

## ZUR KENNTNIS DER CHEMIE DER METALLCARBONYLE UND DER CYANO-KOMPLEXE IN FLÜSSIGEM AMMONIAK

### XXVIII\*. ÜBER NEUE CARBAMOYL-CARBONYL-KOMPLEXE DES EISENS

JOCHEN ELLERMANN, HELMUT BEHRENS und HERBERT KROHBERGER

Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Mai 1972)

#### SUMMARY

The non-ionic carbamoyl-carbonyl complexes  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{CONH}_2)$  ( $\text{L}=\text{CO}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ),  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{CONH}_2)$  ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2$  = diphenylmethyl- $\pi$ -cyclopentadienyl;  $\text{L}=\text{CO}$ ,  $\text{PPh}_3$ ) and  $(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-}(\text{CONH}_2)$  ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3$  = triphenylmethyl- $\pi$ -cycloheptadienyl) have been prepared by the reaction of  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]^+$  ( $\text{L}=\text{CO}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ),  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]^+$  ( $\text{L}=\text{CO}$ ,  $\text{PPh}_3$ ) and  $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$  in liquid  $\text{NH}_3$ .

The corresponding isocyanato complexes have been obtained by the oxidative degradation of the above compounds with  $\text{I}_2$ . The properties of the new compounds are described and their structures are discussed on the basis of IR and mass spectral data.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Bei den Umsetzungen von  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]^+$  ( $\text{L}=\text{CO}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ),  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]^+$  ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2$  = diphenylmethyl- $\pi$ -cyclopentadienyl;  $\text{L}=\text{CO}$ ,  $\text{PPh}_3$ ) und  $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$  ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3$  = triphenylmethyl- $\pi$ -cycloheptadienyl) mit flüssigem  $\text{NH}_3$  erhält man die nichtionogenen Carbamoyl-carbonyl-Komplexe  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{CONH}_2)$  ( $\text{L}=\text{CO}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ),  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{CONH}_2)$  ( $\text{L}=\text{CO}$ ,  $\text{PPh}_3$ ) und  $(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ .

Durch den oxydativen Abbau dieser Verbindungen mit Jod werden die entsprechenden Isocyanatokomplexe gebildet. Die Eigenschaften der neu dargestellten Verbindungen werden beschrieben und ihre Strukturen an Hand von IR- und Massenspektren diskutiert.

---

#### EINLEITUNG

In den letzten Jahren wurde von verschiedenen Arbeitskreisen über Darstel-

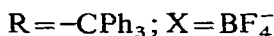
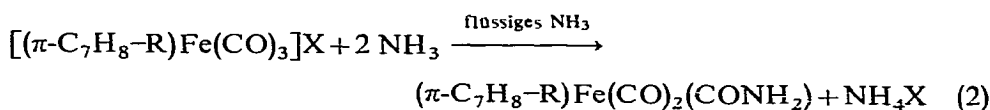
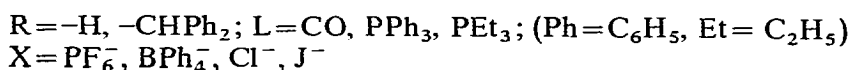
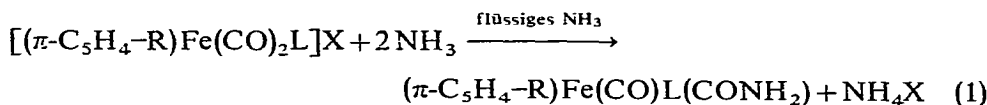
---

\* Für XXVII. Mitteilung siehe Ref. 35.

lung und Eigenschaften von Carbamoyl-carbonyl-Komplexen mit Metallen der VII. und VIII. Nebengruppe berichtet<sup>1-5</sup>.

Ausgehend von den kationischen  $\pi$ -Cyclopentadienylkomplexen  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]\text{X}$  ( $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{PPh}_3$ ;  $\text{X} = \text{PF}_6^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) erhielten Busetto und Angelici<sup>2</sup> durch Umsetzung mit aliphatischen Aminen des Typs  $\text{NH}_2\text{R}$  [ $\text{R} = -\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ] sowie mit den sekundären Aminen  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ , Pyrrolidin und Piperidin Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{CONHR})$  bzw.  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{CONR}_2)$ .

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten kationischer  $\pi$ -Cyclopentadienyl-, Diphenylmethyl- $\pi$ -cyclopentadienyl- bzw. Triphenylmethyl- $\pi$ -cycloheptadienyl-carbonyl-Komplexe des Eisens in flüssigem  $\text{NH}_3$  untersucht, wobei Verbindungen mit der  $(\text{CONH}_2)$ -Gruppe gebildet werden:



Die auf diesem Weg erhaltenen Carbamoylverbindungen sind zusammen mit den jeweiligen Ausgangsverbindungen in Tabelle 1 aufgeführt.

TABELLE 1

| Ausgangsverbindung   | Carbamoylverbindung   |       |
|--|---|-------|
| $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6^2$                              | $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$                             | (Ia)  |
| $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{J}^6$                   | $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$                 | (Ib)  |
| $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)]\text{J}^7$                   | $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PEt}_3)(\text{CONH}_2)$                 | (Ic)  |
| $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)]\text{BPh}_4^7$               | keine Reaktion  |       |
| $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)]\text{J}^7$                    | keine Reaktion  |       |
| $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6^8$              | $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$             | (IIa) |
| $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$    | $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ | (IIb) |
| $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{BPh}_4$ | keine Reaktion  |       |
| $[\pi\text{-C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4^9$                              | keine Reaktionsprodukte isolierbar  |       |
| $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4^9$               | $(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$              | (III) |

## I. PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

### (1) Darstellung und Eigenschaften

Die Bildung von  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$  (Ia) wurde bereits von Busetto und Angelici<sup>2</sup> bei der Umsetzung von  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$  mit gasförmigem  $\text{NH}_3$  erwähnt und die extreme Zersetzlichkeit dieser Verbindung hervorgehoben. Eigene Versuche im Ammonosystem, die gemäss Gl. (1) quantitativ verlaufen, haben jedoch ergeben, dass dieser hellgelbe, kristalline Komplex in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre wochenlang

völlig stabil ist und selbst aus siedendem Benzol unzerstört isoliert werden kann. Während sich (Ia) gut in flüssigem NH<sub>3</sub> löst, ist der entsprechende PPh<sub>3</sub>-substituierte, orangefarbene Komplex  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$  (Ib) nahezu unlöslich. Seine Bildung erfolgt im übrigen auch wesentlich langsamer als die von (Ia), da PPh<sub>3</sub> ein geringeres  $\pi$ -Akzeptorvermögen als CO besitzt. Deshalb wird von den beiden am Zentralatom verbliebenen CO-Liganden mehr Elektronendichte übernommen, wodurch der nukleophile Angriff des NH<sub>3</sub> auf das Kohlenstoffatom erschwert wird<sup>10</sup>.

