

## ÜBER AROMATENKOMPLEXE VON METALLEN

## LXXXVII\*. ÜBER DAS REAKTIVE VERHALTEN DER CYCLOPENTADIENYL-CARBONYL-CHLORIDE DES EISENS UND WOLFRAMS GEGENÜBER EINZÄHNIGEN N- UND P-LIGANDEN

ERNST OTTO FISCHER UND ERWIN MOSER

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München (Deutschland)*

(Eingegangen den 16. Juni 1965)

## EINLEITUNG

Vor kurzem berichteten wir über die Umsetzung der Cyclopentadienylmetall-tricarbonyl-chloride des Molybdäns und Wolframs mit fl. Ammoniak bzw. 96 %igem Hydrazin in Methylenchlorid, die zu Kationen vom Typ  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{NH}_2\text{R}]^+$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{NH}_2$ ) geführt hatte<sup>2</sup>. Im Gegensatz zur Darstellung der früher erhaltenen Kationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]^+$  (Ref. 3) und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_4]^+$  (Ref. 4) war hier kein Halogenidacceptor nötig gewesen. Unser weiteres Augenmerk galt nun der Frage, ob sich die Reaktion mit Ammoniak und Hydrazin auch auf die entsprechende Verbindung des Eisens, das Cyclopentadienyleisen-dicarbonyl-chlorid, übertragen lassen würde. Sodann sollte auch – unter vorläufiger Hintanstellung des Molybdäns – die Reaktivität der Cyclopentadienylmetall-carbonyl-chloride des Eisens und Wolframs gegenüber dem Homologen des Stickstoffs, dem Phosphor, als Liganden untersucht werden.

Ausgehend von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  war es bereits früher gelungen, ohne Halogenid-acceptor Kationen vom Typ  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) zu erhalten<sup>5</sup>. Vom Cyclopentadienylwolfram-tricarbonyl-chlorid waren jedoch keine Umsetzungen mit Phosphinen bekannt.

## PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

(I) Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  mit fl.  $\text{NH}_3$ 

Analog der Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$  mit fl. Ammoniak<sup>2</sup> konnte auch hier in glatter Reaktion gemäss



ein  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NH}_3]^+$ -Kation erhalten und als Tetraphenylborat aus wässriger Lösung isoliert werden. Das gelbe Salz ist bis 170° an Luft stabil.

Bemerkenswert ist wohl, dass im Gegensatz zu den entsprechenden Umsetzungen beim Molybdän und Wolfram<sup>2</sup>, bei denen die Lösungen in fl.  $\text{NH}_3$  die orange

\* LXXXVI. Mitteilung s. Ref. 1.

Farbe der Produkte besitzen, hier aus einer kräftig roten Lösung beim Abdampfen des Ammoniak ein gelber Festkörper zurückbleibt. Dies deutet vielleicht auf die Möglichkeit einer besonderen Solvatation im fl.  $\text{NH}_3$  hin.

(2) *Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  mit  $\text{N}_2\text{H}_4$*

Mit Ausnahme der Reaktion in fl. Ammoniak wurden alle nachfolgend beschriebenen Umsetzungen in Benzol durchgeführt, um reproduzierbare, homogene, vergleichbare Reaktionsbedingungen zur Verfügung zu haben.

Beim Eintropfen von 96 %igem Hydrazin in eine gekühlte Lösung von Cyclopentadienyleisen-dicarbonyl-chlorid schied sich sofort das Reaktionsprodukt gemäss

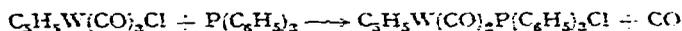


ab. Aus dessen wässriger Lösung konnte bei raschem Arbeiten unter Kühlung trotz teilweiser Zersetzung das entstandene  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_4]^+$ -Kation als gelbes Tetraphenylborat gefällt werden. Dieses ist an Luft bis  $120^\circ$  beständig.

Das  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_4]^+$ -Kation dürfte der erste monomere Hydrazinkomplex des Eisens sein, da  $\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$  (Ref. 6) auf Grund seiner chemischen Eigenschaften und der Ähnlichkeit seines IR-Spektrums mit dem von  $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$  (Ref. 7), dessen polymere Struktur durch Röntgenstrukturanalyse gesichert ist<sup>8</sup>, hochpolymer zu sein scheint.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$  reagiert ebenso in benzolischer Lösung bereits in der Kälte mit Hydrazin augenblicklich zum früher beschriebenen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{N}_2\text{H}_4]^+$ -Kation<sup>2</sup>.

