

## REAKTIONEN AND DI- $\mu$ -ACYL-DIEISENHXACARBONYL-KOMPLEXEN

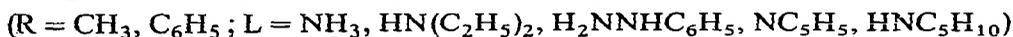
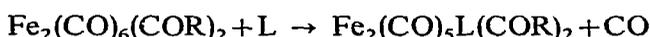
VÖLKER KIENER und ERNST OTTO FISCHER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

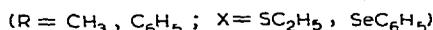
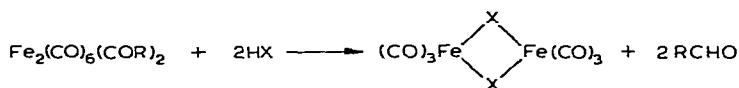
(Eingegangen den 28. März 1972)

### SUMMARY

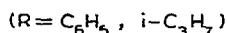
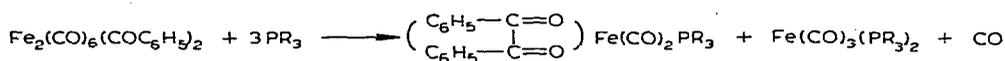
Di- $\mu$ -acetyldiironhexacarbonyl (I) and di- $\mu$ -benzoyldiironhexacarbonyl (II) react with amines according to the equation:



to yield monosubstituted derivatives. With ethyl mercaptan and selenophenol an exchange takes place of the acyl bridging groups for ethylmercapto or phenylseleno bridges:



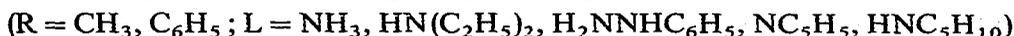
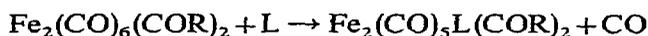
With triphenylphosphine or triisopropylphosphine, di- $\mu$ -benzoyldiironhexacarbonyl (II) forms benziliron(0)-dicarbonylphosphine complexes and diphosphine-iron(0)tricarbonyls according to the equation:



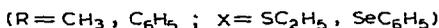
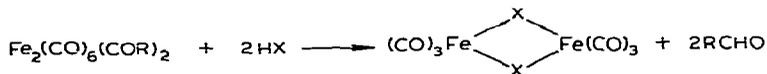
The new types of compounds are described and their structures discussed with reference to spectroscopic information.

### ZUSAMMENFASSUNG

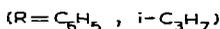
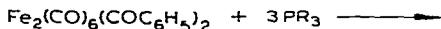
Di- $\mu$ -acetyl-dieisenhexacarbonyl (I) und Di- $\mu$ -benzoyl-dieisenhexacarbonyl (II) reagieren mit Aminen nach



zu Monosubstitutionsderivaten, mit Äthylmercaptan und Selenophenol unter Austausch der Acyl- gegen Äthylmercapto- bzw. Phenylseleno-Brücken nach



Mit Triphenylphosphin oder Triisopropylphosphin entstehen aus Di- $\mu$ -benzoyl-dieisenhexacarbonyl (II) nach



Benzil-eisen(0)-dicarbonyl-phosphin-Komplexe und Diphosphin-eisen(0)-tricarbo-  
nyle.

Die neuen Verbindungstypen werden beschrieben und ihre Strukturen mit Hilfe spektroskopischer Methoden diskutiert.

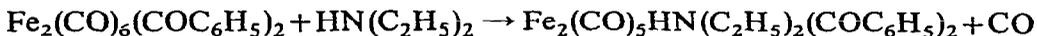
## EINLEITUNG

Wie bereits berichtet, lassen sich die Acylcarbonylferrate  $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OLi})\text{CH}_3$  und  $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{OLi})\text{C}_6\text{H}_5$  mit Tritylchlorid zu asymmetrischen, dimeren Komplexen  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{COCH}_3)_2$  (I) bzw.  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$  (II) oxydieren, die als Di- $\mu$ -acyl-dieisenhexacarbonyl- oder als Ferroxycarben-Komplexe aufgefasst werden können<sup>1,2</sup>. Der Verbindungstyp zeigt, wie die schon bekannten Metallocarben-Komplexe, hohe Reaktivität. Nachfolgend werden drei Reaktionsweisen beschrieben: (a) Substitution eines Kohlenmonoxidliganden durch Amine; (b) Ersatz der beiden Acylbrücken durch  $\mu$ - $\text{SC}_2\text{H}_5$ - und  $\mu$ - $\text{SeC}_6\text{H}_5$ -Gruppen; (c) Spaltungsreaktionen durch Phosphine wie  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und  $\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ .

### I. UMSETZUNGEN VON $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{COCH}_3)_2$ (I) UND $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ (II) MIT AMINEN

Durch Einwirkung von Diäthylamin auf (II) in Hexan bei 0° erhält man z.B. unter CO-Entwicklung in hoher Ausbeute eine diamagnetische, rotbraune Verbindung.