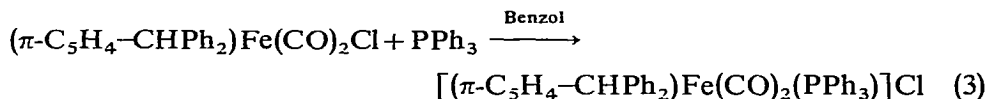
Dies zeigt sich insbesondere, wenn PPh<sub>3</sub> durch PEt<sub>3</sub> ersetzt wird, dessen Akzeptorstärke noch geringer ist. Selbst bei erhöhter Reaktionstemperatur (0°) und verlängerten Versuchszeiten (3 Tage) werden in diesem Fall nur etwa 2/3 der Ausgangsverbindung umgesetzt. Bemerkenswert erscheint die Tatsache, dass bei Verwendung des entsprechenden Tetraphenylborats (X = BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>) anstelle des Jodids eine Reaktion auch bei 60° völlig unterbleibt.

$\pi$ -Cyclopentadienyl-carbamoyl-triäthylphosphin-carbonyl-eisen,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PEt}_3)(\text{CONH}_2)$  (Ib), kristallisiert in goldgelben Blättchen und ist bis 36° beständig; dagegen zersetzen sich (Ia) bzw. (Ib) erst oberhalb 70°.

Während sich  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)]\text{J}$  mit flüssigem NH<sub>3</sub> unterhalb 60° nicht umsetzt, bildet sich oberhalb dieser Temperatur  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  neben NH<sub>4</sub>J. Dies erscheint verständlich, da das fehlende  $\pi$ -Akzeptorvermögen des NH<sub>3</sub> eine Erhöhung der negativen Ladung am C-Atom des CO bedingt. Letztere dürfte auch der Grund dafür sein, dass  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ <sup>6</sup> selbst bei 60° nicht mit flüssigem NH<sub>3</sub> reagiert.

Setzt man das von Weiss und Hübel<sup>8</sup> aus 6,6-Diphenyl-pentafulven-tricarbonyl-eisen und HCl erstmalig dargestellte Diphenyl-methyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-tricarbonyl-eisen-hexafluorophosphat,  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ , mit flüssigem NH<sub>3</sub> um, so bildet sich in guter Ausbeute das entsprechende gelbe Carbamoylderivat  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$  (IIa). Da es in flüssigem NH<sub>3</sub> schwerlöslich ist, kann es somit leicht vom gleichzeitig gebildeten NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> abgetrennt werden.

Das für die Darstellung von (IIb) benötigte  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$  wurde bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Die gelbe Verbindung lässt sich jedoch gemäss Gleichung (3) bei Raumtemperatur in nahezu quanti-



tativer Ausbeute in Benzol als Lösungsmittel darstellen. Bei höherer Temperatur wird gleichzeitig der grüne, kovalente Komplex  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$  gebildet, der wegen seiner Löslichkeit in Benzol leicht abgetrennt werden kann.

Die Reaktion von  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$  mit flüssigem NH<sub>3</sub> erfolgt nur unvollständig, da sich neben dem schwächeren  $\pi$ -Akzeptorvermögen des PPh<sub>3</sub>-Liganden in diesem Fall auch die Substitution des  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Ringes auswirkt. Dagegen verläuft die Umsetzung des entsprechenden, im  $\pi$ -System unsubstituierten Komplexes, wie beschrieben, quantitativ zu (Ib). Wegen der guten Löslichkeit des sehr stabilen (IIb) in Benzol ist die Trennung von der ionogenen Ausgangssubstanz leicht möglich. Setzt man anstelle des Chlorids das Tetraphenylborat ein, so findet überhaupt keine Reaktion mehr statt, was auf die Stabilisierung des Kations durch

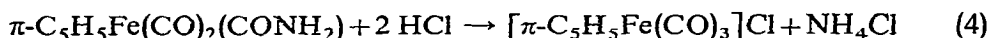
grossvolumige Anionen zurückzuführen ist.

Das zu  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$   $\pi$ -isoelektronische  $\pi$ -Cycloheptadienyl-tricarbonyl-eisen(II)-Kation,  $[\pi\text{-C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ , reagiert selbst bei  $-78^\circ$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  so heftig, dass keine Carbamoylverbindung erhalten werden konnte. Wie bereits bei den ringsubstituierten  $\pi$ -Cyclopentadienylverbindungen beobachtet wurde, setzt die Anwesenheit eines organischen Restes am aromatischen Ring die Reaktivität der kationischen Ausgangsverbindung herab. So reagiert der  $\text{CPh}_3$ -substituierte Komplex  $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$  gemäss Gl. (2) unter Bildung des hellgelben  $(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$  (III), das in flüssigem  $\text{NH}_3$  schwerlöslich ist und sich in anderen Solventien, wie Äther oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , sehr leicht zersetzt.

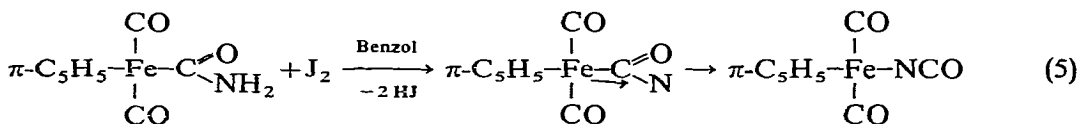
Ausgehend von den zu den beschriebenen aromatischen Ringsystemen ebenfalls  $\pi$ -isoelektronischen Kationen  $[\pi\text{-C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$  (Ref. 11) ( $\text{C}_6\text{H}_7 = \pi$ -Cyclohexadienyl) bzw.  $[\pi\text{-C}_8\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$  (Ref. 12) ( $\text{C}_8\text{H}_9 = \pi$ -Bicyclo[5.1.0]octadienyl) erhält man bei der unkontrollierbar schnell verlaufenden Reaktion in flüssigem  $\text{NH}_3$  keine eindeutig definierten Produkte.

