

Preliminary communication

Übergangsmetall–Carben-Komplexe

XXXI*. Die Säureamidgruppe $-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als neuartiger Brückenligand

E.O. FISCHER und V. KIENER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 30. Januar 1971)

Durch Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit LiC_6H_5 im Verhältnis 1/1 in Äther und anschließende Oxydation der hierbei gebildeten Additionsverbindung $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OLi})\text{C}_6\text{H}_5$ mit $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ hatten wir vor einiger Zeit dimeres asymmetrisches Bis- μ -benzoyl-dieisen-hexacarbonyl $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ erhalten². Seine Konstitution wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert³.

Setzt man bei einer analogen Reaktion $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ anstelle von LiC_6H_5 ein und oxydiert den instabilen, nur IR-spektroskopisch gesicherten Additionskomplex $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OLi})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wieder mit $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ so lassen sich nach beendigter CO-Entwicklung aus dem Reaktionsgemisch zwei rotbraune, diamagnetische Verbindungen isolieren, die aufgrund von Löslichkeitsunterschieden in Hexan getrennt werden können.

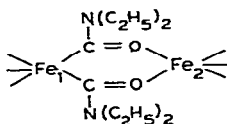
Eine derselben stellt einen in äusserst geringen Mengen entstandenen Komplex der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8$ dar, der massenspektroskopisch nachgewiesen wurde ($m/e = 480$) und dessen IR-Spektrum (Hexanlösung $\nu(\text{CO})$ -Bereich, LiF-Optik) Absorptionen endständiger CO-Liganden bei 2070 cm^{-1} , 2026 cm^{-1} , 1994 cm^{-1} und 1956 cm^{-1} zeigt. Sie sind in ihrer Lage und Intensität denen von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ ² bei 2083 cm^{-1} , 2040 cm^{-1} , 2008 cm^{-1} und 1972 cm^{-1} bzw. denen von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{COCH}_3)_2$ ² bei 2083 cm^{-1} , 2038 cm^{-1} , 2006 cm^{-1} und 1970 cm^{-1} sehr ähnlich, so dass wir im $\text{Fe}_2\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8$ das Vorliegen von asymmetrisch gebauten $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ annehmen.

Für die das Hauptprodukt darstellende, weit besser gesicherte zweite Verbindung beweisen Totalanalyse und Molekulargewichtsbestimmung ebenfalls einen zweikernigen Komplex, diesmal der Summenformel $\text{Fe}_2\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_7$. Führt man die Additionsreaktion von $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ an $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Äther unter Zusatz von freiem $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ durch, so entsteht ausschliesslich nur mehr $\text{Fe}_2\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_7$.

Aufgrund der Ähnlichkeit der Darstellung wie auch des Vergleichs der IR-, ¹H-NMR- sowie der Mössbauer-Spektren mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ ⁴, einem Substitutionsderivat des $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$, schlagen wir für $\text{Fe}_2\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_7$ die Struktur eines $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ vor, bei der die beiden Fe-Atome wiederum asymmetrisch durch die zwei Säureamidgruppen verbrückt sind. Von den restlichen sechs Koordinationsstellen sind fünf mit terminalen CO-Liganden besetzt, während die sechste

*XXX. Mitteilung siehe Ref. 1.

einen $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Liganden trägt. Eine Entscheidung, welches der beiden Fe-Atome den $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Liganden bindet, lässt sich anhand der Zahl der $\nu(\text{CO})$ -Banden nicht treffen, da alternativ stets 5 Banden zu erwarten sind. Das Mössbauer-Spektrum spricht für die Bindung an Fe_1 ⁵.



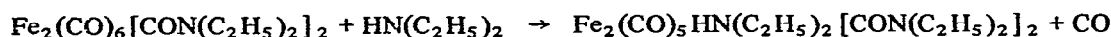
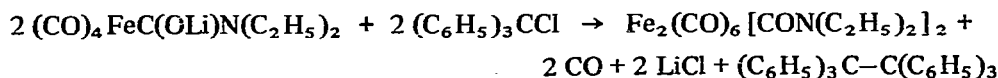
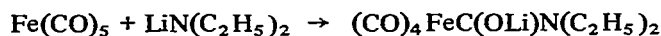
Für unsere Strukturvorstellung des $\text{Fe}_2\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_7$ als eines über zwei $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Liganden verbrückten $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ spricht vor allem die Ähnlichkeit seiner IR- $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen mit denen von $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2[(\text{COC}_6\text{H}_5)_2]_2$ (Messungen in n-Hexan, LiF-Optik). $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$: 2036 s, 1976 vs, 1964 vs, 1928 s, 1914 m $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2[(\text{COC}_6\text{H}_5)_2]_2$: 2046 s, 1992 vs, 1978 vs, 1954 m, 1927 m. Die $\nu(\text{CO})$ -Ketobande tritt im KBr-Pressling für $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ bei 1497 cm^{-1} auf, für $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2[(\text{COC}_6\text{H}_5)_2]_2$ bei 1506 cm^{-1} .