Totalanalyse und Molekulargewicht beweisen, dass ein zweikerniger Eisenkomplex der Summenformel  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{Fe}_2\text{NO}_7$  entstanden ist. Diese Zusammensetzung und die während der Reaktion beobachtete CO-Entwicklung sprechen für ein Monosubstitutionsderivat von (II), nämlich  $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$  und legen für seine Bildung folgende Reaktionsgleichung nahe:



Ammoniak und Amine wie Piperidin, Pyridin oder Phenylhydrazin reagieren mit (I)

TABELLE 1

$^1\text{H-NMR-SPEKTREN DER AMINKOMPLEXE } \text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{L}(\text{COR})_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{L} = \text{NH}_3, \text{NC}_5\text{H}_{11}$  (PIPERIDIN),  $\text{H}_2\text{NNHC}_6\text{H}_5, \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ )

Verbindung	$\tau$ -Werte, Signalform, (relative Intensitäten) <sup>d</sup>	Zuordnung
$\text{R} = \text{CH}_3 \text{ L} = \text{H}_2\text{NNHC}_6\text{H}_5^a$	2.78 (5) M	$\text{C}_6\text{H}_5$
	7.32 (6) S	$\text{CH}_3$
$\text{R} = \text{CH}_3 \text{ L} = \text{Piperidin}^b$	6.88 (2) M	$\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2$
	7.66 (3) S	$\text{CH}_3$
	8.80 (3) M	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$
$\text{R} = \text{CH}_3 \text{ L} = \text{NH}_3^c$	7.74 (2) S	$\text{CH}_3$
	9.47 (1) S(br)	$\text{NH}_3$
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 \text{ L} = \text{H}_2\text{NNHC}_6\text{H}_5^a$	2.59 M	$\text{C}_6\text{H}_5$
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 \text{ L} = \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^a$	2.64 (5) M	$\text{C}_6\text{H}_5$
	6.82 (2) Q	$\text{CH}_2$
	8.90 (3) T	$\text{CH}_3$

<sup>a</sup> Gemessen in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ . <sup>b</sup> Gem. in  $\text{CDCl}_3$ . <sup>c</sup> Gem. in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . <sup>d</sup> S = Singulett, T = Triplett, M = Multipllett, Q = Quartett.

und (II) analog. Bemerkenswert ist, dass auch ein hoher Überschuss der Amine keine Zweitsubstitution bewirkt. Die Komplexe sind von roter bis rotbrauner Farbe. In Festsubstanz stellen die Aminderivate von (II) temperatur- und luft-stabilere Verbindungen dar, als die entsprechenden von (I), die bei tiefer Temperatur aufbewahrt werden müssen.

Im Einklang mit der Vorstellung einer Substitution eines CO-Liganden durch das Amin stehen die  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  (Tabelle 1), die zeigen, dass im zweikernigen Komplex auf einen Aminliganden zwei Methyl- bzw. zwei Phenyl-Gruppen treffen, wie es für eine Anordnung in  $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{L}(\text{COR})_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) zutrifft.

Die N-H-Protonen der Phenylhydrazin-, Piperidin- und Diäthylamin-Derivate waren nicht zu beobachten.

Weitere vertiefte Einblicke in den Aufbau der Komplexverbindungen lieferten die IR-Spektren (Tabellen 2 und 3). Deutlich erscheinen die für Acylbrücken typischen, intensiven Ketofrequenzen, die im Falle der Derivate von (I) zwischen 1540 und 1534  $\text{cm}^{-1}$ , im Falle der Derivate von (II) zwischen 1506 und 1492  $\text{cm}^{-1}$  liegen. Diese gegenüber freien Ketogruppen relativ langwellige Verschiebung spricht für einen geringen  $\pi$ -Bindungsanteil im gebundenen Acylbrückenliganden.

Auch im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich erkennt man bei allen Substitutionsprodukten im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen (I) und (II) eine Frequenzverschiebung nach niederen Wellenzahlen. Diese Beobachtung lässt sich leicht deuten<sup>3</sup>: Da N-Donatoren vom Zentralatom infolge des Fehlens einer Rückbindungsmöglichkeit keine Ladung übernehmen können, muss bei der Substitution eines CO-Liganden die Ladungsdichte am Zentralatom von den restlichen CO-Gruppen zumindest teilweise übernommen werden, was zwangsläufig eine Erniedrigung der Wellenzahlen zur Folge hat.

Da die gesamten  $\nu(\text{CO})$ -Banden der Aminderivate gegenüber den Ausgangsverbindungen um ca. 50  $\text{cm}^{-1}$  nach kleineren Wellenzahlen verschoben auftreten, die Ketofrequenzen der Brücken hingegen nur wenig beeinflusst werden, kann man daraus schliessen, dass sich der grösste Teil der Ladung gleichmässig auf alle fünf

CO-Liganden verteilt. Der Ladungsausgleich muss dabei auch über die Fe-Fe-Bindung erfolgen.

Verschieden starke N-Donatoren sollten wegen der unterschiedlichen Ladungsübertragung über die  $\sigma$ -Bindung vom Donator- auf das Akzeptoratom keinen konstanten Einfluss auf die  $\nu(\text{CO})$ -Frequenz haben. In Übereinstimmung damit zeigt die längstwellige Bande in  $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{NC}_5\text{H}_5(\text{COCH}_3)_2$  eine um  $7\text{ cm}^{-1}$  geringere Verschiebung als die in  $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{NC}_5\text{H}_{11}(\text{COCH}_3)_2$  (Tabelle 3). Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der stärkeren Basizität des Piperidins. Beim Pyridin könnten auch kleine Rückbindungsanteile über Grenzstrukturen diskutiert werden.