## (2) Umsetzungen der Carbamoylkomplexe

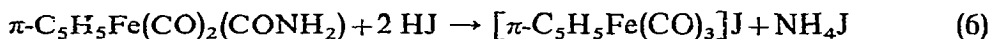
Wie alle bisher beschriebenen Carbamoylverbindungen<sup>1-4,13,14</sup> reagieren auch die in dieser Arbeit beschriebenen Komplexe in benzolischer Lösung mit gasförmigem  $\text{HCl}$  unter Rückbildung der betreffenden Ausgangsverbindungen, z.B. gemäss:



Bei der Oxydation mit Jod werden diese Verbindungen im Sinne des bekannten Hofmann Abbaus primärer Säureamide in die Isocyanatokomplexe übergeführt, z.B.:

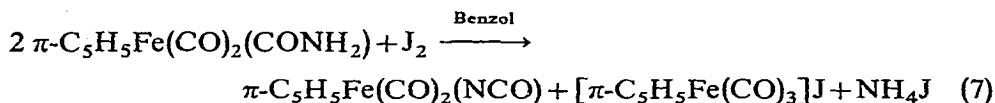


Gleichzeitig fällt ein gelber Niederschlag von  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{J}$  aus, da das gebildete  $\text{HJ}$  sofort im Sinne von Gl. (6) mit noch nicht umgesetzter Ausgangsverbindung reagiert:



$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$  übernimmt gleichzeitig auch die Funktion der Base im Hofmann'schen Säureamidabbau.

Die Oxydation von (Ia) mit Jod erfolgt somit nach der folgenden Gesamtgleichung:

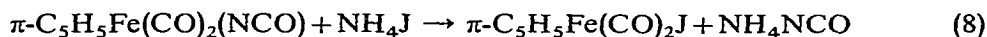


Die entsprechend dieser Reaktion dargestellten Isocyanatokomplexe sind zusammen mit den jeweiligen Ausgangsverbindungen in Tabelle 2 aufgeführt.

TABELLE 2

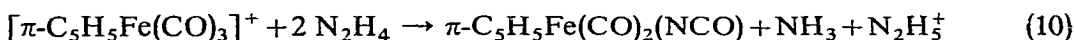
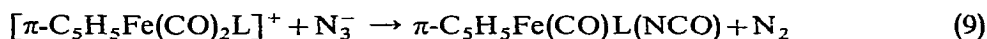
| Ausgangsverbindung  |       | Isocyanatoverbindung   |       |
|---|-------|--|-------|
| $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$                 | (Ia)  | $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NCO})$                 | (IVa) |
| $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$     | (Ib)  | $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{NCO})$     | (IVb) |
| $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ | (IIa) | $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NCO})$ | (V)   |

Da das nach Gl. (6) gebildete NH<sub>4</sub>J teilweise mit den Isocyanatokomplexen (IVa, b) und (V) z.B. gemäss Gleichung (8) weiterreagiert, treten stets als Nebenprodukte



die betreffenden kovalenten Jodo-carbonyl-eisen-Verbindungen und NH<sub>4</sub>NCO auf. Die Trennung der benzollöslichen Isocyanato- und Jodokomplexe erfolgt chromatographisch.

Die Isocyanatokomplexe  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{NCO})$  (IVa, b) (L = CO, PPh<sub>3</sub>) konnten bereits auf anderem Wege von Angelici und Busetto<sup>15</sup> bzw. Graziani und Mitarbeitern<sup>16</sup> dargestellt werden:



## II. MASSENSPEKTREN

Die Massenspektren der Carbamoylverbindungen (Ia, b, c), (IIa) und (III) (Tabelle 3) zeigen ähnliche Fragmentierungen, wie sie von Busetto und Angelici<sup>2</sup> bzw. King<sup>17</sup> für  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{CONHCH}_3)$  (L = CO, PPh<sub>3</sub>) bzw.  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-}(\text{COR})$  (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) beschrieben worden sind.

Daneben finden sich mit geringerer Intensität auch diejenigen Peaks, die den durch primäre Abspaltung der NH<sub>2</sub>-Gruppe entstandenen Fragmenten zuzuordnen sind. Ausschliesslich nach diesem Schema erfolgt die Fragmentierung von (III).

## III. DISKUSSION DER IR-SPEKTREN

### (1) IR-Spektren der Carbamoylkomplexe

Während die koordinierten  $\pi$ -Systeme der Carbamoylkomplexe (Ia–c) (Tabelle 4) substituentenfrei sind, weisen die der Komplexe (IIa, b) und (III) (Tabelle 5) phenylgruppenhaltige Substituenten auf. Dementsprechend werden bei den zuletzt genannten Verbindungen einige charakteristische Banden durch Absorptionen der Phenylgruppen überdeckt oder intensitätsmässig so abgeschwächt, dass sie nicht mehr beobachtet werden. Für (IIa, b) und (III) kann daher insbesondere im Bereich unterhalb 500  $\text{cm}^{-1}$  keine zweifelsfreie Zuordnung der Banden mehr gegeben werden, so dass auf ihre Nennung in Tabelle 5 verzichtet wurde. Die Absorptionen der Organophosphine und der (C–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-Gruppen wurden bei den jeweiligen Verbindungen auf Grund von Literaturdaten<sup>18,19</sup> und durch Spektrenvergleich ausgesondert.