(3) *Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$  mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$*

Die Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  mit Triphenylphosphin hatte zu einem  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$ -Kation geführt<sup>5</sup>. Die Reaktion mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$  in Benzol lieferte nun bei  $80^\circ$  kein Kation, sondern gemäss

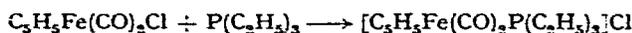


ein neutrales Substitutionsprodukt der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . Dieses sintert unter Stickstoff ab  $190^\circ$  und zersetzt sich bei  $225^\circ$ ; es sublimiert im Hochvakuum oberhalb  $180^\circ$  unter Zersetzung, so dass auf diese Weise keine Reinigung gelingt. Es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Pentan und Äther, aber gut löslich in Benzol. Grosse Kristalle erscheinen rot; in fein verteilter Form sieht die neue Verbindung orange-gelb aus. Ein Ersatz von Kohlenmonoxid ist bereits auch bei anderen Verbindungen dieses Typs beobachtet worden. So reagiert z.B.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCOJ}$  mit tertiären Phosphinen schon bei  $-15^\circ$  zu  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiPR}_3\text{J}$  (Ref. 9),  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{J}$  mit  $\text{P}^-\text{N}(\text{CH}_3)_{2,3}$  zu  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{P}^-\text{N}(\text{CH}_3)_{2,3}\text{J}$  (Ref. 10) und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$  liefert mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  eine Mischung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+\text{J}^-$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}$  (Ref. 11). Im Gegensatz zu  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$  findet bei  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$  mit Triphenylphosphin nur eine Substitution von Kohlenmonoxid statt. Die beiden N-Donatoren  $\text{NH}_2$  und  $\text{N}_2\text{H}_4$  reagieren mit der Metall-Halogen-Bindung stets allein, ohne dass eine Verdrängung von CO-Gruppen festgestellt werden konnte. Eine ähnliche Erscheinung wurde bei Substitutionsreaktionen an Mangan-pentacarbonyl-halogeniden beobachtet; hier wurde nämlich im allgemeinen eine CO-Verdrängung gefunden, während starke Basen, wie z.B.  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  oder  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , am Halogen angriffen<sup>12</sup>.

(4) Umsetzung von  $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$  mit  $P(C_2H_5)_3$ 

Als weiterer Ligand wurde Triäthylphosphin gewählt, dessen Fähigkeit zur Rückbindung, wie allgemein bei aliphatischen Phosphinen<sup>13</sup>, schwächer sein sollte als bei Triphenylphosphin, so dass damit auch eine Abnahme der Neigung zur Verdrängung von Carbonylgruppen anzunehmen war.

Beim Zugeben von Triäthylphosphin zu einer Lösung von Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-chlorid in Benzol oder Tetrahydrofuran fiel schon bei Raumtemperatur das Reaktionsprodukt gemäss



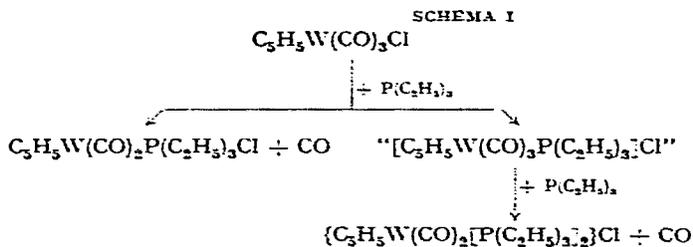
sofort aus, während bei der früheren Umsetzung mit  $P(C_6H_5)_3$  kurzes Kochen in THF nötig war<sup>5</sup>. Das entstandene  $[C_5H_5Fe(CO)_2P(C_2H_5)_3]^+$ -Kation konnte als schwachgelbes, praktisch luftbeständiges Hexafluorophosphat isoliert werden.

 (5) Umsetzung von  $C_5H_5W(CO)_3Cl$  mit  $P(C_2H_5)_3$ 

Die Umsetzung von  $C_5H_5W(CO)_3Cl$  mit Triäthylphosphin verlief wesentlich träger als bei der analogen Eisenverbindung. In benzolischer Lösung entstand bei  $80^\circ$  neben einem neutralen, dem  $C_5H_5W(CO)_2P(C_6H_5)_3Cl$  entsprechenden  $C_5H_5W(CO)_2P(C_2H_5)_3Cl$  ein wasserlösliches Kation, das als hellgelbes Hexafluorophosphat isoliert werden konnte.

Das orange gefärbte  $C_5H_5W(CO)_2P(C_2H_5)_3Cl$  sintert unter Stickstoff ab  $80^\circ$  und schmilzt bei  $103^\circ$ ; es sublimiert im Hochvakuum bei  $90-100^\circ$ , ist in organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser unlöslich.