TABELLE 2

$\nu(\text{CO})$ -BANDEN<sup>a</sup> DER AMINKOMPLEXE  $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{L}(\text{COR})_2$  ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{L}=\text{CO}, \text{NH}_3, \text{NC}_5\text{H}_{11}$  (Piperidin),  $\text{NC}_5\text{H}_5$  (Pyridin),  $\text{H}_2\text{NNHC}_6\text{H}_5, \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ )

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der endständigen CO-Gruppen				$\nu(\text{CO})$ -Keto Frequenzen
$\text{R}=\text{CH}_3, \text{L}=\text{CO}$	2083 m	2032 s	1998 s, br	1968 m	1536 s
$\text{R}=\text{CH}_3, \text{L}=\text{H}_2\text{NNHC}_6\text{H}_5$	2049 s	1980 s, br	1945 m	1919 m	1538 s
$\text{R}=\text{CH}_3, \text{L}=\text{NC}_5\text{H}_5$	2044 s	1970 s, br	1949 m	1915 m	1540 s
$\text{R}=\text{CH}_3, \text{L}=\text{NC}_5\text{H}_{11}$	2036 s	1964 s, br	1937 m	1912 m	1545 s
$\text{R}=\text{CH}_3, \text{L}=\text{NH}_3$	2040 s	1968 s, br	1945 m	1904 m	1534 s
$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5, \text{L}=\text{CO}$	2079 m	2032 s	2002 s	1969 m	1497 s
$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5, \text{L}=\text{H}_2\text{NNHC}_6\text{H}_5$	2049 s	1988 s, br	1945 m	1926 m	1492 s
$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5, \text{L}=\text{NC}_5\text{H}_5$	2044 s	1972 s, br	1943 m	1919 m	1503 s
$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5, \text{L}=\text{NC}_5\text{H}_{11}$	2049 s	1974 s, br	1943 m	1930 m	1499 s
$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5, \text{L}=\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2036 s	1968 s, br	1943 m	1919 m	1506 s

<sup>a</sup> KBr-Pressling;  $\text{cm}^{-1}$ .

TABELLE 3

ZUSAMMENFASSUNG DER  $\nu(\text{CO}_{\text{endstg.}})$ -BANDEN<sup>a</sup> DER HEXANLÖSLICHEN KOMPLEXE  $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{L}(\text{COR})_2$  ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{L}=\text{NC}_5\text{H}_5, \text{NC}_5\text{H}_{11}, \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ )

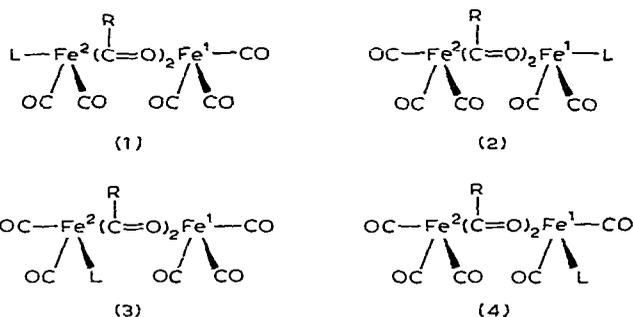
Verbindung	$\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der endständigen CO-Gruppen			
$\text{R}=\text{CH}_3, \text{L}=\text{NC}_5\text{H}_5$	2046 s	1989 vs	1982 vs	1955 m 1931 m
$\text{R}=\text{CH}_3, \text{L}=\text{NC}_5\text{H}_{11}$	2044 s	1988 vs	1976 vs	1953 m 1924 m
$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5, \text{L}=\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2046 s	1992 vs	1978 vs	1954 m 1927 m

<sup>a</sup> n-Hexan, in  $\text{cm}^{-1}$ .

In Übereinstimmung mit den IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Befunden stehen Mössbauer-Spektren, die von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$  und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{NC}_5\text{H}_{11}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$  aufgenommen wurden<sup>4</sup>.

Sie deuten darauf hin, dass bei der Substitution einer CO-Gruppe in (II): (1) die Grundstruktur erhalten bleibt; (2) vermutlich stets nur eines der vier möglichen Substitutionsprodukte gebildet wird; (3) wahrscheinlich die Substitution am  $\text{Fe}^2$  erfolgt.

Eine klare Entscheidung zugunsten eines der vier nachstehenden denkbaren Substitutionsderivate lässt sich IR-spektroskopisch an Hand der  $\nu(\text{CO})$ -Banden jedoch nicht treffen, da sowohl für (1) und (2) (Punktgruppe  $C_1$ ) als auch für (3) und (4) (Punktgruppe  $C_2$ ) jeweils fünf IR-aktive Schwingungen auftreten sollten, die in Lösung auch tatsächlich beobachtet werden.

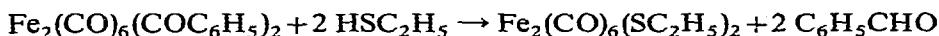


Aus den Dipolmomenten lassen sich ebenfalls keine gültigen Schlüsse ziehen, da die gemessenen Dipolmomente zu ähnlich sind. Die Messungen ergaben für  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{COC}_5\text{H}_5)_2$   $\mu_{20} = 3.71$  D (Benzol), für  $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{NC}_5\text{H}_{11})(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$   $\mu_{20} = 6.22$  D (Benzol). Eine sichere Entscheidung ist nur von einer Röntgenstrukturanalyse zu erwarten.