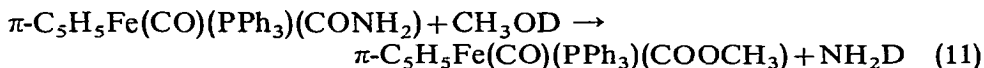
TABELLE 3

| Verbindung | Ion                             | m/e | Int. | Verbindung | Ion                                 | m/e | Int. |
|------------|---------------------------------|-----|------|------------|-------------------------------------|-----|------|
| (Ia)       | $C_5H_5Fe(CO)_2(CONH_2)^+$      | 221 | 13   | (IIa)      | $(C_5H_4-CHPh_2)Fe(CO)_2(CONH_2)^+$ | 387 |      |
|            | $C_5H_5Fe(CO)_2NH_2^+$          | 193 | 92   |            | $(C_5H_4-CHPh_2)Fe(CO)_2NH_2^+$     | 359 | 27   |
|            | $C_5H_5Fe(CO)NH_2^+$            | 165 | 96   |            | $(C_5H_4-CHPh_2)Fe(CO)NH_2^+$       | 331 | 78   |
|            | $C_5H_5FeNH_2^+$                | 137 | 100  |            | $(C_5H_4-CHPh_2)FeNH_2^+$           | 303 | 100  |
|            | $C_5H_5Fe^+$                    | 121 | 100  |            | $(C_5H_4-CHPh_2)Fe^+$               | 287 | 90   |
| (Ib)       | $C_5H_5Fe(CO)(PPh_3)(CONH_2)^+$ | 455 | 3    | (III)      | $(C_5H_4-CHPh_2)^+$                 | 231 | 17   |
|            | $C_5H_5Fe(CO)(PPh_3)NH_2^+$     | 427 | 9    |            | $(C_7H_8-CPh_3)Fe(CO)_2(CONH_2)^+$  | 491 |      |
|            | $C_5H_5Fe(PPh_3)NH_2^+$         | 399 | 40   |            | $(C_7H_8-CPh_3)Fe(CO)_2^+$          | 447 | 3    |
|            | $C_5H_5Fe(PPh_3)^+$             | 383 | 38   |            | $(C_7H_8-CPh_3)Fe(CO)^+$            | 419 | 16   |
|            | $PPh_3^+$                       | 262 | 100  |            | $(C_7H_8-CPh_3)Fe^+$                | 391 | 100  |
|            | $C_5H_5Fe^+$                    | 121 | 17   |            | $(C_7H_8-CPh_3)^+$                  | 335 | 12   |
| (Ic)       | $C_5H_5Fe(CO)(PEt_3)(CONH_2)^+$ | 311 | 44   |            |                                     |     |      |
|            | $C_5H_5Fe(CO)(PEt_3)NH_2^+$     | 283 | 43   |            |                                     |     |      |
|            | $C_5H_5Fe(PEt_3)NH_2^+$         | 255 | 100  |            |                                     |     |      |
|            | $C_5H_5Fe(PEt_3)^+$             | 239 | 83   |            |                                     |     |      |
|            | $PEt_3^+$                       | 121 | 77   |            |                                     |     |      |
|            |                                 | 118 | 100  |            |                                     |     |      |

Die verbleibenden charakteristischen Absorptionen der Carbamoylkomplexe sind mit ihren möglichen Zuordnungen in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

Die Beschreibung der Schwingungen des  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Systems erfolgt unter der Zugrundelegung einer lokalen C<sub>5v</sub>-Symmetrie<sup>20</sup> (Tabelle 4). Die  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe zeigt die charakteristischen Absorptionen der IR-erlaubten Valenzschwingungen [ $\nu$ (CH),  $\nu$ (CC) und  $\nu$ ( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe)] bei ca. 3150–3060, 1420 und 360 cm<sup>-1</sup>, sowie die der Deformationssthwingungen [ $\gamma$ (CH),  $\gamma$ (CC) und Ring-Kipp-Schwingungen] bei ca. 850–820, 600 und 400 cm<sup>-1</sup>. Auch die in ihrer Symmetrie erniedrigten  $\pi$ -Systeme der Komplexe (IIa, b) und (III) geben analoge Absorptionen in den gleichen Bereichen (Tabelle 5), nur sind sie allgemein intensitätsschwächer.

Sämtliche Carbamoylkomplexe weisen für die Fe(CONH<sub>2</sub>)-Gruppe charakteristische Absorptionen in den Bereichen von: 3500–3170 cm<sup>-1</sup> (2–3 schwache bis mittlere Banden); 1610–1550 cm<sup>-1</sup> (meist 3 mittlere bis starke Banden); 1240–1215 cm<sup>-1</sup> (1 breite Bande mittlerer Intensität); 670–610 cm<sup>-1</sup> (1–3 mittelschwache bis mittelstarke Banden) auf. Weniger charakteristisch sind die mehr oder minder intensitätsschwachen Absorptionen bei 1090, 1020 und 460 cm<sup>-1</sup>. Um die Banden zu erkennen, an denen die NH<sub>2</sub>-Einheit beteiligt ist, wurden Deuterierungsversuche mit dem thermisch und solvolytisch stabilsten Komplex der hier beschriebenen Verbindungsreihe, nämlich  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)(PPh<sub>3</sub>)(CONH<sub>2</sub>) (Ib), durchgeführt. Löst man (Ib) in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, so erhält man erst nach mehrstündiger "Kontaktzeit" vorwiegend  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)(PPh<sub>3</sub>)(COND<sub>2</sub>). In geringem Umfang entstehen infolge der langen Kontaktzeit mit dem Deuterierungsmittel auch andere CO-haltige Komplexe (IR-spektroskopisch erkennbar). Deuteroaktivere Solventien wie CDCl<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>OD erwiesen sich für derartige Austauschversuche als ungeeignet. So zersetzt sich (Ib) in CDCl<sub>3</sub> unter Eliminierung der (CONH<sub>2</sub>)-Gruppe und in CH<sub>3</sub>OD bildet es gemäss Gl (11) den Ester  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)(PPh<sub>3</sub>)(COOCH<sub>3</sub>)<sup>21</sup>, der IR-spektroskopisch identifiziert wurde:



$\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)(PPh<sub>3</sub>)(COND<sub>2</sub>) zeigt im Vergleich zu (Ib) erwartungsgemäss keine Absorptionen zwischen 3450 und 3180 cm<sup>-1</sup> [ $\nu$ (NH<sub>2</sub>)]. Sie treten nach 2520 und 2350 cm<sup>-1</sup> [ $\nu$ (ND<sub>2</sub>)] verschoben auf. Eine längerwellige dritte Absorption, wie bei (Ib), wird nicht beobachtet. Weiterhin finden sich im Spektrum von  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)(PPh<sub>3</sub>)(COND<sub>2</sub>) zwischen 1610–1550 cm<sup>-1</sup> nur noch 2 Absorptionen. Die im Festkörperspektrum von (Ib) bei 1556 cm<sup>-1</sup> auftretende, intensitätsstarke, dritte Absorption findet sich im Spektrum der deuterierten Verbindung nach 1185 cm<sup>-1</sup> verschoben. Desgleichen erfährt die breite Bande bei 1235 cm<sup>-1</sup> (Ib) eine Verschiebung nach 1030 cm<sup>-1</sup>. Beide Absorptionen können somit zweifelsfrei Schwingungen der NH<sub>2</sub>-Gruppe zugeordnet werden [ $\delta$ (NH<sub>2</sub>),  $\rho$ (NH<sub>2</sub>)]. Für die intensitätsschwachen Banden von (Ib) bei 1090 und 1025 cm<sup>-1</sup> konnte nicht geklärt werden, ob sie inneren Schwingungen der NH<sub>2</sub>-Gruppe (wie in Tabelle 4 und 5 vorgeschlagen) oder Gerüstschwingungen der FeC(O)N-Gruppe angehören. Wegen der benachbarten Absorptionen bei 1084 [ $\nu_1$ (P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>18</sup>] und 1030 cm<sup>-1</sup> [ $\rho$ (ND<sub>2</sub>)] waren keine eindeutigen Intensitätsänderungen feststellbar.