Das Kation besitzt hingegen die unerwartete Zusammensetzung  $\{C_5H_5W(CO)_2[P(C_2H_5)_3]_2\}^+$ . Hier bietet sich die Deutung an, dass ein zuerst gebildetes  $C_5H_5W(CO)_2P(C_2H_5)_3Cl$  mit einem weiteren Phosphin zum disubstituierten Kation weiterreagiert. Ein derartiger Reaktionsverlauf ist auch für die Umsetzung von  $Re(CO)_5Cl$  mit fl.  $NH_3$ , die zu  $Re(CO)_4NH_3Cl$  und  $[Re(CO)_4(NH_3)_2]^+Cl^-$  führt, gefordert worden<sup>14</sup>. Das Experiment zeigte jedoch, dass beim Zusammenbringen von  $C_5H_5W(CO)_2P(C_2H_5)_3Cl$  mit überschüssigem  $P(C_2H_5)_3$  in Benzol bei  $80^\circ$  auch nach 50-stündiger Reaktionszeit keine Spur eines Kations entdeckt werden konnte, so dass dieser Reaktionsweg wohl ausgeschlossen werden darf und folgender Reaktionsverlauf vorgeschlagen werden kann (Schema I). Das postulierte Zwischenprodukt  $[C_5H_5W(CO)_3P(C_2H_5)_3]Cl$  müsste so rasch weiterreagieren, dass es in der Reaktionsmischung nur in geringster Menge vorliegt und sich daher einer Isolierung entzieht.



Den gleichen Weg beschreitet wahrscheinlich auch die Reaktion der Cyclopentadienyl-carbonyl-chloride des Molybdäns und Wolframs mit zweizähligen N- und

P-Donatoren in Benzol, die zu Komplexen vom Typ  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{Chelat}]^{\pm}$  führt<sup>15</sup>, worüber demnächst berichtet werden soll. Auch hier wird wohl die Reaktion am Halogen beginnen und erst dann ein Kohlenmonoxid verdrängt werden, wobei der zweite Schritt noch durch den Chelateffekt begünstigt wird. Vielleicht darf diese Reaktionsfolge noch auf weitere mehrzählige Liganden ausgedehnt werden, nämlich die Aromaten, die ja auch mehrere Koordinationsstellen besetzen können. So gelang es z.B.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  in Kationen vom Typ  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe-Aromat}]^+$  (Ref. 16, 17) und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) in  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M-AromatCO}]^+$ -Kationen<sup>15, 18</sup> überzuführen. Das Erfordernis von  $\text{AlCl}_3$  in diesen Fällen weist ebenfalls auf einen Reaktionsbeginn am Halogen hin.

Die Verdrängung von zwei CO-Gruppen wird man der besonders starken Symmetrisierungstendenz des Aromaten zuschreiben dürfen. In ähnlicher Weise gelang es jüngst durch Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$  mit Pyrrolylkalium ohne Zusatz von Aluminiumchlorid ein Cyclopentadienyleisenpyrrolyl zu erhalten<sup>19</sup>. Eigene Versuche, die ausgehend von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$  mit fl.  $\text{NH}_3$  zum  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NH}_3]^+$ -Kation führten, machen es wahrscheinlich, dass auch hier die starke Base Pyrrolyl am Halogen angreift. Bei abgeschwächter Reaktivität sind ebenfalls Halogenidacceptoren nötig, wie die Tatsache beweist, dass  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$  mit Pyrrolylkalium glatt zu Pyrrolylmangan-tricarbonyl reagiert, während zur Reaktion mit *N*-Methylpyrrol  $\text{AlCl}_3$  erforderlich ist<sup>19</sup>.

Auf einem ähnlichen, mehrstufigen Reaktionsweg vollzieht sich wohl auch die Bildung der Verbindungen vom Typ  $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_n\text{CN}$  und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_{n-1}(\text{CN})_2]^{\pm}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mo}, \text{W}$ ), die aus  $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_n\text{X}$  bei der Umsetzung mit Cyanidionen entstehen<sup>20</sup>.

#### IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Alle in der vorliegenden Arbeit angegebenen IR-Spektren sind in Nujol/Hostaflon aufgenommen.

##### (1) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NH}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$

Im äusserst bandenreichen IR-Spektrum können Frequenzen bei 3115 sh, 1429 s, 1116 w, 1001 w und 850 s  $\text{cm}^{-1}$  dem  $\pi$ -gebundenen, symmetrischen Cyclopentadienylring zugeordnet werden. Die CO-Banden liegen bei 2075 ss und 2028 ss  $\text{cm}^{-1}$ , während NH-Valenzfrequenzen bei 3345 m, 3279 s und 3205 w  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden.