$\text{Fe}_2\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_7$ ist noch durch weitere IR-Absorptionen bei 3289 w, 2958 m, 2949 m, 2890 m, 1703 w, 1426 s, 1396 m, 1377 m, 1356 m, 1342 w, 1279 m, 1253 m, 1216 m, 1175 w, 1148 w, 1123 m, 1095 m, 1067 m, 1047 w, 1031 w, 1000 m, 939 m, 850 s, 811 w, 784 m, 695 w und 679 w cm^{-1} (KBr-Pressling) charakterisiert.

Einfache Strukturüberlegungen ergeben, dass im Molekül mindestens zwei verschiedene N-Äthylgruppen vorliegen müssen. Tatsächlich zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei τ 6.98 ein ca. 1 ppm breites Signal, welches sicherlich mehreren N- CH_2 -Gruppen zuzuschreiben ist. Ebenso ist auch das Signal der dazugehörigen N-C- CH_3 -Gruppen bei τ 9.06 aufgespalten und weist nicht die einfache Tripletstruktur auf. Die Intensitäten der beiden Multiplettstrukturen verhalten sich erwartungsgemäss wie 2/3. Das N-H Signal war nicht zu beobachten.

In den bei Raumtemperatur aufgenommenen Mössbauer-Spektren finden sich bei $\text{Fe}_2\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_7$ wie bei $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ ³ Peaks⁵ wie sie aus der Überlagerung zweier Quadrupolaufspaltungen herrühren können und was die Existenz zweier Fe-Atome mit verschiedener chemischer Umgebung verdeutlicht.

Für die Entstehung des in Spuren beobachteten $\text{Fe}_2\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8$ das wir als $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ postulieren, wie auch des weit besser zugänglichen $\text{Fe}_2\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_7$, das aufgrund aller dieser Befunde ein $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ darstellt, sind, zumal im Reaktionsrückstand LiCl und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ nachzuweisen sind, wohl folgende Reaktionen zu vermuten:



Die Bildung des weit bevorzugten Endprodukts wird dabei, wenn nicht von vornherein freies $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zugesetzt wird, wohl durch die ausserordentlich leicht erfolgende Hydrolyse von $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zu letzterem gesteuert.

PRÄPARATIVE VORSCHRIFT

Sämtliche Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff sowie mit stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Darstellung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$

In einen 750 ml Zweihalskolben, ausgerüstet mit Hahnansatz für Stickstoff, Quecksilber-Rückschlagventil, Tropftrichter und Magnetrührer, gibt man 5 ml (37.4 mMol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$, gelöst in 150 ml Diäthyläther. Man kühlt auf -78° und lässt langsam 30 mMol in Äther gelöstes $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ hinzutropfen. Dann werden nacheinander 3.1 ml $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 8.3 g (30 mMol) $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, ebenfalls in Äther gelöst, hinzugegeben. Nach Wegnahme der Kühlung lässt man die Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur kommen. Dabei schlägt die Farbe von orange nach dunkelrot um, Gasentwicklung tritt ein und ein farbloser Niederschlag fällt aus. Ist die Gasentwicklung beendet, wird der Äther und überschüssiges Eisenpentacarbonyl in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle abgezogen und der gebildete neue Komplex mit Hexan aus dem Rückstand extrahiert.

Die Reinigung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ erfolgt durch zweimaliges Umkristallisieren aus Hexan. Die Ausbeute beträgt ca. 4.7 g rotbraune Kristalle (59% bezogen auf eingesetztes $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 105° (Zers.). Gef.: C, 43.58; H, 6.05; Fe, 21.41; N, 7.45; O, 20.60 Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol 521. $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{Fe}_2\text{N}_3\text{O}_7$ ber.: C, 43.45; H, 5.95; Fe, 21.27; N, 8.00; O, 21.33% Mol.-Gew. 525.18.)

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 E.O. Fischer und H.J. Kollmeier, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 2 E.O. Fischer und V. Kiener, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 215.
- 3 E.O. Fischer, V. Kiener, St.P. Bunbury, E. Frank, P.F. Lindley und O.S. Mills, *Chem. Commun.*, (1968) 1378
- 4 V. Kiener, *Dissertation Technische Hochschule München*, 1969.
- 5 E. Frank und D.St.P. Bunbury, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2143.

J. Organometal. Chem., 27 (1971) C56–C58