 (1910) 526.
- 14 B. B. SMITH UND J. E. LEFFLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1700.
- 15 M. F. HAWTHORNE, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1956) 363.
- 16 H. WERNER, private Mitteilung.
- 17 E. O. FISCHER, V. KIENER, D. ST. P. BUNBURY, E. FRANK, P. F. LINDLEY UND O. S. MILLS, *Chem. Commun.*, (1968) 1378.
- 18 P. F. LINDLEY UND O. S. MILLS, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1279.
- 19 O. S. MILLS UND A. D. REDHOUSE, *Chem. Commun.*, (1966) 444.
- 20 O. S. MILLS UND A. D. REDHOUSE, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 642.
- 21 O. S. MILLS UND A. D. REDHOUSE, *Chem. Commun.*, (1966) 814.
- 22 P. E. BAIKIE, E. O. FISCHER UND O. S. MILLS, *Chem. Commun.*, (1967) 1199.
- 23 J. A. CONNOR UND O. S. MILLS, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 334.
- 24 G. HUTTNER, S. SCHELLE UND O. S. MILLS, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 536.
- 25 F. A. COTTON, *Helv. Chim. Acta, Fasc. extraord. Alfred Werner*, 1967, S. 119.
- 26 C. G. KREITER, unveröffentlicht.

*J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 215–223