Insgesamt werden die Absorptionen der Carbamoylgruppe wie folgt zugeordnet: Die Banden zwischen 3500 und 3170 cm<sup>-1</sup> entsprechen (NH<sub>2</sub>)-Valenz-

(Fortsetzung S. 129)

TABELLE 4

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN VON  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)L(CONH<sub>2</sub>) (L = CO, PPh<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>) (in cm<sup>-1</sup>)

| Zuordnung   | (Ia), L = CO |                                 | (Ib), L = PPh <sub>3</sub> |                                 | (Ic), L = PEt <sub>3</sub> |                                 |
|---|--------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
|   | KBr/Nujol    | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | KBr/Nujol                  | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | KBr/Nujol                  | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
| ν(NH <sub>2</sub> ) und<br>2 × [ν(C=O),<br>ν(C=N), δ(NH) <sub>2</sub> ]<br>ν I', ν(CH) C <sub>5</sub> H <sub>5</sub><br>ν(ND <sub>2</sub> ) | 3424 m       |                                 | 3445 s-m                   |                                 | 3495 m                     |                                 |
|   | 3285 s       |                                 | 3310 s                     |                                 | 3260 s-m                   |                                 |
|   | 3170 s-m     |                                 | 3188 ss                    |                                 |                            |                                 |
|   | 3120 s-m     |                                 | 3065 s                     |                                 | 3125 m-st                  |                                 |
|   |              |                                 | 2520 s(br) <sup>a</sup>    |                                 |                            |                                 |
|   |              |                                 | 2350 s(br) <sup>a</sup>    |                                 |                            |                                 |
|   |              |                                 | 1920 st                    |                                 |                            |                                 |
|   |              |                                 | 1910 (Sch)                 |                                 |                            |                                 |
|   |              | 2025 sst                        |                            |                                 |                            |                                 |
|   |              | 2015 st(Sch)                    |                            |                                 |                            |                                 |
| ν(CO)   | 1975 sst     | 2031 sst (A')                   |                            | 1919 sst                        | 1898 sst                   | 1914 sst                        |
|   | 1948 sst     | 1970 sst, b (A'')               |                            |                                 | 1860 (Sch)                 |                                 |
|   | 1927 (Sch)   |                                 |                            |                                 |                            |                                 |
|   | 1641 s-m     |                                 |                            |                                 |                            |                                 |
|   | 1604 m       | 1608 st                         |                            |                                 |                            |                                 |
|   | 1555 (Sch)   | 1570 m                          |                            |                                 |                            |                                 |
|   | 1547 st      | 1556 s-m                        |                            |                                 |                            |                                 |
|   | 1418 s-m     |                                 |                            |                                 |                            |                                 |
|   | 1240 m(br)   |                                 |                            |                                 |                            |                                 |
|   |              |                                 | 1655 ss                    |                                 |                            |                                 |
| ν(C=O) + ν(C=N) +<br>δ(NH <sub>2</sub> )  |              |                                 | 1600 s-m                   | 1583 m-st                       | 1610 m-st                  | 1591 m-st                       |
|   |              |                                 | 1555 (Sch)                 |                                 | 1561 (Sch)                 | 1561 (Sch)                      |
|   |              |                                 | 1556 s-m                   | 1555 m                          | 1553 st                    | 1552 m                          |
| ν 8' ν(CC) C <sub>5</sub> H <sub>5</sub><br>ρ(NH <sub>2</sub> )   |              |                                 | 1437 s                     |                                 | 1420 s-m                   |                                 |
|   |              |                                 | 1235 s-m(br)               |                                 | 1215 m-st(br)              |                                 |



|  |                       |  |                    |  |              |
|--|-----------------------|--|--------------------|--|--------------|
| $\delta$ (ND <sub>2</sub> )  |                       |  |                    |  |              |
| $\gamma$ (NH <sub>2</sub> )  | 1099 s-m (br)         | 1185 m-st <sup>a</sup>                             | 1105 s-m (br)      |  |              |
| $\gamma$ (NH <sub>2</sub> )  | 1021 s                | 1091 s-m (br) <sup>b</sup>                         | 1020 s             |  |              |
|  |                       | 1025 s (br)  | 1000 s-m           |  |              |
| $\rho$ (ND <sub>2</sub> )  |                       | 1030 s-m <sup>a</sup>                              |                    |  |              |
| $\nu$ 7 $\gamma$ (CH) C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>  | { 846 s-m             | 842 s  | 846 s-m            |  |              |
| $\nu$ 2 $\gamma$ (CH) C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>  | { 834 m               | 823 s  | 824 m <sup>c</sup> |  |              |
|  | { 745 s (br)          | 637 (Sch)  | 662 m-st (br)      |  | 662 m        |
| $\gamma$ (Fe-C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ ) + $\delta$ (O=C-N) | { 662 st              | 627 m-st   | 640 s-m            |  | 640 m        |
|  | 669 s-m               | 615 m <sup>d</sup>                                 | 620 s-m            |  | 625 (Sch)    |
| $\nu$ 14' $\gamma$ (CC) C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>  | unter $\delta$ (FeCO) | 601 s-m  | 610 s              |  | 602 s        |
|  | { 636 m-st            |  |                    |  |              |
| $\delta$ (FeCO)  | { 603 st              | 575 st   | 588 m-st           |  | 584 (Sch)    |
|  | { 577 sst             | 555 m (Sch)  | 578 st             |  | 579 m-st     |
|  | { 542 m-st            | 529 sst  | 558 (Sch)          |  | 561 (Sch)    |
| $\nu$ (FeC) und  | { 510 m-st (br)       |  |                    |  |              |
| $\nu$ (Fe-C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ )                       | { 500 (Sch)           | 469 s-m  | 482 m (br)         |  | 460 s-m (br) |
|  | { 459 m (br)          |  |                    |  | 437 (Sch)    |
|  |                       |  |                    |  | 400 s-m (br) |
| Ring-Kipp-Schwingung   | { 400 s-m             | unter $\gamma$ (R)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) | 395 s              |  |              |
|  | { 385 s-m             |  |                    |  |              |
| $\nu$ ( $\pi$ -C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Fe)   | { 365 m               | 362 s  | 375 s              |  |              |
|  |                       |  | 348 s-m            |  |              |

<sup>a</sup> Absorptionen von  $\pi$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)(PPh<sub>3</sub>)(COND<sub>2</sub>). <sup>b</sup> Mit  $\nu_1$ (P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>c</sup> Mit  $\nu$ (CH<sub>2</sub>). <sup>d</sup> Mit  $\delta$ (R(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)).

