

PRELIMINARY COMMUNICATION

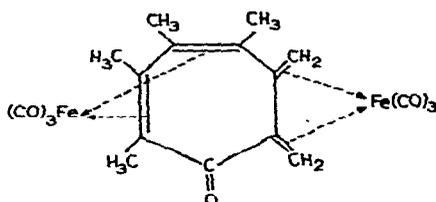
UMSETZUNG VON $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ MIT HEXAMETHYL-DEWAR-BENZOL

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

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München (Deutschland)

(Eingegangen den 25. März 1968)

Wie früher von uns beschrieben^{1,2}, entstehen bei der Umsetzung der Tris(acetonitril)komplexe der Metallcarbonyle der 6. Nebengruppe mit Hexamethyl-Dewar-Benzol die entsprechenden Hexamethyl-Dewar-Benzol-Metalltetracarbonyle. Inzwischen wurde von anderen Arbeitskreisen über π -Komplexe des Palladiums^{3,4} und des Rhodiums^{5,6} mit diesem Ligandensystem berichtet. Wir selbst versuchten durch Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit Hexamethyl-Dewar-Benzol einen Eisenkomplex dieses Diolefins darzustellen. Aus dem Reaktionsgemisch konnte eine ziegelrote, kristalline Verbindung isoliert werden. Die Totalanalyse und die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung ergaben die Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_7$. Dieser Befund war mit der Struktur eines Hexamethyl-Dewar-Benzol-bis(eisen(0)-tetracarbonyls) nicht zu vereinbaren. Die in organischen Medien wie Benzol gut lösliche Substanz zersetzt sich bei 125° und lässt sich im Hochvakuum nicht sublimieren. Das IR- und das ¹H-NMR-Spektrum führen zu einem Strukturvorschlag demzufolge der Komplex als 2,3,4,5-Tetramethyl-6,7-dimethylen-cycloheptadien(2,4)-on(1)-diseisen(0)-hexacarbonyl $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ aufzufassen ist.



Das ¹H-NMR-Spektrum in C_6D_6 weist 6 Signale bei 7.92 (3,S)*, 8.34 (1,D), 8.50 (1,D), 8.97 (3,S), 9.22 (3,S), 9.36 (2,S), 9.45 (3,S) τ auf. Die 4 Signale bei 7.92, 8.97, 9.22 und 9.45 τ sind den 4 Methylgruppen zuzuordnen. Die Signale bei 8.34, 8.50 und 9.36 τ zeigen eine Abschirmung wie sie an den Methylenprotonen der Eisentricarbonylkomplexe des Butadiens und Isoprens⁷ beobachtet wird. Für die Spin-Spin-Kopplung der verschiedenen Methylenprotonen wurde ein Wert von 2.4 Hz angegeben. Zwei der

*Zahl in der Klammer gibt relative Intensität an, S = Singulett, D = Dublett.

Signale von $\text{Fe}_2\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_7$ zeigen eine gleichgrosse Aufspaltung; das Signal bei 9.36 τ ist dagegen ein Singulett. Aus der Abschirmung und Aufspaltung können wir schliessen, dass die von uns beobachteten Signale von zwei Methylengruppen eines komplexgebundenen Butadien-systems stammen, welches an den zwei mittleren C-Atomen keine H-Atome oder Methylgruppen trägt.

Das IR-Spektrum zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (in *n*-Hexan) 6 Absorptionsbanden bei 2050 s, 2020 ss, 2000 w, 1980 s, 1960 w und 1880 w, br cm^{-1} ; darüberhinaus (in KBr) eine Absorption bei 1634 cm^{-1} . Daraus kann auf das Vorliegen zweier verschiedener $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen geschlossen werden. Ferner stimmt die Lage und Intensität der Bande bei 1634 cm^{-1} mit der von Cycloheptatrienoneisen(0)-tricarboxyl⁸ überein. In Cyclohepta-2,4-dienoneisen(0)-tricarboxyl liegt die Bande bei 1661 cm^{-1} , weil nur eine C-C-Doppelbindung in Konjugation zur Carbonylgruppe steht. Eine Methylengruppe in 7-Stellung würde zwanglos die Lage bei 1634 cm^{-1} erklären.

