

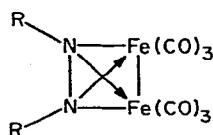
Preliminary communication

Eisencarbonylkomplexe von 1-Pyrazolinen. II*

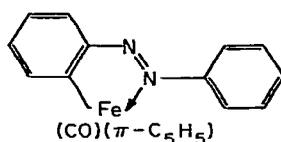
HORST KISCH

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)
(Eingegangen den 6. März 1972)

Im Hinblick auf die Existenz von Übergangsmetallkomplexen des molekularen Stickstoffs sind auch Azoverbindungen als Liganden von Interesse^{1,2}. Bei der Reaktion von Eisencarbonylen mit Azoverbindungen wurden bisher nur Zweikernkomplexe vom Typ A erhalten^{3,4,5,6} und solche Einkernkomplexe, in denen der Ligand neben der Fe–N-Bindung noch eine Fe–C-Bindung ausbildet⁷ (Typ B) (Schema 1). In der vorliegenden Mitteilung wird über Synthese und Eigenschaften des ersten einkernigen Komplexes einer Azoverbindung berichtet, in dem die Eisencarbonylgruppe nur an der Azobindung koordiniert ist.



Typ A



Typ B

Schema 1. Eisencarbonylkomplexe von Azoverbindungen.

Bei der photochemischen Darstellung des $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Komplexes III aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und dem 1-Pyrazolin I wurde beim Chromatographieren des Reaktionsansatzes die Zersetzung einer roten, lichtempfindlichen Substanz festgestellt⁶. Dasselbe beobachtet man bei der thermischen Herstellung von III aus dem Liganden und Dieisennenecarbonyl im Molverhältnis 1/4. Verwendet man bei dieser Reaktion einen Überschuss des Liganden, so erhält man als Hauptprodukt eine rote Verbindung, welcher die Struktur Ia zugeordnet wird (Fig. 1).

Die neue Verbindung zeigt im IR-Spektrum vier CO-Valenzschwingungsbanden, deren Zahl darauf schliessen lässt, dass der Ligand eine äquatoriale Stellung einnimmt, und deren Muster mit den Spektren von *cis*-Olefin-Eisentetracarbonylen^{8,9} nahezu identisch

*I. Mitteilung siehe Ref. 6.

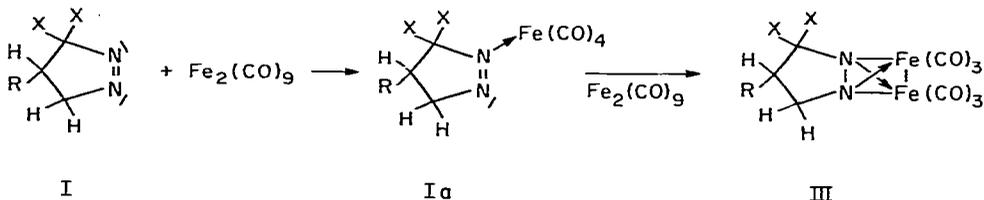


Fig. 1. Bildungsmechanismus des zweikernigen Pyrazolinkomplexes III ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{COOCH}_3$).

ist; diesen gegenüber sind alle Banden um etwa 50 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Vaporimetrische Molekulargewichtsbestimmung und Elementaranalyse stimmen mit der Summenformel von Ia sehr gut überein. Die Verbindung wandelt sich oberhalb 80° in den Komplex III um. Durch kurzzeitiges Erhitzen auf 95° gelingt es die Substanz unzersetzt zu verdampfen und ein Massenspektrum zu erhalten, welches unter anderem das Ion $[\text{Ia}]^+$ aufweist. Erst bei längeren Verdampfungszeiten beobachtet man das Auftauchen höherer Massen, welche dem zweikernigen Komplex III zugeordnet werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gleicht in seinem Aufspaltungsbild völlig dem des freien Liganden und zeigt eine geringe Verschiebung aller Signale um etwa 0.1 ppm zu höherem Feld. Diese Messungen erlauben keine eindeutige Entscheidung, ob an der Eisen–Stickstoff-Bindung N- oder π -Elektronen beteiligt sind. Die ungewöhnlich langwellige Absorption im UV-Spektrum bei 20800 cm^{-1} ($\epsilon = 1700$) und das gegenüber dem freien Liganden kaum veränderte Kernresonanzspektrum sprechen jedoch dafür, dass Ia ein σ -Komplex ist¹⁰. Eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung ist in Vorbereitung¹¹.