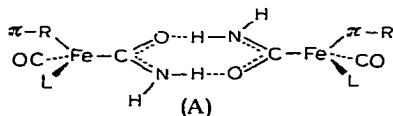
TABELLE 5

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTION VON  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{CONH}_2)$  (L = CO, PPh<sub>3</sub>) UND (III):  
 $(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$  (in  $\text{cm}^{-1}$ )

| Zuordnung   | (IIa), L = CO               |   | (IIb), L = PPh <sub>3</sub> |                                 | (III)          |                                 |
|---|-----------------------------|---|-----------------------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------|
|   | KBr/Nujol                   | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> | KBr/Nujol                   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | KBr/Nujol      | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
| $\nu(\text{NH}_2)$ und  | 3475 s                      |   | 3475 m                      |                                 | 3482 s-m       |                                 |
| $2 \times [\nu(\text{C}=\text{O}),$   | 3395 s-m                    |   | 3264 s-m                    |                                 | 3260 s         |                                 |
| $\nu(\text{C}=\text{N}), \delta(\text{NH}_2)]$  | 3275 s                      |   | 3105 m                      |                                 | 3140 s-m       |                                 |
| $\nu(\text{CH}) \text{ C}_3\text{H}_4\text{-R}$   | 3150 s-m                    |   | 1919 sst                    | 1919 sst                        | 2005 sst       | 2023 st                         |
| $\nu(\text{CO})$  | { 2025 sst                  | 2026 sst (A')                                 | 1615 m-st                   | 1585 m-st                       | 1950 sst       | 1968 sst                        |
|   | { 1959 sst                  | 1967 sst (A'')                                | 1572 m                      |                                 | 1609 st        | 1603 st                         |
|   | { 1602 st                   | 1607 st                                       | 1572 m                      |                                 | 1597 (Sch)     | 1570 m-st                       |
| $\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{N})$   | { 1572 st (br)              | 1568 m-st                                     | 1557 st                     | 1553 m-st                       | 1578 st        | 1556 m                          |
| + $\delta(\text{NH}_2)$   |                             | 1557 (Sch)                                    |                             |                                 | 1567 (Sch)     |                                 |
| $\nu(\text{CC}) \text{ C}_3\text{H}_4\text{-R}$   | 1404 s                      |   | 1414 ss                     |                                 |                |                                 |
| $\rho(\text{NH}_2)$   | 1237 m-st (br)              |   | 1235 m (br)                 |                                 | 1233 m-st (br) |                                 |
| $\gamma(\text{NH}_2)$   | 1096 s-m (br)               |   | 1094 m <sup>a</sup>         |                                 | 1102 s-m (br)  |                                 |
|   | { 853 s-m                   |   | 853 s                       |                                 |                |                                 |
| $\gamma(\text{CH}) \text{ C}_5\text{H}_4\text{-R}$  | { 841 s                     |   | 833 s                       |                                 |                |                                 |
|   | { mit $\delta(\text{FeCO})$ |   | 658 s-m (br)                |                                 |                |                                 |
| $\gamma(\text{Fe}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix}) + \delta(\text{O}=\text{C}=\text{N})$ | { 635 st (br)               |   |                             |                                 | 659 s-m        |                                 |
|   | { 610 st                    |   |                             |                                 | 649 s-m        |                                 |
| $\delta(\text{FeCO})$   | { 570 st                    |   |                             |                                 | 635 s-m        |                                 |
|   | { 545 (Sch)                 |   |                             |                                 | 616 s-m        |                                 |
| $\nu(\text{FeC})$   |                             |   |                             |                                 | 600 s-m        |                                 |
|   |                             |   |                             |                                 | 563 m-st       |                                 |
|   |                             |   |                             |                                 | 539 st         |                                 |

<sup>a</sup> Mit  $\nu_1(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$

schwingungen. Bemerkenswert erscheint, dass in der Mehrzahl der Fälle 3 Banden auftreten [zu erwarten nur 2 Banden nämlich  $\nu_{as}(\text{NH}_2)$  und  $\nu_s(\text{NH}_2)$ ] und, dass eine Bande immer sehr langwellig verschoben ist. Möglicherweise liegt Fermiresonanz zwischen den (NH<sub>2</sub>)-Valenzschwingungen und den Obertönen der Banden bei 1610–1550 cm<sup>-1</sup> vor. Denkbar wäre aber auch, dass im *Festzustand* 2 Komplexeinheiten über Wasserstoffbrücken entsprechend (A):

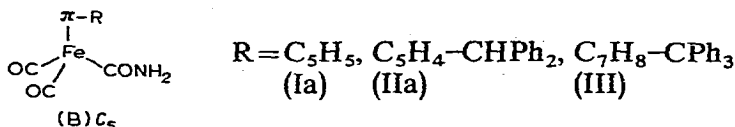


L = CO, PPh<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>; R = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-CHPh<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>-CPh<sub>3</sub>.

