

## PRELIMINARY COMMUNICATION

### ÜBER AROMATENKOMPLEXE VON METALLEN

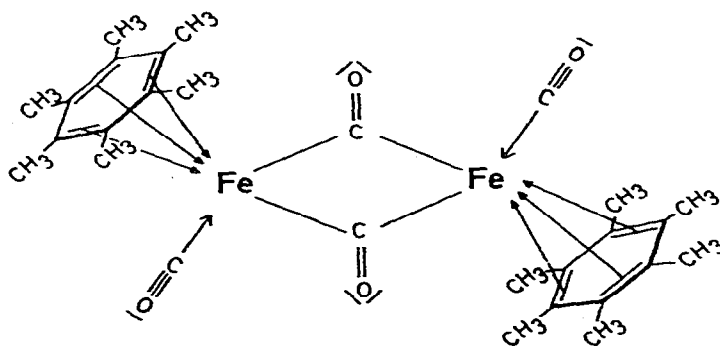
#### CIX. DIMERES HEXAMETHYLBENZOL-EISEN(0)-DICARBONYL

E.O. FISCHER, W. BERNGRUBER und C.G. KREITER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 2. August 1968)

Wie vor kurzem mitgeteilt, entsteht bei der thermischen Umsetzung von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  mit Hexamethyl-Dewar-Benzol 2,3,4,5-Tetramethyl-6,7-dimethylcycloheptadien(2,4)-on(1)-dieisen(0)-hexacarbonyl<sup>1</sup>. Die Bestrahlung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit Hexamethyl-Dewar-Benzol erschien uns für die Darstellung eines Hexamethyl-Dewar-Benzol-Eisen(0)-Komplexes erfolgversprechend, da sich Hexamethyl-Dewar-Benzol bei der UV-Bestrahlung nur bedingt in Hexamethyl-Benzol umwandelt (vgl. hingegen Ref.2), wie wir aus Vorversuchen am System Cyclopentadienyl-mangan(I)-tricarbonyl/Hexamethyl-Dewar-Benzol/Benzol gefunden haben. Aus dem nach 21-stündiger Belichtung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und Hexamethyl-Dewar-Benzol in Benzol erhaltenen Reaktionsgemisch konnte eine tiefpurpurrote, mikrokristalline Verbindung isoliert werden, die sich unter Stickstoff ab 125° langsam unter Dunkelfärbung zersetzte. Die Totalanalyse ergab die Formel  $\text{FeC}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Das Auftreten des Ions  $\text{Fe}_2\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_4^+$  bei  $m/e = 548$  im Massenspektrum (Atlas CH4, 50 eV, Ofenionenquelle T04) bewies, dass ein zweikerniger Komplex vorlag\*. Gestützt auf die nachfolgenden <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Befunde nehmen wir an, dass der Komplex  $\text{Fe}_2\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_4$  als *trans*-konfiguriertes Bis(hexamethylbenzol)dieisen(0)-tetracarbonyl\*\* aufzufassen ist.



\* Untersuchungen von Dr. J. Müller.

\*\* Eine ähnliche Umlagerung von Hexamethyl-Dewar-Benzol in Anwesenheit von  $\text{RhCl}_3$  zu dimerem Hexamethylbenzol-rhodium(III)-chlorid konnte kürzlich beobachtet werden<sup>3</sup>.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  weist ein scharfes Signal bei 8.42  $\tau$  auf. Freies Hexamethylbenzol selbst zeigt in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ein Signal bei 7.88  $\tau$ . Da bisher noch kein Sechsringaromaten-eisen(0)-carbonyl-Komplex bekannt ist, scheint der Vergleich mit anderen Aromaten-metal(0)-carbonyl-Komplexen, insbesondere mit Hexamethylbenzol-chrom(0)-tricarbonyl aufschlussreich. Letzteres zeigt in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ein Protonensignal bei 8.23  $\tau$ . Die chemische Verschiebung des Eisenkomplexes liegt damit etwa im selben Bereich und deutet auf Hexamethylbenzolringe hin, die am Eisen symmetrisch  $\pi$ -gebunden sind.