Aus all diesen Befunden schliessen wir, dass eine Verbindung vorliegt, die als ein Cyclohepta-2,4-dienon-eisen(0)-tricarboxyl-Komplextyp aufgefasst werden kann, an welchem in 6,7-Stellung ein Butadieneisen(0)-tricarboxyl "ankondensiert" ist. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden müssen demnach vergleichbare Lagen in bezug auf diese Verbindungen einnehmen. Cycloheptatrienon-eisen(0)-tricarboxyl zeigt 3 Metallcarbonylfrequenzen bei 2066, 2008 und 1992 cm^{-1} ⁸. Butadieneisen(0)tricarboxyl weist 2 $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2051 und 1978 cm^{-1} auf. Aufgrund dieser guten Übereinstimmung kann man annehmen, dass eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe im Cyclohepta-2,4-dienon-ring, die zweite $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe hingegen an den beiden Doppelbindungen in 6,7-Stellung π -gebunden ist. Die Isolierung des freien Ligandensystems durch oxydative Zersetzung des Komplexes mittels Ammonium-cer(IV)-nitrat gelang nicht. Anscheinend ist der Ligand selbst sehr reaktionsfähig, so dass sofort polymere Produkte gebildet werden.

PRÄPARATIVE VORSCHRIFT

Sämtliche Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff sowie mit stickstoff-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt werden. In einen 500 ml Kolben mit N_2 -Ansatz, Teflonrührer und angeschlossenen Hg-Rückschlagventil gibt man 16.5 g (420 mMol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und 45 ml reines Hexamethyl-Dewar-Benzol. Man lässt bei 30° 70 Stdn. lang rühren. Die anfänglich gelbe Suspension färbt sich allmählich durch Entstehung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ tiefdunkelgrün. Anschliessend saugt man über eine G-3 Fritte ab, wäscht mit wenig Benzol nach und engt die Lösung im Hochvakuum weitgehend ein. Man nimmt mit 5 ml Benzol auf und chromatographiert in Benzol/Hexan 1:1 an neutralem Al_2O_3 ("Woelm" 6% H_2O) über eine 1 m lange Säule. Beim Eintritt in die Säule verschwindet die tiefgrüne Farbe langsam. Es bilden sich dann 2 Zonen aus, eine hellgelbe, die schneller und eine orangefarbene, die langsamer wandert. Bisher konnte nur die orangefarbene isoliert werden. Dazu wird das Eluat zuerst am Wasserstrahlvakuum, dann am Hochvakuum zur Trockne gebracht. Es bleibt ein ziegelrotes Pulver zurück, das zur weiteren Reinigung aus Toluol umkristallisiert wurde. Ausbeute 324 mg (0.7 mMol) entspr. 1.6% bezogen auf eingesetztes $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. (Gef.: C, 48.62; H, 3.63; Fe, 23.89; O, 24.20; Mol.-Gew. osmometr. in Benzol 460. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Fe}_2\text{O}_7$ ber.: C, 48.76; H, 3.45; Fe, 23.86; O, 23.93%; Mol.-Gew. 468.)

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sowie den Chemischen Werken Hüls für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 E.O. Fischer, C.G. Kreiter und W. Berngruber, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 623.
- 2 E.O. Fischer, W. Berngruber und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 824.
- 3 H. Dietl und P.M. Maitlis, *Chem. Commun.*, (1967) 795.
- 4 E.E. van Tamelen und D. Carty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3922.
- 5 B.L. Booth, R.N. Haszeldine und M. Hill, *Chem. Commun.*, (1967) 1118.
- 6 H.C. Volger und H. Hogereen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 86 (1967) 830.
- 7 E.O. Fischer und H. Werner, *Metal- π -Complexes*, Vol.1, Elsevier, Amsterdam, 1966, p.156.
- 8 E. Weiss und W. Hübel, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1179.

J. Organometal. Chem., 12 (1968) P39-P41