assoziiert und hierin die langwellige Lage der  $\nu(\text{NH}_2)$  begründet ist. Es kann nämlich nur die Absorption bei 3480 cm<sup>-1</sup> zweifelsfrei einer endständigen (NH)-Valenzschwingung zugeordnet werden. Von den 3 Banden zwischen 1610 und 1550 cm<sup>-1</sup> ist im *Festkörperspektrum* die langwelligste bei ca. 1550 cm<sup>-1</sup> immer die intensitätsstärkste. Sie wird auf Grund der Ergebnisse der Deuterierung jeweils der  $\delta(\text{NH}_2)$ -Deformationsschwingung zugeordnet. Die beiden kurzwelligeren und intensitätsschwächeren Banden werden den gekoppelten  $\nu(\text{CO})$  und  $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingungen der (CONH<sub>2</sub>)-Gruppe zugeschrieben<sup>3,4</sup>. Bemerkenswert erscheint hier, dass sich in Lösung die Intensitätsverhältnisse der 3 Banden zwischen 1610 und 1550 cm<sup>-1</sup> umkehren. Die kurzwelligste Bande bei 1610 cm<sup>-1</sup> ist bei Lösungsspektren immer die intensitätsstärkste Absorption. Ein zu den Carbamoylverbindungen spektroskopisch vollkommen analoges Verhalten zeigen zahlreiche organische Säureamide<sup>22</sup>. Das gilt sowohl für die Lage der (NH<sub>2</sub>)-Valenzschwingungen als auch für die Änderung der Intensitätsverhältnisse bei den Banden zwischen 1610 und 1550 cm<sup>-1</sup> in Abhängigkeit vom Aggregatzustand der Spektrenproben<sup>23</sup>. Richards und Thompson<sup>22</sup> führen diese Erscheinung auf die Existenz von Wasserstoffbrücken zwischen Säureamidgruppen im *Festzustand* zurück. Die deuterioempfindliche, breite Bande zwischen 1240 und 1215 cm<sup>-1</sup> ordnen wir (NH<sub>2</sub>)-Rockingschwingungen zu<sup>4,24-26</sup>. Die Banden bei 1090 und 1020 cm<sup>-1</sup> liegen im Bereich der (NH<sub>2</sub>)-Waggingschwingungen<sup>4,25</sup>. Im Gegensatz zu den vergleichbaren Halogenokomplexen  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$  (X = Cl, Br, J) und  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{L})\text{X}$  (L = Organophosphin und -arsin)<sup>27,28</sup> zeigen sämtliche Carbamoylkomplexe im Bereich von 670–610 cm<sup>-1</sup> mehrere Absorptionen unterschiedlicher Intensität, die nicht auf (FeCO)-Deformationsschwingungen zurückzuführen sind. Wir ordnen sie versuchsweise Gerüstdeformationsschwingungen der FeC(O)N-Gruppe [ $\gamma(\text{Fe}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix})$ ,  $\delta(\text{O}=\text{C}=\text{N})$ ]<sup>23,25</sup>, bzw. Twistingschwingungen der NH<sub>2</sub>-Gruppe<sup>4,26</sup> zu. Bei unsymmetrisch substituierten Harnstoffderivaten (R<sub>2</sub>N-CO-NH<sub>2</sub>)<sup>25</sup> treten entsprechende Banden, vermutlich wegen der geringen Masse des NC(O)N-Gerüsts, etwa zwischen 790–730 cm<sup>-1</sup> auf.

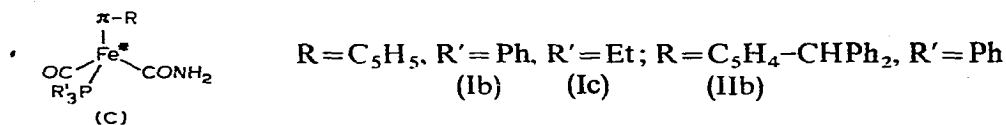
Die *Dicarbonyl-carbamoyl*-Komplexe  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$  (Ia),  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$  (IIa) und  $(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$  (III) zeigen im Bereich endständiger (CO)-Valenzschwingungen 2 nahezu intensitätsgleiche, starke Absorptionen bei ca. 2025 und 1970 cm<sup>-1</sup> (Tabelle 4 und 5). Sie können auf Grund der Intensitätsverhältnisse *cis*-ständigen CO-Gruppen zugeordnet

werden. Dementsprechend besitzen die Verbindungen (Ia), (IIa) und (III) die Struktur (B):



mit einer Symmetrie der Punktgruppe  $C_5$ . Im Festzustand können die Komplexe weiterhin gemäss (A) über schwache Wasserstoffbrücken assoziiert sein. Für die FeCO-Einheiten sind neben den 2 (CO)-Valenzschwingungen ( $A' + A''$ ) im langwelligen Bereich weiterhin 2 (FeC)-Valenzschwingungen ( $A' + A''$ ) und 4 (FeCO)-Deformationsschwingungen ( $2A' + 2A''$ ) zu erwarten. Im Einklang mit den kürzlich erschienenen Arbeiten von Manning<sup>27</sup>, Parker<sup>28</sup> und Bigorgne *et al.*<sup>29</sup> werden sie den Banden zwischen 640 und 450  $\text{cm}^{-1}$  zugeordnet. Obwohl wegen der Lage der Banden in dem sehr engen Frequenzbereich Mischungen zwischen den  $\delta(\text{FeCO})$ - und  $\nu(\text{FeC})$ -Schwingungen gleicher Symmetrie nicht auszuschliessen sind, entsprechen die intensitätsstärkeren und höher frequenten Absorptionen (635–535  $\text{cm}^{-1}$ ) vorwiegend den 4  $\delta(\text{FeCO})$  und die Banden um 500  $\text{cm}^{-1}$  den 2  $\nu(\text{FeC})$ . Aus den eingangs dargelegten Gründen werden letztere nur bei (Ia) zugeordnet. Eine in sämtlichen Carbamoylkomplexen mit substituentenfreien  $\pi$ -Systemen (Ia–c) zu beobachtende, weitgehend lagekonstante Bande bei 460  $\text{cm}^{-1}$  wird einer Gerüstschwingung der FeC(O)N-Gruppe, vermutlich  $\nu(\text{FeC})$ , zugeschrieben.

Die Monocarbonyl-carbamoyl-Komplexe  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$  (Ib),  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PEt}_3)(\text{CONH}_2)$  (Ic) und  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$  (IIb) zeigen entsprechend der einzig möglichen Struktur (C):



(Assoziationen der Komplexe im Festzustand gemäss (A) sind natürlich möglich) für die FeCO-Einheit 1  $\nu(\text{CO})$ -, 1  $\nu(\text{FeC})$ - und 2  $\delta(\text{FeCO})$ -Banden in den Erwartungsbereichen 1920 und 590–530  $\text{cm}^{-1}$ . Das Auftreten dreier mittlerer bis starker Absorptionen zwischen 590 und 530  $\text{cm}^{-1}$  deutet auf eine starke Mischung der  $\nu(\text{FeC})$ - und der  $\delta(\text{FeCO})$ -Schwingungen hin. Die Intensitätszunahme der  $\nu(\text{FeC})$ -Bande dürfte in dieser starken Kopplung begründet sein<sup>28</sup>. Für die Verbindungen vom Strukturtyp (C) ist optische Aktivität zu erwarten<sup>30</sup>.

