

PRELIMINARY COMMUNICATION

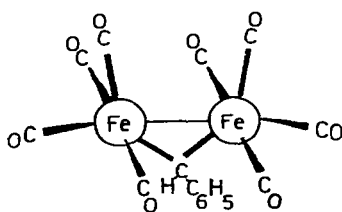
PHENYLMETHYLEN-DIEISENOKTACARBONYL

ERNST OTTO FISCHER, VOLKER KIENER und RAINER DIETER FISCHER

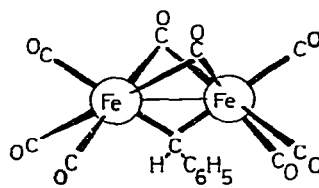
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München (Deutschland)
 (Eingegangen den 5. Februar 1969)

Wie vor kurzem berichtet, entsteht bei der Umsetzung von $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OLi})\text{CH}_3$ mit $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ statt des erwarteten monomeren Eisencarbenkomplexes $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ unter anderem dimeres, asymmetrisches Di- μ -acetyl-dieisenhexacarbonyl $\text{Fe}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8$ ¹. Auch ein Methylierungsversuch am temperaturstabileren Phenylanalogen, $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OLi})\text{C}_6\text{H}_5$, mit $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ in CH_2Cl_2 führte nicht zur gewünschten Eisencarbenverbindung. Stattdessen konnte aus dem nach einstündigem Rühren bei -78° von $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OLi})\text{C}_6\text{H}_5$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ in CH_2Cl_2 erhaltenen Reaktionsgemisch unter anderem ein orangeroter, kristalliner Komplex isoliert werden, der sich in Stickstoff bei 111° unter Schmelzen zersetzte. Die Totalanalyse und eine massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung bewiesen, dass ein zweikerniger Komplex der Summenformel $\text{Fe}_2\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_8$ vorlag.

Gestützt auf IR-spektroskopische Ergebnisse nehmen wir an, dass die Verbindung $\text{Fe}_2\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_8$ in zwei isomeren Konfigurationen vorliegen kann. Konfiguration I ist am ehesten mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zu vergleichen²; Konfiguration II lässt sich als unmittelbares Derivat des $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ auffassen.



Konfig. (I)



Konfig. (II)

Einen ersten Einblick in den Aufbau der Verbindung erhielten wir durch das Massenspektrum (Atlas CH4, 50eV, Ofenionenquelle TO4)[★]. Der Molekülpeak tritt bei m/e 426 auf. Nach einer Differenz von jeweils 28 Masseneinheiten erscheint ein um eine CO-Gruppe ärmeres Bruchstück. Die schrittweise Abspaltung von acht CO-Liganden ist auf diese Weise genau zu verfolgen. Der intensive Massenpeak bei m/e 202 lässt sich dem Ion

[★]Untersuchungen von Dr. J. Müller.

$(\text{Fe}-\text{CHC}_6\text{H}_5-\text{Fe})^+$ zuordnen und spricht für eine Phenylmethylene-Brücke zwischen den beiden Eisenatomen.

Aussagen über die Bindungsweise der acht massenspektroskopisch gefundenen CO-Liganden liefern die in verschiedenen Medien aufgenommenen IR-Spektren (Fig.1).

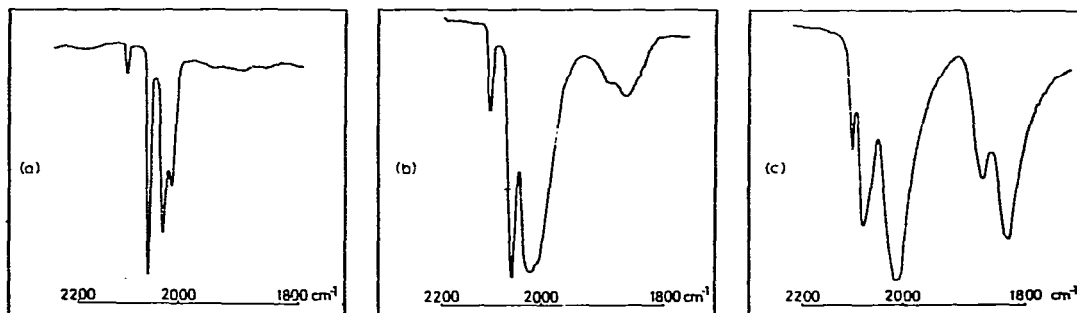


Fig.1. Infrarotspektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich von $\text{Fe}_2\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_8$. Aufgenommen bei 23° in: Hexan (a); Tetrahydrofuran (Lösungsmittel kompensiert) (b); KBr (c).