## II. BRÜCKENAUSTAUSCHREAKTIONEN MIT ÄTHYLMERCAPTAN UND SELENOPHENOL

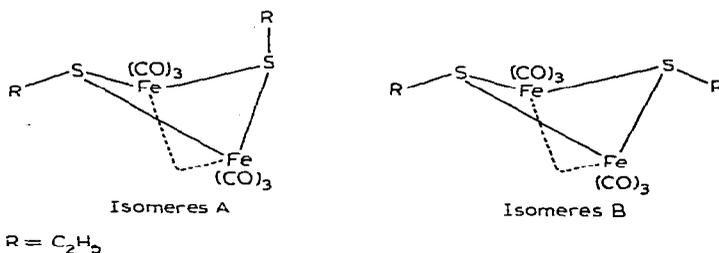
Bei der Einwirkung von  $\text{HSC}_2\text{H}_5$  in geringem Überschuss auf  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$  (II) entsteht in hohen Ausbeuten ein roter, diamagnetischer Festkörper, der sich durch Umkristallisation aus Pentan oder durch Sublimation bei  $40^\circ$  und  $10^{-3}$  mmHg reinigen lässt. Durch Chromatographie auf  $\text{SiO}_2$  mit Pentan gelingt seine Trennung in zwei Verbindungen gleicher Farbe, jedoch verschiedener Schmelzpunkte (Schmp. der Subst. aus Zone I:  $73^\circ$ , aus Zone II:  $60^\circ$ ).

Analysen in beiden Fällen und eine Molekulargewichtsbestimmung beweisen die Summenformel  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeO}_3\text{S})_2$ . Die Gewichtsmengen der Isomeren von Zone I und Zone II verhalten sich etwa wie 1/2. Die Isomeren erweisen sich auch bei Raumtemperatur als stabil. Eine Isomerisierung nach der Trennung wird nicht beobachtet. Nachdem im Reaktionsgemisch gaschromatographisch Benzaldehyd nachzuweisen war, lässt sich folgende Reaktionsgleichung formulieren:



Die Umsetzung von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{COCH}_3)_2$  mit  $\text{HSC}_2\text{H}_5$  verläuft streng analog.

Unsere Vermutung, dass es sich bei den Schwefelkomplexen um einen schon lang bekannten<sup>5,6</sup>, allerdings auf anderem Weg dargestellten Verbindungstyp handelt, wurde durch Vergleich des  $\nu(\text{CO})$ -Bereichs der IR-Spektren<sup>7,8</sup> und durch Massenspektren bewiesen. Für die durch Röntgenstrukturanalyse gesicherte Struktur des Komplexes  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SFe}(\text{CO})_3]_2$ <sup>9</sup> werden zwei stabile Konformationen diskutiert.



Die Zuordnung unserer Isomeren zu A oder B erfolgte durch Kernresonanzmessungen. Bei A befinden sich die beiden Äthylgruppen in verschiedener chemischer Umgebung. Bei B sind die beiden Äthylgruppen äquivalent. Daraus ergibt sich folgende Zuordnung (siehe Tabelle 4):

TABELLE 4

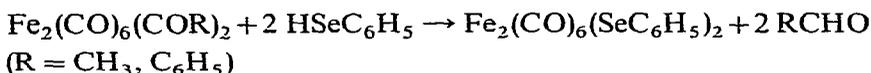
<sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER ISOMEREN Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-KOMPLEXE<sup>a</sup>

Verbindung	τ-Werte	Signalform	Intensität	Zuordnung
aus Zone I	8.05	Q	2	CH <sub>2</sub>
(Isomeres A)	8.27	Q	2	CH <sub>2</sub>
	9.10	T	3	CH <sub>3</sub>
	9.25	T	3	CH <sub>3</sub>
aus Zone II	8.05	Q	2	CH <sub>2</sub>
(Isomeres B)	9.18	T	3	CH <sub>3</sub>

<sup>a</sup> Lösungsmittel: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Dieses Ergebnis entspricht den King'schen Resultaten an Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>10</sup>.

Bei der Umsetzung von Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(COR)<sub>2</sub> (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit HSeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> erhält man nahezu die gleichen Ergebnisse wie bei der Reaktion mit HSC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.



Der rubinrote Selenkomplex lässt sich durch Umkristallisation aus Hexan reinigen.

Da die bei dem eben beschriebenen Reaktionstyp erhältlichen Schwefel- und Selenverbindungen in hohen Ausbeuten anfallen, eignet er sich zur präparativen Darstellung von Di-μ-mercaptodieisenhexacarbonylen und den analogen Se-Verbindungen.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(SeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>-COCD<sub>3</sub>) erscheint das Signal der Phenylprotonen bei 2.76 τ.

Das IR-Spektrum (ν(CO)-Bereich, Lösungsmittel: Hexan; cm<sup>-1</sup>) weist Banden bei 2069 m, 2034 s, 1996 s und 1982 w auf. Weitere Banden erscheinen bei (KBr-Pressling; cm<sup>-1</sup>): 3067 w, 2066 s, 2028 vs, 1984 vs, br, 1572 m, 1474 m, 1453 w, 1436 m, 1328 w, 1300 w, 1177 w, 1154 w, 1066 w, 1019 m, 998 m, 739 s und 685 s.

### III. UMSETZUNG VON Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> MIT TRIPHENYLPHOSPHIN UND TRIISOPROPYLPHOSPHIN

Setzt man Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (II) in benzolischer Lösung mit einem Über-

schuss von Triphenylphosphin um, so färbt sich die anfangs rotgelbe Lösung langsam grün und schliesslich tiefblau. Durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einem Hexan-Benzol-Gemisch 5/1 gelingt die Trennung in eine gelbe und eine tiefblaue Zone.

Die aus der gelben Zone isolierte Substanz liess sich ohne Schwierigkeiten durch IR-Spektren und Analysen eindeutig als  $(\text{CO})_3\text{Fe}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  identifizieren<sup>11</sup>.