##### (2) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_4]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$

Von den zahlreichen Absorptionen des IR-Spektrums können Banden bei 3115 s, 1429 s, 1116 w, 998 w und 850 s  $\text{cm}^{-1}$  wiederum dem  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden zugeordnet werden. Bei 3345 w, 3247 m, 3215 m und 3145 s  $\text{cm}^{-1}$  treten  $\nu_{\text{NH}}$ -Frequenzen des Hydrazins, bei 2075 s und 2020 s  $\text{cm}^{-1}$  die Banden der CO-Valenzschwingungen auf. Letztere sind damit, wie auch die des entsprechenden  $\text{NH}_3$ -Komplexes, gemäss dem Kationcharakter, gegenüber dem neutralen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  (2062 und 2004  $\text{cm}^{-1}$ ) etwas nach höheren Wellenzahlen verschoben; jedoch liegen sie noch wesentlich unter denen des  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$ -Kations (2132 und 2075  $\text{cm}^{-1}$ ). Dies führt auch hier wiederum zur Annahme einer positiven Ladung am Stickstoff, wie es bereits früher bei analogen Komplexkationen wahrscheinlich gemacht werden konnte<sup>2, 21</sup>.

(3)  $C_5H_5W(CO)_2P(C_6H_5)_3Cl$

Dem  $C_5H_5$ -Ring können im bandenreichen IR-Spektrum Absorptionen bei 3106 s, 2924 w, 1421 sh, 1109 vw, 1008 sh, 838 s und 827 s  $cm^{-1}$  zugeordnet werden. Die CO-Banden treten bei 1938 ss und 1838 ss  $cm^{-1}$  auf. Das Triphenylphosphin ist neben zahlreichen anderen Banden besonders durch typische, schwache aromatische  $\nu_{CH}$ -Frequenzen bei 3040 w und 2857 sh  $cm^{-1}$  gekennzeichnet.

(4)  $[C_5H_5Fe(CO)_2P(C_2H_5)_3]PF_6$

Im IR-Spektrum können Banden bei 3125 s, 1421 s, 1115 w, 1004 w und 846 s  $cm^{-1}$  dem  $\pi$ -gebundenen, symmetrischen Cyclopentadienylliganden, solche bei 2053 s und 2004 vs  $cm^{-1}$  den Carbonylgruppen zugeordnet werden. Das Triäthylphosphin ist durch typische, intensive, aliphatische  $\nu_{CH}$ -Frequenzen bei 2976 s, 2941 ssh und 2890 sh  $cm^{-1}$  charakterisiert.

Es erscheint überraschend, dass die CO-Banden des phosphin-substituierten Kations unter denen der Komplexe mit N-Donatoren ohne Rückbindung zu finden sind, obgleich bei Neutralkomplexen im allgemeinen die umgekehrte Reihenfolge beobachtet worden ist<sup>22-24</sup>. Dies könnte jedoch vielleicht auch mit einer partiellen Lokalisierung positiver Ladung auf dem Liganden gedeutet werden. Als weiteres Beispiel sei der entsprechende Komplex des Trisdimethylaminophosphins angeführt. Hier, im  $\{C_5H_5Fe(CO)_2P[N(CH_3)_2]_3\}$  (Ref. 10), liegen die CO-Valenzfrequenzen bei 2037, 2030, 1991 und 1987  $cm^{-1}$ . Die besonders grosse Donorstärke dieses Phosphins kann möglicherweise durch eine Mitwirkung des nichtbindenden Elektronenpaares am Stickstoff im Sinne von  $\overset{\ominus}{M}-P=\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$  hervorgerufen werden.

(5)  $C_5H_5W(CO)_2P(C_2H_5)_3Cl$  und  $\{C_5H_5W(CO)_2[P(C_2H_5)_3]_2\}PF_6$

Die IR-Spektren der beiden Verbindungen ähneln einander sehr. Die auffallendsten Unterschiede sind die Banden des  $PF_6^-$ -Anions bei 874 s und 834 ss  $cm^{-1}$  im Salz und eine intensive, breite Absorption bei 272  $cm^{-1}$  im Neutralkomplex, die vielleicht einer W-Cl-Valenzschwingung zugeordnet werden kann, da auch im  $C_5H_5W(CO)_2Cl$  eine ähnliche Bande bei 289  $cm^{-1}$  auftritt.  $C_5H_5W(CO)_2P(C_2H_5)_3Cl$  (bzw.  $\{C_5H_5W(CO)_2[P(C_2H_5)_3]_2\}PF_6$ ) zeigt Banden des Cyclopentadienylringes bei 3106 s (3106 s), 1418 s (1416 s), 1104 w (1114 vw), 1007 m (1001 vw), 842 s (843 ss) und 827 s (—)  $cm^{-1}$ , während die CO-Frequenzen bei 1942 ss (1942 s) und 1838 ss (1852 ss)  $cm^{-1}$  auftreten. Im Salz liegen letztere für einen Kationkomplex erstaunlich tief, was wohl auf die starke Donorwirkung zweier Triäthylphosphinliganden zurückgeführt werden muss. Bei 2967 s (2976 s), 2933 s (2941 s) und 2882 sh (2890 sh)  $cm^{-1}$  liegen wieder CH-Valenzfrequenzen des Phosphins.

PMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Alle in dieser Arbeit beschriebenen  $^1H$ -NMR-Spektren wurden auf einem Analytical-NMR-Spektrometer A-60 der Firma Varian aufgenommen; die Arbeitsfrequenz betrug 60 MHz. Die angegebenen Verschiebungen sind in Hertz gegen Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard nach niedrigeren Feldern gemessen.

(1) PMR-Spektren der  $NH_3^-$ - und  $N_2H_4^-$ -Komplexe

In Tabelle 1 sind die  $^1H$ -NMR-Spektren der Reaktionsprodukte von  $C_5H_5Fe$ -

(CO)<sub>2</sub>Cl mit Ammoniak und Hydrazin zusammen mit den entsprechenden, bereits früher beschriebenen<sup>2</sup> Molybdän- und Wolframverbindungen wiedergegeben.

TABELLE I  
PMR-SPEKTREN DER NH<sub>3</sub>- UND N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-KOMPLEXE

Verbindung	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -Ring	Ligand	Lösung <sup>a</sup>
[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> W(CO) <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ][B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	346 5	: 3	94 N. ges.
[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Mo(CO) <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ][B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	342 5	: 3	71 N. ges.
[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ][B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	312 5	: 3	46 N. 5%ig
[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> W(CO) <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ][B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	354 5	: 4	<u>209 197</u> N. ges. 131 92 M. ges. 1 : 1
[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Mo(CO) <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ][B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	355 5	: 4	<u>203 194</u> N. ges. 128 80 M. ges. 1 : 1
[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ][B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	315 5	: 4	<u>201 187</u> N. 5%ig 104 42 M. ges. 1 : 1

<sup>a</sup> N = Nitrobenzol, M = Methylenchlorid.

Bei der Betrachtung von Tabelle I sieht man, dass die NH-Signale jeweils in der Reihenfolge W, Mo, Fe eine Verschiebung nach höheren Feldern erleiden. Beim Ammoniak ist dieser Effekt stärker ausgeprägt als beim Hydrazin. Da die Atomradien der Metalle in gleicher Richtung abnehmen, darf man wohl an die Möglichkeit denken, dass bei abnehmendem Atomradius eine grössere Annäherung des Liganden ans Metall erfolgt und damit eine stärkere Abschirmung der Protonen des Liganden durch die Elektronen des Metalls wirksam wird. Beim Ammoniak mag diese Erscheinung wegen seiner geringeren Grösse eher ins Gewicht fallen. Die Signale von freiem Ammoniak bzw. Hydrazin liegen in Nitrobenzollösung bei 61 bzw. 209 Hz. Die Resonanzsignale des NH<sub>3</sub> zeigen also im Komplex starke Verschiebungen nach beiden Richtungen, während die des N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> kaum verändert werden. Bei der Komplexbildung sollte eigentlich durch Beanspruchung des nichtbindenden Elektronenpaares die Abschirmung der NH-Protonen verringert werden und damit eine Verschiebung nach niedrigeren Feldern auftreten, wie sie ja teilweise beobachtet wird. Zugleich übt jedoch die Nähe des Zentralmetalles sicher, wie bereits erwähnt, einen entgegengesetzten Einfluss aus, so dass die Lage der Signale durch das Widerspiel zweier Effekte, je nach ihrem Gewicht, bestimmt wird.

Diese Überlegungen sind jedoch mit Vorbehalt zu betrachten, da die Untersuchung der Hydrazinkomplexe in verschiedenen Lösungsmitteln recht unterschiedliche Verschiebungen erkennen lässt. Die Signale des Hydrazins sind in Nitrobenzol gegenüber den Lösungen in Methylenchlorid stark nach niedrigeren Feldern verschoben, wobei sich auch der Abstand der beiden Absorptionen beträchtlich verändert. Eine derartige Lösungsmittelabhängigkeit kann auf das Vorliegen von Wasserstoffbrücken zurückgeführt werden<sup>25</sup>. Die Sauerstoffatome des Nitrobenzols sind sicherlich zur Wasserstoffbrückenbildung gut geeignet, während Methylenchlorid hierzu weniger befähigt ist. Wie der unterschiedliche Abstand der beiden NH-Signale des N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in verschiedenen Lösungsmitteln lehrt, ist die Tendenz zur Wasserstoffbrücke auch von der Komplexbildung abhängig, so dass die chemischen Verschiebungen des freien und des gebundenen Liganden nicht direkt miteinander verglichen werden dürfen.