Zusätzliche Aussagen über die Struktur liefert das IR-Spektrum. In Hexan zeigt die Verbindung  $\text{Fe}_2\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_4$  2 sehr starke CO-Streckschwingungen bei 1930 und  $1764\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei  $1930\text{ cm}^{-1}$  ist terminalen, die bei  $1764$  brückenbildenden Metallcarbonylgruppen zuzuordnen. Aus der Zahl der CO-Schwingungen kann für das Molekül auf  $\text{C}_{2h}$ -Symmetrie geschlossen werden, d.h. die beiden terminalen CO-Gruppen stehen *trans*-ständig zueinander. Bei  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie mit *cis*-ständigen terminalen CO-Gruppen müssten 4 Schwingungen auftreten. Auch das KBr-Spektrum zeigt Absorptionsbanden, deren Lage und Anzahl, verglichen mit Hexamethylbenzol-chrom(0)-tricarbonyl, unseren Strukturvorschlag unterstützen.  $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ : 2906s, 1922ss, 1742ss, 1482w, 1448w, 1428w, 1381s, 1260w, 1074w, 1030s  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ : 2906w, 1953s, 1845s, 1435w, 1382s, 1060s, 1000s  $\text{cm}^{-1}$  (s = stark; ss = sehr stark; w = schwach)

Bemerkenswert erscheint uns, dass ein zweikerniger Komplex mit zwei CO-Brücken, die von beachtlicher Stabilität sind, gebildet wird, obwohl auch monomeres Hexamethylbenzol-eisen(0)-dicarbonyl die Elektronenkonfiguration des Kryptons am Metall besitzen würde. Vermutlich wird das Bis(hexamethylbenzol)diseisen(0)-tetracarbonyl durch die bei der Dimerisierung erreichte Koordinationszahl 6 am Eisen stabilisiert. Eine fünffache Koordination, wie sie im Hexamethylbenzol-eisen(0)-dicarbonyl vorläge, scheint demgegenüber weniger bevorzugt zu sein.

#### PRÄPARATIVE VORSCHRIFT

Sämtliche Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff sowie mit stickstoffgesättigtem Hexamethyl-Dewar-Benzol durchgeführt. In einen 500 ml Kolben aus Jenaer Glas mit  $\text{N}_2$ -Hahn, Teflonrührer und Rückflusskühler mit angeschlossenem Hg-Rückschlagventil gibt man 10 ml (0.075 Mol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , 40 ml (0.21 Mol) Hexamethyl-Dewar-Benzol und 100 ml Benzol. Unter starkem Rühren wird die gelbe Lösung 21 Std. von aussen mit UV-Licht (Hg-Hochdrucklampe Q 81 der Fa. Heraeus/Hanau, 1 cm Abstand zur Kolbenwand) bestrahlt, wobei das Reaktionsgemisch unter Rückfluss kocht. Dabei werden etwa 1,1 l CO entwickelt. Nach der Belichtung ist die Lösung tiefdunkelrot gefärbt. Man lässt abkühlen und filtriert über eine G3-Fritte, die etwa 2 cm hoch mit Cellulosefilterflocken überschichtet ist. Im Hochvakuum werden alsdann die nicht umgesetzten Produkte abgezogen. Dies empfiehlt sich um noch etwa vorhandenes  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  gefahrlos entfernen zu können. Die auf ca. 5 ml eingeeengte Lösung wird anschliessend auf einer Säule (1 m lang, 1 cm Durchmesser) über Silicagel (E. Merck AG) (bei  $150^\circ$  im Hochvakuum 5 Std. getrocknet) zuerst mit Hexan chromatographiert. Dabei durchläuft dunkelgrün gefärbtes  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  die Säule. Mit fortschreitender Entwicklung erscheint an deren Beginn eine dunkelrote Zone. Sobald alles  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  erschöpfend entfernt ist, wird mit Benzol eluiert. Nun durchwandert die rote Zone die Säule. Sie wird aufgefangen, auf etwa 5 ml eingeeengt und

zur Reinigung nochmals auf derselben über Silicagel mit Benzol/Hexan 1:1 chromatographiert. Die dunkelrote Zone wird aufgefangen und im Hochvakuum zur Trockne gebracht. Zur weiteren Reinigung kann aus wenig Toluol unter Kühlung auf  $-60$  bis  $-70^{\circ}$  umkristallisiert werden. Ausbeute *ca.* 50 mg purpurrote Kristalle entspr. 0.3% bezogen auf eingesetztes  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . (Gef.: C, 61.90; H, 7.00; Fe, 19.90; O, 12.00; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 548.  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ber.: C, 61.33; H, 6.61; Fe, 20.37; O, 11.67% . Mol.-Gew. 548.)

## DANK

Wir danken der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen, den Chemischen Werken Hüls, Marl, für freundliche Überlassung von Hexamethyl-Dewar-Benzol.

## LITERATUR

- 1 E.O. Fischer, C.G. Kreiter und W. Berngruber, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) P39.
- 2 W. Schäfer und H. Hellmann, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 569.
- 3 B.L. Booth, R.N. Haszeldine und M. Hill, *Chem. Commun.*, (1967) 1118.

*J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) P25–P27