

## PRELIMINARY NOTES

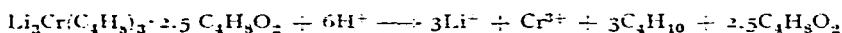
## Komplexe Alkylchromverbindungen

Die Untersuchungen zur Darstellung von  $\sigma$ -Alkylchromverbindungen durch Reaktion von Chromhalogeniden mit Alkyl-lithium- oder Alkylgrignardverbindungen<sup>1-5</sup> sind auf bifunktionelle Dilithiumalkylenverbindungen erweitert worden.

Eine aus 1,4-Dibrombutan und Lithiumschneuzeln in absol. Äther hergestellte Lösung von 1,4-Dilithiumbutan<sup>6</sup> gibt mit Chrom(III)chlorid bei  $-18^\circ$  unter anaeroben Bedingungen eine orangefarbene Lösung. Nachdem Lithiumchlorid und überschüssiges Dilithiumalkylen als schwer lösliche Dioxanate ausgefällt worden sind, kristallisiert das orangegelbe, äusserst oxydations- und hydrolyseempfindliche  $\text{Li}_2\text{Cr}(\text{C}_4\text{H}_8)_3 \cdot 2.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  aus. (Gef.: C, 55.5; H, 9.4; Cr, 11.7; Li, 4.5.  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{CrLi}_3\text{O}_5$  ber.: C, 57.2; H, 9.54; Cr, 11.29; Li, 4.54 %.)

Die Substanz lässt sich aus Äther umkristallisieren. Trocken erhitzt, zersetzt sie sich ab  $90^\circ$  ohne zu schmelzen unter Dunkelfärbung. Die magnetische Messung nach der Zylindermethode ergibt bei  $18.4^\circ$  eine Grammsuszeptibilität von  $\chi_g = 13.86 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ , der ein effektives Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 3.9 \text{ B.M.}$  entspricht.

Bei der Hydrolyse mit 0.1 N Schwefelsäure nach



werden *n*-Butan und Dioxan gebildet, die gaschromatographisch quantitativ bestimmt worden sind.

Aus dem Reaktionsgemisch von 1,5-Dilithiumpentan<sup>6</sup> und Chrom(III)chlorid in absol. Äther unter anaeroben Bedingungen konnte bisher das  $\text{Li}_2\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_{10})_2 \cdot \text{LiBr} \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  isoliert werden. (Gef.: C, 50.3; H, 9.8; Br, 15.5; Cr, 10.6; Li, 3.9.  $\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{BrCrLi}_3\text{O}_3$  ber.: C, 51.23; H, 9.70; Br, 15.51; Cr, 10.10; Li, 4.04 %.)

Die gelbe, feinkristalline, pyrophore Substanz färbt sich ab  $70^\circ$  langsam schwarz und zersetzt sich ohne zu schmelzen. Sie löst sich schwer in Diäthyläther und gibt mit Dioxan ein ätherunlösliches gelbes Addukt. Die Hydrolyse nach



wird durch die Ergebnisse der acidimetrischen und jodometrischen Titrations und die quantitative gaschromatographische Bestimmung des *n*-Pentans und Diäthyläthers bestätigt.

Die Verbindung ist diamagnetisch, denn die nach der Zylindermethode bestimmte Grammsuszeptibilität beträgt bei  $19^\circ$   $\chi_g = -0.55 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ . Es wird, wie bei den bisher dargestellten Alkylchrom(II)-Verbindungen  $[\text{Li}_2\text{Cr}(\text{CH}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2]_2^{2,3}$  und  $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cr}]_2^4$ , eine Metall-Metall-Bindung angenommen. Eine Molekulargewichtsbestimmung mit befriedigenden Ergebnissen ist noch nicht gelungen. Die Untersuchungen zur Darstellung von Alkylchromverbindungen werden fortgesetzt.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Fr. HEIN danken wir herzlichst für das fördernde Interesse, Herrn Dr. W. Seidel, Institut für anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, für die Ausführung der magnetischen Messung.

Forschungsstelle für Komplexchemie  
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Jena (D.D.R.)

E. KURRAS  
J. OTTO

- 1 E. KURRAS, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 5 (1963) 378.
- 2 E. KURRAS UND J. OTTO, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 5 (1963) 705.
- 3 E. KURRAS UND J. OTTO, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 6 (1964) 267.
- 4 E. KURRAS UND P. KLIMSCH, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 6 (1964) 735.
- 5 E. KURRAS UND P. KLIMSCH, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 6 (1964) 736.
- 6 R. WEST UND E. G. ROCHOW, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 1739.

Eingegangen den 19. Februar 1965

*J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 479-480

### (2,2'-Bi- $\pi$ -allylene)(hexacarbonyl)diiron. A novel example of valence tautomerism

During the course of our study on the interaction of cumulene systems with organometallic  $\pi$ -complexes, we obtained a compound of the composition  $[(C_3H_4)Fe(CO)_3]_2$ , from the reaction of allene with triiron dodecacarbonyl<sup>1</sup>. The structure of this compound was examined by use of the infrared and NMR spectra as well as the degradation with bromine. The bromine degradation at room temperature gave 2,3-bis(bromomethyl)-1,4-dibromo-2-butene<sup>2</sup> showing the compound has the  $\begin{matrix} C & & C \\ \diagdown & & / \\ & C=C & \\ / & & \diagdown \\ C & & C \end{matrix}$  unit. The infrared spectrum had strong maxima at 2068, 2030, 2003, and 1990  $cm^{-1}$  which indicates the presence of terminal metal carbonyl groups. It is likely that the compound has a 2,2'-bi- $\pi$ -allylene structure with two iron tricarbonyl groups. Similar bi- $\pi$ -allylene type compounds were recently described by Emerson *et al.*<sup>3</sup>. If one assumes the 2,2'-bi- $\pi$ -allylene structure for the compound, the NMR spectrum would have two singlets corresponding to the *syn* and *anti* protons with separation of *ca.* 1 ppm.

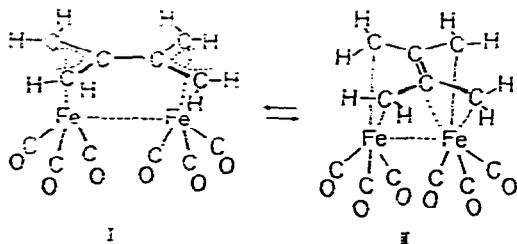


Fig. 1. Valence tautomerism of  $(C_3H_4)_2Fe_2(CO)_6$ .

The actual NMR spectrum in carbon tetrachloride at 35° had two peaks separated only 0.07 ppm and centered at  $\delta_{34} \tau$ . The separation became smaller when the temperature was lowered and finally the two peaks condensed into a sharp singlet at