Die Fähigkeit des komplexgebundenen Hydrazins zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken, die sicher auch das Ammoniak besitzt, würde die Beobachtung erklären, dass die kationischen Komplexe vom Typ  $[C_5H_5M(CO)_nNH_2R]^+$  (R = NH<sub>2</sub>, H; M = W, Mo, Fe) nicht als Hexafluorophosphate, sondern nur als Tetraphenylborate und Reineckeate gefällt werden können, während die übrigen bekannten Kationen vom Typ  $[C_5H_5M(CO)_3L]^+$  (M = W, Mo; L = CO (Ref. 4), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Ref. 3) und  $[C_5H_5Fe(CO)_2L]^+$  (L = CO (Ref. 3, 4), Olefin<sup>3, 26</sup>, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (Ref. 5) sich durchwegs als Hexafluorophosphate oder sogar Tetrafluoroborat<sup>5</sup> isolieren liessen. Die Wasserstoffbrücken des Liganden mit dem Lösungsmittel Wasser scheinen die Löslichkeit der Komplexe so stark zu erhöhen, dass Hexafluorophosphatanionen nicht mehr zur Fällung ausreichen.

(2) PMR-Spektren der Phosphinkomplexe

TABELLE 2

PMR-SPEKTREN DER PHOSPHINKOMPLEXE

Verbindung	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> -Ring	Ligand	Lösung <sup>a</sup>
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> W(CO) <sub>2</sub> P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Cl	342 5	450 6 : 9	444 A, ges.
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> W(CO) <sub>2</sub> P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Cl	340 5	115 6 : 9	63 N, 5%ig
{C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> W(CO) <sub>2</sub> [P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> }PF <sub>6</sub>	338 5	122 12 : 18	66 N, 5%ig
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub>	329 5	119 6 : 9	67 N, 5%ig

<sup>a</sup> A = Aceton, N = Nitrobenzol.

Durch Spin-Spin-Kopplung der Protonen untereinander, wie auch mit dem <sup>31</sup>P, der ebenfalls den Kernspin 1/2 besitzt, treten die Signale des Triäthylphosphins als komplizierte Multipletts auf. Das Triphenylphosphin zeigt hingegen nur zwei wenig getrennte Banden, die den *meta*- bzw. den *ortho*- und *para*-Protonen der Phenylreste zuzuordnen sind. Das C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Signal des  $[C_5H_5Fe(CO)_2P(C_2H_5)_3]PF_6$  wird als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 1.6 Hz beobachtet, da hier offensichtlich die Kopplung der Ringprotonen mit dem Phosphor über das Zentralmetall hinweg-

reicht. Die gleiche Erscheinung wurde auch vom entsprechenden  $C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_3$ , ebenfalls mit einer Kopplungskonstante in der Grössenordnung von 2 Hz, berichtet<sup>22</sup>. Bei den Wolframkomplexen konnte etwas Derartiges nicht gefunden werden; wahrscheinlich verhindert der grosse Atomradius des Wolframs die Kopplung. Beim  $\{C_5H_5W(CO)_2[P(C_6H_5)_3]_2\}^+$ -Kation wäre ein Triplett wie im Falle des  $C_5H_5MnCO[P(C_6H_5)_3]_2$  (Ref. 22) zu erwarten gewesen.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

##### (1) Darstellung von $[C_5H_5Fe(CO)_2NH_2][B(C_6H_5)_4]$

Auf 210 mg (1 mMol)  $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$  werden ca. 50 ml flüssiges Ammoniak unter Rühren aufkondensiert. Die entstehende rote Lösung wird über Nacht im Kühlbad belassen. Nach Abdampfen des Ammoniaks bleibt ein gelber Festkörper zurück, aus dessen wässriger Lösung das Komplexkation als Teträphenylborat gefällt wird. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen mit Methylchlorid bei Raumtemperatur extrahiert, wobei mitgefälltes Ammonium-teträphenylborat ungelöst zurückbleibt. Aus der Lösung wird das Komplexsalz mit Pentan wieder ausgefällt. Nach Wiederholung dieser Operation erhält man es in Form winziger, gelber Nadelchen in einer Ausbeute von ca. 40%, bezogen auf  $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$ . (Gef.: C, 73.04; H, 6.05; Fe, 11.04; N, 2.68.  $C_{31}H_{23}BFeNO_2$  ber.: C, 72.55; H, 5.50; Fe, 10.88; N, 2.73%.)

##### (2) Darstellung von $[C_5H_5Fe(CO)_2N_2H_4][B(C_6H_5)_4]$

$C_5H_5Fe(CO)_2Cl$  (420 mg, 2 mMol) wird in ca. 30 ml Benzol gelöst. Unter Rühren tropft man bei ca. 7° 0.36 ml (12 mMol) 96%iges Hydrazin zu. Nach 30 min wird die überstehende Lösung vom abgeschiedenen, öligen, an der Wand des Reaktionsgefässes haftenden Reaktionsprodukt abdekantiert und restliches Lösungsmittel mit der Wasserstrahlpumpe entfernt. Der Rückstand wird dann unter Eiskühlung mit Wasser aufgenommen, wobei teilweise Zersetzung eintritt, und in eine konzentrierte Lösung von Natrium-teträphenylborat filtriert. Der erhaltene Niederschlag wird, wie in Versuch 1, mit Methylchlorid extrahiert, jedoch mit Äther gefällt. Man erhält das Komplexsalz als feinkristallines, gelbes Pulver in ca. 40% Ausbeute, bezogen auf  $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$ . (Gef.: C, 70.61; H, 5.70; Fe, 10.28; N, 5.50.  $C_{31}H_{29}BFeN_2O_2$  ber.: C, 70.48; H, 5.53; Fe, 10.57; N, 5.30%.)