Die Isolierung der extrem luftempfindlichen, blauen Substanz gelang demgegenüber erst, als unter absolut  $\text{O}_2$ -freiem Stickstoff gearbeitet wurde. Zur Entfernung letzter Reste Sauerstoff aus  $\text{N}_2$  fand ein spezieller Chromkatalysator<sup>12</sup> Verwendung.

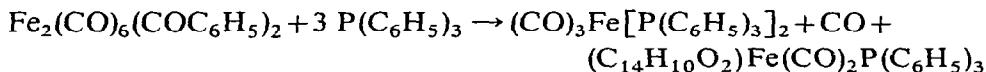
Die Analyse ergab für sie die Summenformel  $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{FeO}_4\text{P}$ . Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen scheiterten an der extremen Zersetzlichkeit.

Das  $^1\text{H}$ -Spektrum (Lösungsmittel:  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ;  $\tau$ -Werte; int. TMS) des diamagnetischen Komplexes zeigt erwartungsgemäss nur das Multiplett von  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Protonen bei 2.26  $\tau$ .

Die zwei scharfen, starken  $\nu(\text{CO})$ -Banden des IR-Spektrums (KBr-Pressling) bei 1996 und 1930  $\text{cm}^{-1}$  sprechen für zwei CO-Gruppen. Weitere Banden treten auf bei 3067 w, 2341 w, 1886 w, 1605 w, 1560 w, 1543 w, 1483 m, 1455 m, 1436 m, 1420 s, 1315 w, 1290 w, 1257 s, 1221 w, 1180 w, 1158 w, 1121 w, 1096 m, 1072 w, 1026 m, 999 m, 945 m, 921 w, 784 w, 771 m, 754 m, 748 m, 721 m, 709 m und 695 s  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Analyse lässt als weiteren dritten Liganden  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  erkennen. Zieht man von der Summenformel die beiden Kohlenmonoxid- und den Phosphin-Liganden ab, so verbleibt als vierter Ligand ein Rest der Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , der genau zwei Benzoylgruppen entspricht.

Die Reaktionsgleichung kann nach den bisherigen Ergebnissen also folgendermassen geschrieben werden:



Orientierend durchgeführte Versuche an  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{COCH}_3)_2$  mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  in Hexan ergaben ebenfalls tiefblau gefärbte Lösungen.

Die Umsetzung von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$  mit  $\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$  verläuft streng analog.

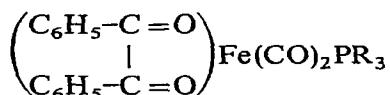
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der bei ihr anfallenden, ebenfalls blauen Substanz, (Lösungsmittel:  $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $\tau$ -Werte) erscheint bei 2.52  $\tau$  ein Multiplett, das aufgrund seiner Lage wieder  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Protonen zuzuordnen ist. Bei  $\tau$  8.30 und  $\tau$  9.14 treten ebenfalls 2 Signale mit Multiplettstruktur auf. Die Intensitätswerte dieser beiden Multipletts verhalten sich wie 1/6. Diese Signale lassen sich den C-H bzw. C- $\text{CH}_3$  Protonen eines Isopropylrestes zuordnen.

Im IR-Spektrum (KBr) beobachtet man bei 1988 s und 1923 s  $\text{cm}^{-1}$  wieder zwei starke  $\nu(\text{CO})$ -Strettschwingungen. Weitere Banden erscheinen bei 2958 w, 1860 w, 1733 w, 1683 m, 1602 m, 1555 w, 1497 w, 1466 m, 1453 m, 1428 m, sh, 1408 s, 1287 w, 1259 w, 1228 w, 1210 m, 1176 m, 1123 w, 1072 w, 1026 m, 944 w, 881 m, 779 w, 772 m, 718 m und 700 m  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Totalanalyse beweist für den Komplex die Summenformel  $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{FeO}_4\text{P}$ . Alle Ergebnisse sprechen damit für einen Eisenkomplex der Zusammensetzung  $(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ , bei dem Molekulargewichtsbestimmungen ebenfalls durch die extreme Empfindlichkeit vereitelt wurden. Unsere Annahme, dass es sich bei dem  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ -Liganden um Benzil handelt, entnehmen wir dem Massen-

spektrum (ATLAS CH4, Ionenquelle TO4, Ofenschiffchen,  $P=50\text{eV}$ , SEV) von  $(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ . Es zeigt zwar nicht den Molekülpeak des sehr oxydationsempfindlichen Komplexes, dafür aber alle Peaks, die für Benzil zu erwarten sind: Den Molekülpeak des Benzils bei  $m/e=210$ , ferner das Benzoylion bei  $m/e=105$ , welches metastabil durch den Zerfall nach  $m/e=77$  gesichert ist. Der Peak bei  $m/e=160$  lässt sich dem  $\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ -Ion zuordnen\*.

Ein weiterer Befund erhärtet diese Vorstellung von 1,2-Diketo-eisen(0)-Komplexen:

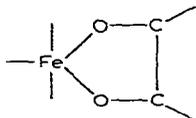


Diese glänzen nämlich als Festkörper metallisch, in Lösung sind die intensiv blau. Dem entsprechen im sichtbaren Spektralbereich Absorptionen bei  $14.900$  und  $19.200\text{ cm}^{-1}$  im Falle des  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Komplexes bzw. bei  $15.100$  und  $19.300\text{ cm}^{-1}$  im Falle des  $\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ -Komplexes (Messungen in Benzol).

Verbindungen mit heteroanalogen Liganden wie die 1,4-Diazabutadien-molybdän(0)-tetracarbonyl<sup>13</sup> sind ebenfalls tief blau oder blauviolett.