In *Hexan* (Fig.1a), einem unpolaren Solvens, zeigt die Verbindung $\text{Fe}_2\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_8$ 4 scharfe CO-Streckschwingungen bei 2098, 2058, 2030 und 2012 cm^{-1} . Da im Bereich zwischen 2000 und 1500 cm^{-1} keine weiteren $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen sichtbar sind, die auf CO-Brücken oder Ketogruppierungen hinweisen würden, müssen sämtliche 8 CO-Gruppen, wie sie aus dem Massenspektrum gefunden wurden, als endständige CO-Liganden vorliegen (Konfig.I). Die geringe Anzahl von CO-Frequenzen deutet auf eine relativ hohe "lokale Symmetrie" in den $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppierungen hin.

Demgegenüber zeigt das IR-Spektrum von $\text{Fe}_2\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_8$ aufgenommen am *KBr-Pressling* (Fig.1c) im $\nu(\text{CO})$ -Bereich ein völlig anderes Erscheinungsbild. Starke Banden treten auf bei 2096, 2076, 2012, 1865 und 1828 cm^{-1} , wobei die beiden letzteren eindeutig im Bereich von Brücken-CO-Liganden liegen. Dieses Spektrum lässt sich wegen des Auftretens der beiden charakteristischen CO-Brücken-Signale nur mit Konfiguration II vereinbaren. Eine Umlagerung zu einem terminalen Carbenliganden und nur einem Brücken-CO ist auszuschliessen.

Vermisst man den Eisenkomplex schliesslich in einem polaren Lösungsmittel wie *Tetrahydrofuran* (Fig.1b), so sind im Absorptionsbereich endständiger CO-Gruppen drei Banden bei 2096, 2053 und 2016 cm^{-1} , im typischen Brücken-CO-Bereich zwei Banden mittlerer Intensität bei 1872 und 1843 cm^{-1} zu beobachten. Vergleicht man dieses Spektrum mit den in Hexan und KBr aufgenommenen Spektren, so ist zu folgern, dass $\text{Fe}_2\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_8$ in Tetrahydrofuran-Lösung als Isomergemisch der Konfigurationen I und II vorliegt. Ganz ähnliche Verhältnisse sind bereits von Lösungen des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ³ bekannt. Hier wie dort zeigt sich, dass die IR-Spektren und damit die Struktur der Komplexe auch temperaturabhängig sind. Vorläufige Messungen an $\text{Fe}_2\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_8$ in Tetrahydrofuran im Temperaturbereich zwischen $+14$ und $+62^\circ$ lassen erkennen, dass mit zunehmender Temperatur eine Verschiebung zugunsten der unverbrückten Form eintritt.

Damit stellt der Komplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{CHC}_6\text{H}_5$ die bisher einzige bekannte Eisencarbonylverbindung dar, deren Konfiguration sowohl von der Temperatur als auch von

der Lösungsmittelpolarität beeinflusst wird. Gemäss früheren Untersuchungen deutet sich ein ähnliches Verhalten an $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ erst bei wesentlich höheren Temperaturen an⁴.

Im Einklang mit den massen- und IR-spektroskopischen Befunden steht das ¹H-NMR-Spektrum. Erwartungsgemäss weist es in CCl_4 bei 2.75 τ ein Multipllett auf, das einer C_6H_5 -Gruppe zuzuordnen ist. Ein scharfes Signal bei 3.04 τ deutet auf ein C-H Proton hin, da sich die Intensitäten wie 5:1 verhalten. Diese Zuordnung wird noch durch die Vermessung des Komplexes in CD_3COCD_3 gesichert: Das Signal der Phenylgruppe erscheint nun bei 3.35 τ , während das Signal des C-H Protons, nur geringfügig verschoben, bei 3.02 τ auftritt. Da die ¹H-NMR-Messungen einen diamagnetischen Komplex beweisen, muss eine Fe-Fe Bindung angenommen werden.

Es wäre denkbar, das strukturchemisch verschiedene Verhalten der zwei Komplexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (I) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{CHC}_6\text{H}_5$ (II) mit der unterschiedlichen Hybridisierung der Brücken-C-Atome in Zusammenhang zu bringen. So liegt z.B. das verbrückende C-Atom vom $\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Rest in (I) näherungsweise sp^2 , das vom CHC_6H_5 -Rest in (II) wohl am ehesten sp^3 hybridisiert vor.