##### (3) Darstellung von $C_5H_5W(CO)_2P(C_6H_5)_3Cl$

$C_5H_5W(CO)_2Cl$  (370 mg, 1 mMol) wird mit 1040 mg (4 mMol)  $P(C_6H_5)_3$  in 50 ml Benzol 24 Stdn. unter Rühren auf 80° erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand auf einer G3-Fritte solange mit konz. Salzsäure gewaschen, bis sich das Filtrat beim Verdünnen nicht mehr trübt, und dann mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen wird der Rückstand in eine Extraktionsfritte übergeführt und mit Äther extrahiert. Die erhaltenen, rotorangen Kristalle werden abgesaugt, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 75%, bezogen auf  $C_5H_5W(CO)_2Cl$ . (Gef.: C, 49.71; H, 3.19; Cl, 6.2; O, 5.0; P, 4.7; W, 31.5.  $C_{25}H_{20}ClO_2PW$  ber.: C, 49.82; H, 3.35; Cl, 5.88; O, 5.30; P, 5.14; W, 30.51%.)

##### (4) Darstellung von $[C_5H_5Fe(CO)_2P(C_2H_5)_3]PF_6$

Zu einer Lösung von 100 mg (0.5 mMol)  $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$  in ca. 10 ml Benzol

oder THF werden bei Raumtemperatur 0.5 ml (3 mMol)  $P(C_2H_5)_3$  zugegeben. Augenblicklich scheidet sich ein gelbgrüner, voluminöser Niederschlag ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen und das gebildete Kation mit  $NH_4PF_6$  gefällt. Nach zweimaligem Umfällen aus Aceton mit Äther erhält man das Salz als schwach gelblich gefärbtes Pulver in einer Ausbeute von ca. 50 %, bezogen auf  $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$ . (Gef.: C, 35.59; H, 5.13; Fe, 12.87.  $C_{13}H_{20}F_6FeO_2P$  ber.: C, 35.48; H, 4.58; Fe, 12.69 %.)

(5) Darstellung von  $\{C_5H_5W(CO)_2[P(C_2H_5)_3]_2\}PF_6$

Eine Lösung von 740 mg (2 mMol)  $C_5H_5W(CO)_3Cl$  in ca. 40 ml Benzol wird mit 2 ml (12 mMol)  $P(C_2H_5)_3$  über Nacht auf  $80^\circ$  erhitzt. Am anderen Morgen wird die entstandene Suspension zur Trockne gebracht und aus der wässrigen Lösung des Rückstandes das Kation mit  $NH_4PF_6$  gefällt. Durch Umfällen aus Aceton mit Äther gewinnt man das Produkt in Form hellgelber Kristalle. Die Ausbeute beträgt ca. 20 %, bezogen auf  $C_5H_5W(CO)_3Cl$ . (Gef.: C, 33.53; H, 5.46; F, 16.9; P, 13.9; W, 27.4.  $C_{19}H_{35}F_6O_2P_3W$  ber.: C, 33.25; H, 5.14; F, 16.61; P, 13.54; W, 26.79 %.)

(6) Darstellung von  $C_5H_5W(CO)_2P(C_2H_5)_3Cl$

$C_5H_5W(CO)_3Cl$  (370 mg, 1 mMol) wird mit 0.3 ml (2 mMol)  $P(C_2H_5)_3$  in 50 ml Benzol 20 Stdn. auf  $80^\circ$  unter Rühren erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Äther aufgenommen und von unlöslichem  $\{C_5H_5W(CO)_2[P(C_2H_5)_3]_2\}Cl$  abfiltriert. Der nach Abziehen des Äthers verbleibende ölige Rückstand wird mit Pentan gewaschen und anschließend zweimal der Sublimation im Hochvakuum bei  $100^\circ$  unterworfen. Das am oberen Rande des Kondensates haftende Öl wird dabei jedesmal mit einem Wattebausch entfernt. Schliesslich wird das Produkt in eine Extraktionsfritte übergeführt und mit Pentan extrahiert. Die tief orange gefärbten Kristalle werden abgesaugt, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 70 %, bezogen auf  $C_5H_5W(CO)_3Cl$ . (Gef.: C, 33.86; H, 4.60; Cl, 7.9; O, 6.9; W, 40.5.  $C_{13}H_{20}ClO_2PW$  ber.: C, 34.05; H, 4.40; Cl, 7.73; O, 6.98; W, 40.10 %.)