Der Pyrazolin-Eisentetracarbonylkomplex Ia ergibt beim Belichten mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$, bei der Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, oder beim Kochen in n-Hexan die zweikernige Verbindung III. Dies deutet darauf hin, dass Ia eine Vorstufe von III ist. Um dies zu beweisen, haben wir die Bildung von III aus I und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ infrarotspektroskopisch untersucht, indem wir das Spektrum der Reaktionslösung zu verschiedenen Zeiten bestimmten. Die Lage der höchstfrequenten CO-Banden beider Komplexverbindungen ist deutlich unterschieden; in Fig. 2 ist die zeitliche Änderung der Extinktion dieser Banden aufgetragen.

Aus der für eine Folgereaktion charakteristischen Form des Diagramms folgt, dass der Komplex Ia, entsprechend der Fig. 1, eine Vorstufe des zweikernigen Komplexes III ist. Man kann annehmen, dass auch die Bildung der analogen $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Komplexe von anderen Azoverbindungen^{3,4,5} über intermediäre Eisentetracarbonylverbindungen abläuft. Weitere Untersuchungen über das chemische Verhalten von Ia sind im Gange.

Experimenteller Teil

Darstellung von Ia: $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wird mit der fünffachen Menge I bei Raumtemperatur in n-Hexan gerührt. Ist alles Dieisenenneacarbonyl verbraucht, chromatographiert man im Dunkeln bei -5° an Kieselgel (Serva 100μ – 200μ) mit Benzol/n-Pentan = 1/1 als Lösungsmittel. Man erhält ein rotes Öl, welches aus Äther/

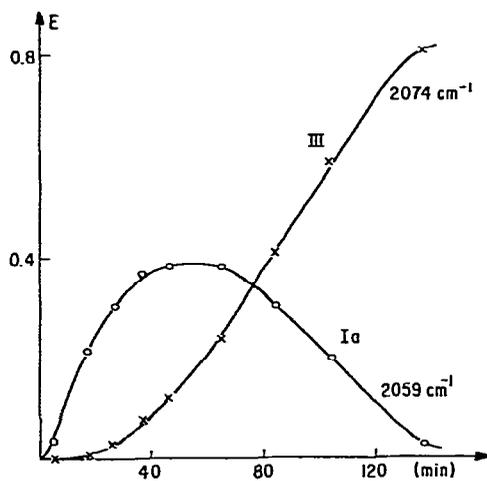


Fig. 2. Extinktionsverlauf von Ia und III in der Reaktion von I mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bei 25° in n-Hexan.

Petroläther = 1/1 kristallisiert werden kann. F.p. = $77-79^\circ$. Elementaranalyse: Gef: C, 47.45; H, 3.28; N, 6.53; Fe, 13.0%. Mol.gew. vaporimetr. in Benzol: 434. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{FeN}_2\text{O}_8$ ber.: C, 47.40; H, 3.26; N, 6.52; Fe, 13.0%. Mol.Gew., 430. IR(n-Hexan): 2059s, 1983s, 1965s und 1946 vs cm^{-1} . UV(n-Hexan): 20800 ($\epsilon = 1700$), 30500 ($\epsilon = 3600$) und 38500 cm^{-1} ($\epsilon = 6000$). Reaktionsspektroskopie: I wird mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ im Molverhältnis 1/4 bei 25° in n-Hexan umgesetzt. Zu verschiedenen Zeiten wird ein Teil der Reaktionslösung entnommen und im Bereich von 21000 bis 18000 cm^{-1} das IR-Spektrum gemessen.

DANK

Herrn Prof. Dr. O.E. Polansky danke ich für die Förderung dieser Arbeit und Herrn Dr. E. Koerner von Gustorf für wertvolle Diskussionen.

LITERATUR

- 1 H.-F. Klein und J.F. Nixon, *Chem. Commun.*, (1971) 42.
- 2 R.S. Dickson, J.A. Ibers, S. Otsuka und Tatsuno, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4636.
- 3 R.J. Doedens, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 432.
- 4 R.P. Bennet, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2185.
- 5 M. Herberhold und W. Golla, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) C27.
- 6 H. Kisch, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) C25.
- 7 M.I. Bruce, M.Z. Iqbal und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 3204.
- 8 F.-W. Grevels, E.A. Koerner von Gustorf und G. Bor, *Inorg. Chim. Acta Third Int. Symposium Venice, Sept. 1970, EA*.
- 9 K.K. Joshi, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 598.
- 10 F.-W. Grevels und E.A. Koerner von Gustorf, Privatmitteilung
- 11 C. Krüger, in Vorbereitung.