

Preliminary communication

Eisencarbonylkomplexe von 1-Pyrazolinen

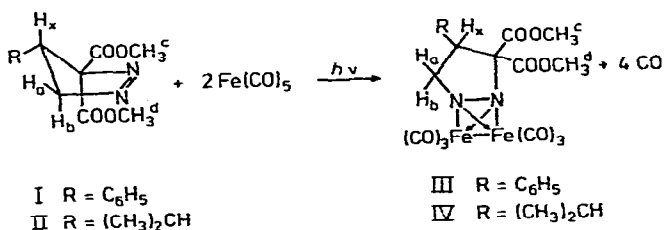
HORST KISCH

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)

(Eingegangen den 29. April 1971)

Die Untersuchung des Mechanismus der Reaktion von polaren Olefinen mit Diazoalkanen führte neben dem kinetischen Nachweis der intermediären 1-Pyrazoline auch zur Isolierung dieser thermisch labilen Zwischenstufen^{1,2}. Durch Komplexierung an einem Übergangsmetall sollte es möglich sein, diese instabilen Pyrazoline in Derivate zu verwandeln, die bei Zimmertemperatur stabil sind.

Belichtet man 0.003 mol Eisenpentacarbonyl in Gegenwart von 0.001 mol I oder II in absolutem Äther, so beginnt nach wenigen Minuten eine heftige Gasentwicklung und die Farbe der Lösung wird dunkelrot. Nach zwanzig Stunden waren 870 ml Gas entwickelt worden. Aufarbeitung der Reaktionsprodukte durch Säulenchromatographie^{★★} unter Argon, führt zu den in festem Zustand rotbraunen und luftbeständigen Komplexen III bzw. IV (60% Ausbeute). Beim Chromatographieren beobachtet man die Auftrennung in eine orange und eine rote Zone. Letztere wandert langsamer, zersetzt sich auf der Säule und konnte noch nicht isoliert werden. Gegenwärtig wird geprüft, ob es sich dabei um Vorstufen von III bzw. IV handelt. Die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen I bis IV sind in Tabelle 1 zusammengefasst.



Die Massenspektren von III und IV enthalten kein Molekülion, sondern beginnen mit dem Fragment $(\text{M}-\text{CO})^+$ und zeigen die sukzessive Abspaltung von CO. Der oxydative Abbau mit Cerium(IV)-ammoniumnitrat, in Aceton/Alkohol 1/1, liefert sechs Mol CO pro ein Mol eingesetztem Komplex und beweist das Vorliegen von sechs CO-Gruppen. In den $^1\text{H-NMR}$ -

★Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W.

★★Aluminiumoxid neutral, Elutionsmittel: n-Hexan/Benzol 1/1.

TABELLE I

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DER VERBINDUNGEN I BIS IV

Verbindung	Fp. (°C)	¹ H-NMR (ppm) ^a	UV (cm ⁻¹), ^b	IR (cm ⁻¹), ^b
I C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₄	68–70	H _d , 2,92(1); H _c , 3,4(1); H _x , 4,0(3); H _a , ^b 4,65(2); J _{ax} + J _{bx} = 14	30400 (ε 185)	ν(C=O): 1745 s, 1775 m
III ^c (C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₄)Fe ₂ (CO) ₆	128–130	H _d , 2,67(1); H _c , 3,32(1); H _x , 4,9(4); H _b , 3,26(4); H _b , 3,03(4); J _{ab} = 12; J _{ax} = 12,1; J _{bx} = 6,9	29000 (log ε 3.54) 34000 (log ε 4.38)	ν(C≡O): 2074 m, 2033 s 1993 s, 1985 (sh) w, 1971 m ν(C=O): 1748 s, 1765 m
II C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₄	36–38	H _d , 3,41(1); H _c , 3,59(1); H _x , 2,5(4); H _a , 4,58(4); H _b , 4,06(4)	30500 (ε 210)	ν(C=O): 1743 s, 1756 s
IV ^c (C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₄)Fe ₂ (CO) ₆	82–84	H _d , 3,18(1); H _c , 3,45(1); H _a , ^b , _x , 2,7–3,7(N)	29000 (log ε 3.46) 33700 (log ε 4.32)	ν(C≡O): 2073 m, 2031 s, 1992 s, 1983 m, 1971 m ν(C=O): 1742 s, 1757 m.

^a Gemessen in Benzol-d₆; TMS als interner Standard; I, II bei 60 MHz; III, IV bei 100 MHz; Kopplungskonstanten in Hz; (N) bedeutet Aufspaltung höherer Ordnung. ^b in n-Hexan. ^c Vapor. Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergibt 540 bzw. 507 für III (542) bzw. IV (508).

Spektren werden beim Übergang vom freien zum gebundenen Liganden die Resonanzfrequenzen der Protonen a und b um 1 bis 1.6 ppm zu höherem Feld verschoben. Die Protonen x erleiden beim selben Übergang eine Verschiebung zu niederem Feld. Auf Grund von Lage und Muster der CO-Valenzschwingungen wurde für III bzw. IV eine Struktur des Typs $L_2Fe_2(CO)_6$ aufgestellt^{3,4}, welche bei den analogen Komplexen des Azomethans und des Benzo[c]cinnolins durch Röntgenstrukturanalyse gesichert ist⁵. Die gerade bekannt-gewordenen Werte der Valenzschwingungen für den $Fe_2(CO)_6$ -Komplex des 2,3-Diazanorbornens stehen mit den IR-Frequenzen von III und IV in gutem Einklang^{6,7}.

Im Hinblick auf eine Stabilisierung der eingangs erwähnten Zwischenstufen durch Komplexierung bei tiefer Temperatur und eine mögliche Darstellung von Übergangsmetallkomplexen des molekularen Stickstoffs, sind weitere Untersuchungen über Koordinationsverbindungen von 1-Pyrazolinen im Gange.

Für Diskussionen und freundliche Durchsicht des Manuskriptes danke ich Herrn Prof. Dr. O.E. Polansky und Herrn Dr. E. Koerner von Gustorf.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. Kisch, O.E. Polansky und P. Schuster, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 805.
- 2 H. Kisch, F. Mark und O.E. Polansky, *Monatsh. Chem.*, (1971) im Druck.
- 3 R.E. Dessy und L. Wiczorek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4962.
- 4 H.D. Kaesz, R.B. King, T.A. Manuel, L.D. Nichols und F.G. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4749.
- 5 R.J. Doedens, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 432.
- 6 R.P. Bennet, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2185.
- 7 M. Herberhold und W. Golla, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) C27.

J. Organometal. Chem., 30 (1971) C25-C27