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen am Rhein, für die Förderung dieser Untersuchungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von  $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$  mit fl. Ammoniak bzw. 96 %igem Hydrazin in Benzol konnten den schon beschriebenen  $[C_5H_5M(CO)_3L]^-$ -Kationen ( $M \approx Mo, W; L = NH_3, N_2H_4$ ) entsprechende Kationen vom Typ  $[C_5H_5Fe(CO)_2L]^+$  erhalten und als Tetraphenylborate isoliert werden. Die Reaktion mit Triäthylphosphin lieferte ein  $[C_5H_5Fe(CO)_2P(C_2H_5)_3]^+$ -Kation, das als Hexafluorophosphat gefällt werden konnte.

Bei der Umsetzung von  $C_5H_5W(CO)_3Cl$  mit Triphenylphosphin entstand durch CO-Substitution  $C_5H_5W(CO)_2P(C_2H_5)_3Cl$ , während mit Triäthylphosphin nebenein-

ander ein entsprechendes  $C_5H_5W(CO)_2P(C_2H_5)_3Cl$  und ein  $\{C_5H_5W(CO)_2[P(C_2H_5)_3]_2\}^+$ -Kation, das als Hexafluorophosphat fällbar war, gebildet wurden.

Die neuen Verbindungen wurden IR- und PMR-spektroskopisch charakterisiert.

#### SUMMARY

The reaction of  $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$  with (a) liquid ammonia and (b) 96% hydrazine in benzene yielded cations of the type  $[C_5H_5Fe(CO)_2L]^+$  ( $L = NH_3, N_2H_4$ ), which correspond to the already described  $[C_5H_5M(CO)_2L]^+$  cations ( $M = Mo, W$ ). The new cations were isolated as tetraphenylborates. With triethylphosphine a  $[C_5H_5Fe(CO)_2P(C_2H_5)_3]^+$  cation was obtained and precipitated as hexafluorophosphate.

The reaction of  $C_5H_5W(CO)_3Cl$  with triphenylphosphine led to  $C_5H_5W(CO)_2P(C_6H_5)_3Cl$  by substitution of a CO group, whereas with triethylphosphine two products were obtained: a corresponding  $C_5H_5W(CO)_2P(C_2H_5)_3Cl$  and a  $\{C_5H_5W(CO)_2[P(C_2H_5)_3]_2\}^+$  cation, which was isolated as hexafluorophosphate.

The new compounds have been characterized by their IR and PMR spectra.

#### LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND E. MOSER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Erscheinen.
- 2 E. O. FISCHER UND E. MOSER, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 230.
- 3 E. O. FISCHER UND K. FICHTEL, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1200.
- 4 E. O. FISCHER, K. FICHTEL UND K. ÖFELE, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 249.
- 5 A. DAVISON, M. L. H. GREEN UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3172.
- 6 H. FRANZEN UND O. V. MAYER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 60 (1908) 247.
- 7 L. SACCONI UND A. SABATINI, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 1389.
- 8 A. FERRARI, A. BRAIBANTI UND G. BIGLIARDI, *Acta Cryst.*, 16 (1963) 498.
- 9 W. K. SCHROPP, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24 (1962) 1690.
- 10 R. B. KING, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 936.
- 11 K. K. JOSHI, P. L. PAUSON UND W. H. STUBBS, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 51.
- 12 R. J. ANGELICI UND F. BASOLO, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2495.
- 13 J. CHATT UND F. A. HART, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1378.
- 14 W. HIEBER UND L. SCHUSTER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 287 (1956) 214.
- 15 F. J. KOHL, Dissertation, Universität München 1964.
- 16 M. L. H. GREEN, L. PRATT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1960) 989.
- 17 T. H. COFFIELD, V. SANDEL UND R. D. CLOSSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5826.
- 18 E. O. FISCHER UND F. J. KOHL, *Z. Naturforsch.*, 15b (1963) 504.
- 19 K. K. JOSHI, P. L. PAUSON, A. R. QUAZI UND W. H. STUBBS, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 471.
- 20 C. E. COFFEY, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 179.
- 21 E. O. FISCHER UND E. MOSER, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 16.
- 22 E. O. FISCHER UND M. HERBERHOLD, in *Essays in Coordination Chemistry*, Exper. Suppl. IX, Birkhäuser, Basel, 1964, S. 259.
- 23 F. A. COTTON, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702.
- 24 E. W. ABEL, M. A. BENETT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1959) 2323.
- 25 G. C. PIMENTEL UND A. L. MCCLELLAN, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco and London, 1960, S. 147.
- 26 E. O. FISCHER UND K. FICHTEL, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2063.