PRÄPARATIVE VORSCHRIFT

Sämtliche Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff sowie mit stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Darstellung von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Fe}(\text{CO})_4\text{COC}_6\text{H}_5]$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{C}(\text{OLi})\text{C}_6\text{H}_5$

In einem 1-l-Zweihalskolben, der mit Hg-Überdruckventil, Hahnansatz für Inertgas und Teflonrührer versehen ist, werden 5.36 ml (7.85g, 40 mMol) Eisenpentacarbonyl in 700 ml, über CaH_2 getrocknetem Diäthyläther gelöst. Der Kolben wird anschliessend vorsichtig in ein Methanol-Trockeneisbad gebracht und auf -60° herabgekühlt. Bei dieser Temperatur lässt man dann unter Rühren die Menge ätherische LiC_6H_5 -Lösung zulaufen, die genau 30 mMol des Agens enthält. Die Lösung färbt sich dabei rötlichgelb. Nachdem die Reaktionsmischung unter Rühren auf -10° gekommen ist, wird der Äther und das überschüssige $\text{Fe}(\text{CO})_5$ am Hochvakuum in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle abgezogen. Es hinterbleibt das orangegelbe Lithiumsalz, das in 100 ml H_2O gelöst und mit 6.1 g (40 mMol) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Br}$ in 20 ml H_2O versetzt wird. Es fällt ein goldgelber Niederschlag aus, der filtriert und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird. Das erhaltene Produkt wird zur Reinigung zweimal in wenig CH_2Cl_2 gelöst, filtriert und mit Diäthyläther wieder ausgefällt. Die Ausbeute beträgt ca. 8 g entspr. 77% bezogen auf eingesetztes LiC_6H_5 . (Gef.: C, 51.44; H, 5.12; Fe, 15.80; N, 3.82; O, 23.00. $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{FeNO}_5$ ber.: C, 51.89; H, 4.94; Fe, 16.09; N, 4.03; O, 23.05%. Mol.-Gew. 347.15.)

Darstellung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{CHC}_6\text{H}_5$

In einem 1-l-Zweihalskolben mit Hg-Überdruckventil, Teflonrührer und N_2 -Hahn löst man 31 g (0.11 Mol) $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OLi})\text{C}_6\text{H}_5$ oder 38 g (0.11 Mol) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{CO})_4\text{FeCOC}_6\text{H}_5]$ in 200 ml CH_2Cl_2 . Nach Abkühlung auf -78° wird unter Rühren die äquivalente Menge (17 g) $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ zugesetzt. Die Reaktion tritt augenblicklich unter Tiefrotfärbung ein. Nachdem die Reaktionsmischung nach einer Stunde auf 0° gekommen ist, zieht man das Lösungsmittel am Hochvakuum ab

und extrahiert den Rückstand mit Pentan. Zur Abtrennung des grössten Teils von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ bringt man die auf 30 ml eingeeengte Pentanlösung auf eine wassergekühlte, mit Silicagel (E. Merck AG) (2% H_2O) gefüllte Säule (Länge 30 cm, Innendurchmesser 4 cm) und eluiert zunächst die beiden Eisencarbonyle mit Hexan. Anschliessend wird die zurückbleibende, dunkelrote Zone mit Benzol ausgewaschen. Nach Abzug des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum nimmt man den Rückstand in 15 ml Hexan auf und chromatographiert in drei Anteilen (Füllmaterial SiO_2 , Laufmittel Hexan, Säulenlänge 30 cm, Durchmesser 3 cm). Eine orangerote Zone und drei dunkelrote Zonen treten jeweils auf. Die drei Eluate der orangeroten Zonen werden gesammelt und auf 30 ml eingeeengt. Der Komplex kristallisiert dann langsam bei -20° aus. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Pentan ist die Verbindung analysenrein. Ausbeute ca. 110 mg orangerote Kristalle der Zusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{CHC}_6\text{H}_5$ entspr. 0.5% Ausbeute bezogen auf eingesetztes $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OLi})\text{C}_6\text{H}_5$. (Gef.: C, 42.58; H, 1.44; Fe, 26.48; O, 30.30; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 426. $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{Fe}_2\text{O}_8$ ber.: C, 42.30; H, 1.42; Fe, 26.23; O, 30.05% Mol.-Gew. 425.90.)

LITERATUR

- 1 E.O. Fischer, V. Kiener, D.St.P. Bunbury, E. Frank, P.F. Lindley und O.S. Mills, *Chem. Commun.*, (1968) 1378
- 2 O.S. Mills und A.D. Redhouse, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 1282.
- 3 K. Noack, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 1925
- 4 R.D. Fischer, A. Vogler und K. Noack, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 135

J. Organometal. Chem., 16 (1969) P60–P63