Im allgemeinen sind  $\text{Fe}(0)$ -Komplexe gelb oder rot gefärbt. Benzil zeigt nur eine schwach gelbliche Farbe. Die Farbigekeit der Benzilkomplexe dürfte daher weder vom Metall noch vom Liganden für sich herrühren, sondern erst aus der Wechselwirkung zwischen beiden entstehen.

Die Art der Bindung zwischen der 1,2-Diketogruppierung und dem Zentralmetall wäre auf zwei Weisen denkbar. Einmal könnte von beiden Sauerstoffatomen jeweils eine koordinative Bindung zum Eisenatom ausgebildet werden. Geometrisch würde dann ein ebener Fünfring entstehen:



Eine weitere Möglichkeit wäre eine Wechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -Elektronensystem des Benzils und dem Eisenatom analog etwa den Butadien-eisen-tricarbonylen. Das Metall würde dann über der  $\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$  Ebene gebunden sein.

Die spektroskopischen Daten erlauben vorerst keine Entscheidung zwischen den beiden Alternativen, von denen wir die erstere für weit wahrscheinlicher halten.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren diente ein A-60 Spektrometer der Firma Varian. Die IR-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer Perkin-Elmer 21 mit  $\text{NaCl}$ - bzw.  $\text{LiF}$ -Optik aufgenommen.

Es muss besonders darauf hingewiesen werden, dass die Reindarstellung der unter (k) und (l) beschriebenen extrem luftempfindlichen 1,2-Diketo-Komplexe nur

\* Wir danken Herrn Dozent Dr. J. Müller für die Aufnahme und Interpretation des Massenspektrums.

gelingt, wenn nachgereinigter Stickstoff verwendet wird. Für diese Nachreinigung benützten wir einen speziellen Chromkatalysator<sup>12</sup>.

(1) Umsetzung von  $Fe_2(CO)_6(COR)_2$  ( $R = CH_3, C_6H_5$ ) mit Aminen

(a) Darstellung von  $Fe_2(CO)_5H_2NNHC_6H_5(COCH_3)_2$ . In einen 250 ml Zweihalskolben mit Stickstoffansatz, Magnetprüher und Hg-Überdruckventil gibt man 1 g (2.73 mMol)  $Fe_2(CO)_6(COCH_3)_2$  in 100 ml Pentan. Nachdem die Lösung auf  $-20^\circ$  herabgekühlt ist, setzt man die äquivalente Menge (0.27 ml) Phenylhydrazin hinzu. Während die Reaktionslösung unter Rühren auf Raumtemperatur kommt, färbt sie sich unter CO-Entwicklung braunrot und die Verbindung  $Fe_2(CO)_5H_2NNHC_6H_5(COCH_3)_2$  fällt als flockiger, brauner Niederschlag aus. Zur Reinigung gibt man die auf einer G3 Fritte gesammelte Verbindung mit 100 ml Hexan in einen 250 ml Kolben und erwärmt mittels eines Wasserbades auf  $35^\circ$ . Anschliessend wird soviel Benzol in 5 ml Portionen hinzugefügt, dass sich der Komplex gerade löst. Es wird filtriert und das Filtrat langsam abgekühlt. Die Verbindung kristallisiert nadelförmig aus. Diese Reinigungsmethode eignet sich besonders gut, da sich die durch Zersetzung entstandenen braunen Flocken mit dem Lösungsmittel vom kristallinen Komplex abdekantieren lassen.

Ausb. 0.9 g, entspr. 74% d.Th.; Zers. ab  $102^\circ$ . (Gef.: C, 40.41; H, 3.34; Fe, 25.30; N, 6.06; O, 24.90.  $C_{15}H_{14}Fe_2N_2O_7$  ber.: C, 40.40; H, 3.16; Fe, 25.05; N, 6.28; O, 25.11%; Mol.-Gew. 445.98.)

(b) Darstellung von  $Fe_2(CO)_5NC_5H_5(COCH_3)_2$ . 1 g (2.73 mMol)  $Fe_2(CO)_6(COCH_3)_2$  wird, wie unter (a) beschrieben, mit der äquivalenten Menge (0.22 ml) Pyridin umgesetzt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Hexan.

Ausb. 1.2 g, entspr. 81% d.Th.; Zers. ab  $60^\circ$ . (Gef.: C, 40.39; H, 2.62; Fe, 26.79; N, 3.32; O, 26.70.  $C_{14}H_{11}Fe_2NO_7$  ber.: C, 40.33; H, 2.66; Fe, 26.79; N, 3.35; O, 26.87%; Mol.-Gew. 416.93.)

(c) Darstellung von  $Fe_2(CO)_5HNC_5H_{10}(COCH_3)_2$ . 1 g (2.73 mMol)  $Fe_2(CO)_6(COCH_3)_2$  wird, wie unter (a) beschrieben, mit 0.27 ml Piperidin umgesetzt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Hexan.

Ausb. 0.9 g, entspr. 78% d.Th.; Zers. ab  $73^\circ$ . (Gef.: C, 39.83; H, 4.11; Fe, 26.56; N, 3.21; O, 26.20.  $C_{14}H_{17}Fe_2NO_7$  ber.: C, 39.75; H, 4.05; Fe, 26.41; N, 3.31; O, 26.48%; Mol.-Gew. 422.98.)

(d) Darstellung von  $Fe_2(CO)_5NH_3(COCH_3)_2$ . In einen 250 ml Zweihalskolben, versehen mit Magnetprüher, Hg-Rückschlagventil und  $N_2$ -Ansatz, gibt man 1 g (2.73 mMol)  $Fe_2(CO)_6(COCH_3)_2$ , gelöst in 100 ml Hexan. Anschliessend leitet man bei Raumtemperatur langsam unter Rühren Ammoniakgas ein. Die einsetzende Reaktion lässt sich am Ausfall eines braunen, feinen Niederschlags erkennen. Nach 30 Minuten ist die Reaktion beendet. Der Niederschlag wird abfiltriert und zur Reinigung aus einem Hexan-Benzol-Gemisch 3/1 umkristallisiert.

Ausb. 0.7 g, entspr. 77% d.Th.; Zers. ab  $85^\circ$ . (Gef.: C, 30.77; H, 2.52; Fe, 31.42; N, 4.07; O, 31.30.  $C_9H_9Fe_2NO_7$  ber.: C, 30.46; H, 2.56; Fe, 31.42; N, 3.97; O, 31.56%; Mol.-Gew. 354.88.)

(e) Darstellung von  $Fe_2(CO)_5H_2NNHC_6H_5(COC_6H_5)_2$ . 1 g (2.04 mMol)  $Fe_2(CO)_6(COC_6H_5)_2$  wird, wie unter (a) beschrieben, mit der äquivalenten Menge (0.21 ml) Phenylhydrazin zur Reaktion gebracht. Die Reinigung erfolgt ebenfalls analog (a).

Ausb. 1 g, entspr. 85% d.Th.; Zers. ab 90°. (Gef.: C, 52.67; H, 3.42; Fe, 19.70; N, 4.85; O, 19.90.  $C_{25}H_{18}Fe_2N_2O_7$  ber.: C, 52.67; H, 3.18; Fe, 19.59; N, 4.91; O, 19.65%; Mol.-Gew. 570.12.)

(f) *Darstellung von  $Fe_2(CO)_5NC_5H_5(COC_6H_5)_2$ .* 1 g (2.04 mMol)  $Fe_2(CO)_6(COC_6H_5)_2$  wird, wie unter (a) angegeben, mit der äquivalenten Menge (0.17 ml) Pyridin umgesetzt. Die Reinigung erfolgt ebenfalls analog (a).

Ausb. 0.7 g, entspr. 79% d.Th.; Zers. ab 104°. (Gef.: C, 53.19; H, 2.75; Fe, 20.67; N, 2.70; O, 20.40.  $C_{24}H_{15}Fe_2NO_7$  ber.: C, 53.28; H, 2.79; Fe, 20.64; N, 2.59; O, 20.70%; Mol.-Gew. 541.08.)

(g) *Darstellung von  $Fe_2(CO)_5HNC_5H_{10}(COC_6H_5)_2$ .* Analog (a) wird 1 g (2.04 mMol)  $Fe_2(CO)_6(COC_6H_5)_2$  mit der äquivalenten Menge (0.21 ml) Piperidin umgesetzt.

Ausb. 0.8 g, entspr. 73% d.Th.; Zers. ab 108°. (Gef.: C, 52.77; H, 3.89; Fe, 20.90; N, 2.79; O, 20.00.  $C_{24}H_{21}Fe_2NO_7$  ber.: C, 52.68; H, 3.86; Fe, 20.42; N, 2.56; O, 20.47%; Mol.-Gew. 547.12.)

(h) *Darstellung von  $Fe_2(CO)_5HN(C_2H_5)_2(COC_6H_5)_2$ .* 1 g (2.04 mMol)  $Fe_2(CO)_6(COC_6H_5)_2$  wird, wie unter (a) angegeben, mit der äquivalenten Menge (0.21 ml) Diäthylamin umgesetzt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Pentan.

Ausb. 0.7 g, entspr. 64% d.Th.; Zers. ab 110°. (Gef.: C, 51.68; H, 4.07; Fe, 20.68; N, 2.70; O, 20.75. Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 610.  $C_{23}H_{21}Fe_2NO_7$  ber.: C, 51.62; H, 3.95; Fe, 20.87; N, 2.62; O, 20.94%; Mol.-Gew. 535.09.)

## (2) Umsetzung von $Fe_2(CO)_6(COR)_2$ ( $R = CH_3, C_6H_5$ ) mit Äthylmercaptan und Selenophenol

(i) *Darstellung von  $Fe_2(CO)_6(SC_2H_5)_2$ .* In einem 250 ml Kolben, der mit Magnetührer und  $N_2$ -Ansatz ausgestattet ist, löst man 1.4 g (3 mMol)  $Fe_2(CO)_6(COC_6H_5)_2$  oder 1.1 g (3 mMol)  $Fe_2(CO)_6(COCH_3)_2$  in 100 ml Hexan und gibt auf einmal 0.48 ml (6.4 mMol) Äthylmercaptan hinzu. Nach zweistündigem Rühren ist die Reaktion beendet und das Lösungsmittel wird bis auf 20 ml abgezogen. Zur Reinigung der Verbindung und zur Trennung in die Isomeren chromatographiert man auf Kieselgel. (Merck, 0.05–0.2 mm; Säulenlänge: 30 cm; Säulendurchmesser 3 cm). Zwei Zonen sind zu beobachten, von denen die erste das Isomere A enthält und die zweite das Isomere B. Nachdem jedes Isomere aus Pentan umkristallisiert worden ist, liegt es analysenrein vor.

Ausb.: Isomeres A 0.3 g, entspr. 23% d.Th.; Isomeres B 0.6 g, entspr. 47% d.Th. (Gef.: Isomeres A: C, 29.78; H, 2.46; Fe, 27.77; Mol.-Gew. 402, massenspektrometrisch; Isomeres B: C, 29.93; H, 2.49; Fe, 27.88;  $C_{10}H_{10}Fe_2O_6S_2$  ber.: C, 29.88; H, 2.51; Fe, 27.78%; Mol.-Gew. 402.20.)

(j) *Darstellung von  $Fe_2(CO)_6(SeC_6H_5)_2$ .* Wie in Versuch (i) werden 1.4 g (3 mMol)  $Fe_2(CO)_6(COC_6H_5)_2$  bzw. 1.1 g (3 mMol)  $Fe_2(CO)_6(COCH_3)_2$  mit 0.68 ml (6.4 mMol) Selenophenol in 100 ml Hexan umgesetzt. Dann zieht man das Lösungsmittel und das überschüssige  $HSeC_6H_5$  im Hochvakuum in eine Kühlfalle ab, nimmt den Rückstand in 40° warmem Hexan auf und lässt den Komplex langsam auskristallisieren. Nach zweimaligem Umkristallisieren ist die rote Verbindung analysenrein.

Ausb. 0.9 g, entspr. 51% d.Th.; Zers. ab 141°. (Gef.: C, 36.58; H, 1.63; Fe, 19.02; O, 16.70; Se, 27.70.  $C_{18}H_{10}Fe_2O_6Se_2$  ber.: C, 36.53; H, 1.70; Fe, 18.87; O, 16.22; Se, 26.68%; Mol.-Gew. 591.89.)

(3) Umsetzung von  $Fe_2(CO)_6(COC_6H_5)_2$  mit  $P(C_6H_5)_3$  und  $P(i-C_3H_7)_3$

(k) Darstellung von  $(C_{14}H_{10}O_2)Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3$ . Zu 1 g (2.04 mMol)  $Fe_2(CO)_6(COC_6H_5)_2$ , das in 50 ml Benzol gelöst ist, gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren 1.6 g (6.12 mMol) Triphenylphosphin. Die langsam einsetzende Reaktion erkennt man am Farbumschlag von rotgelb über grün nach tiefblau. Nach 2.5 Stunden ist die Umsetzung beendet, man engt die Reaktionsmischung auf 10 ml ein.

Zur Reinigung wird mittels einer 80 cm langen und 2 cm dicken Säule auf  $Al_2O_3$  (Merck, neutral, 4%  $H_2O$ ) mit einem Hexan-Benzol-Gemisch 3/1 chromatographiert. Es werden zwei Zonen beobachtet, von denen die erste gelbe den  $Fe(CO)_3-[P(C_6H_5)_3]_2$ -Komplex und die zweite tiefblaue den 1,2-Diketo-Komplex  $(C_{14}H_{10}O_2)Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3$  enthält. Zur Aufbereitung der tiefblauen Zone zieht man die Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand mit 20 ml Benzol auf und fällt den Benzilkomplex mit Pentan aus.

Ausb. 0.3 g, entspr. 29% d.Th.; Zers. ab  $99^\circ$ . (Gef.: C, 69.49; H, 4.71; Fe, 9.20; O, 10.80; P, 5.60.  $C_{34}H_{25}FeO_4P$  ber.: C, 69.84; H, 4.41; Fe, 9.53; O, 10.93; P, 5.29%; Mol.-Gew. 584.39.)

(l) Darstellung von  $(C_{14}H_{10}O_2)Fe(CO)_2P(i-C_3H_7)_3$ . Die Umsetzung erfolgt wie unter (k) angegeben. Aus 1 g (2.04 mMol)  $Fe_2(CO)_6(COC_6H_5)_2$  und 0.9 g  $P(i-C_3H_7)_3$  erhält man 0.26 g des Benzilkomplexes, entspr. 27% d.Th.; Zers. ab  $107^\circ$ . (Gef.: C, 62.31; H, 6.44; Fe, 11.45; O, 12.90; P, 6.50.  $C_{25}H_{31}FeO_4P$  ber.: C, 62.25; H, 6.48; Fe, 11.57; O, 13.27; P, 6.42; Mol.-Gew. 482.33.)

DANK

Wir danken der Badischen Anilin- und Soda-fabrik AG, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen, Herrn Dozent Dr. C. G. Kreiter für zahlreiche Diskussionen, insbesondere über die  $^1H$ -NMR-Spektren.

#### LITERATUR

- 1 E. O. Fischer und V. Kiener, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 215.
- 2 a E. O. Fischer, V. Kiener, St. P. Bunbury, E. Frank, P. F. Lindley und O. S. Mills, *Chem. Commun.*, (1968) 137; b P. F. Lindley und O. S. Mills, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1279.
- 3 J. F. Guttenberger und H. Hellmann, *Z. Naturforsch.*, 19b (1964) 353.
- 4 E. Frank und D. St. Bunbury, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2143.
- 5 H. Reihlen, A. Gruhl und G. v. Hessling, *Ann. Chem.*, 472 (1929) 270.
- 6 W. Hieber und P. Spacu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 233 (1937) 353.
- 7 W. Hieber und W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 305 (1960) 265.
- 8 G. Bor, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 195.
- 9 L. F. Dahl und Chin-Usuan Wei, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 328.
- 10 R. B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2460.
- 11 F. A. Cotton und R. V. Parish, *J. Chem. Soc. (London)*, (1960) 1440.
- 12 H. L. Krauss und H. Stach, D.B.Pat. angemeldet Nr. K 62 598 IV/12 g.
- 13 H. Bock und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 228.

*J. Organometal. Chem.*, 42 (1972)