(2) IR-Spektren von  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$  und  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$

Für die Darstellung des Carbamoylkomplexes (IIb) diente  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$  als Ausgangsmaterial, das gemäss Gl. (3) dargestellt wurde. Als Nebenprodukt entsteht dabei die nichtionische Verbindung  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ . Die charakteristischen Absorptionen dieser Verbindungen sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Anzahl und Lage der  $\nu(\text{CO})$  und  $\delta(\text{FeCO})$  entsprechen den Erwartungen für derartige Komplexe. Beim Vergleich der IR-Spektren von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})$ -

TABELLE 6

IR-ABSORPTIONEN (in cm<sup>-1</sup>)

| Zuordnung  | $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ | Phase                           | $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ | Phase                           |
|--|---|---------------------------------|---|---------------------------------|
| $\nu(\text{CO})$                                     | 2052 st (A'), 2005 sst (A'') <sup>a</sup>   | KBr                             | 1964 st, 1956 st  | KBr                             |
| $\nu(\text{CO})$                                     | 2054 st, 2010 sst   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 1961 st   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
| $\nu(\text{CH})$ $\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-R}$ | 875 s-m, 845 s  | KBr                             | 850 s   | KBr                             |
| $\delta(\text{FeCO})$                                | 636 m (A'), 610 st (A'), 580 sst (A'), 558 st (A'')                                       | Nujol                           | 565 m, 555 m-st   | Nujol                           |

<sup>a</sup> PF<sub>6</sub> an Stelle von Cl:  $\nu(\text{CO})$ : 2053 st, 2014 st, 1979 m.

(PPh<sub>3</sub>)Cl (Tabelle 6) und  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$  (Tabelle 5) fällt auf, dass die  $\nu(\text{CO})$  des Carbamoylkomplexes um mehr als  $40\text{ cm}^{-1}$  nach längeren Wellen verschoben ist und, dass korrespondierend dazu die  $\delta(\text{FeCO})$  um  $20\text{ cm}^{-1}$  kurzweiliger auftreten. Daraus kann gefolgert werden, dass die Carbamoylgruppe im Vergleich zu  $\text{Cl}^-$  ein bedeutend stärkerer  $\sigma$ -Donor ist.

### (3) IR-Spektren der kationischen Eisen-carbonyl-Komplexe aus der Umsetzung mit HCl

Die gemäss Gl. (4) aus den Carbamoylkomplexen entstehenden kationischen Eisen-carbonyl-Verbindungen werden in der Mehrzahl der Fälle als PF<sub>6</sub>-Salze gefällt und auf Grund ihrer charakteristischen  $\nu(\text{CO})$ -Banden identifiziert (Tabelle 7). Die intensitätsstarken Absorptionen der (PF)-Valenzschwingungen finden sich für die PF<sub>6</sub>-Salze bei etwa  $850\text{ cm}^{-1}$ . Die CO-Gruppen-haltigen Eisenkationen sind allgemein auf anderem Weg leichter zugänglich und wurden vielfach mit ihren IR-Spektren in der Literatur beschrieben (Ref. in Tabelle 7), so dass eine IR-spektroskopische Identifizierung der Verbindungen als ausreichend angesehen werden kann. Die Übereinstimmung mit den Literaturdaten ist im allgemeinen sehr gut. Geringfügige Abweichungen beruhen vielfach auf der Verwendung anderer Dispersions- bzw. Lösungsmittel.

TABELLE 7

$\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN (FEST KBr) DER KATIONISCHEN EISEN-CARBONYL-KOMPLEXE (in  $\text{cm}^{-1}$ )

| Ausgangsverbindung<br>(Carbamoylkomplex) | Reaktionsprodukt (Eisen-carbonyl-Komplex)   |   | Ref.         |
|--|---|---|--------------|
|  | Formel  | $\nu(\text{CO})$                              |              |
| (Ia)                                     | $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$                             | 2130 st ( $A_1$ ); 2073 sst, b ( $E$ )        | 31           |
| (Ib)                                     | $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$                 | 2055 st ( $A'$ ); 2001 sst ( $A''$ )          | 6            |
| (Ic)                                     | $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)]\text{PF}_6$               | 2045 st ( $A'$ ); 2004 sst ( $A''$ )          | 7, 32        |
| (IIa)                                    | $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$             | 2123 st ( $A_1$ ); 2080 sst, 2060 sst ( $E$ ) | 8            |
| (IIb)                                    | $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ | 2055 st ( $A'$ ); 2010 sst ( $A''$ )          | Diese Arbeit |
| (III)                                    | $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$              | 2125 st ( $A_1$ ); 2085 st, 2058 st ( $E$ )   | 9            |

### (4) IR-Spektren der Reaktionsprodukte der Jodoxydation

Die bei der Jodoxydation gemäss Gl. (7) und (8) entstehenden Isocyanatokomplexe wurden analytisch und IR-spektroskopisch, die salzartigen Eisen-carbonyl-Komplexe und die nichtionischen Jodo-carbonyl-Komplexe lediglich IR-spektroskopisch identifiziert. Für die beiden zuletzt genannten Verbindungsklassen erscheint dies ausreichend, da sie schon seit längerer Zeit in der Literatur (vgl. Ref. Tabelle 8) beschrieben sind. Im allgemeinen sind von den Verbindungen jedoch nur die kurzweiligen Absorptionen bekannt. Aus diesem Grund werden hier auch die wichtigsten Absorptionen des langweiligen IR-Bereichs mitgeteilt.

Bei sämtlichen Tri- und Di-carbonyl-Komplexen befinden sich auf Grund der Anzahl und Intensität der  $\nu(\text{CO})$ -Banden die CO-Gruppen in *cis*-Stellung zueinander. Die Isocyanatokomplexe zeigen die pseudo-asymmetrische und pseudo-symmetrische Valenzschwingung [ $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ ] sowie die  $\delta(\text{NCO})$  in den

bekanntem Erwartungsbereichen<sup>33</sup>. Letztere sind allgemein intensitätsschwach und treten vielfach im Bereich der  $\delta(\text{FeCO})$  auf. Aus der Lage der mittel-intensiven  $\nu_s(\text{NCO})$ -Absorption oberhalb  $1300\text{ cm}^{-1}$  folgt, dass in den (NCO) Komplexen die NCO-Gruppe über Stickstoff an das Metall koordiniert ist. Bei einer O-Koordination sollte die  $\nu_s(\text{NCO})$ -Bande bei *ca.*  $1250\text{ cm}^{-1}$  oder tiefer erscheinen; vorausgesetzt, dass nicht Fermiresonanz zwischen  $\nu_s(\text{NCO})$  und  $2 \times \delta(\text{NCO})$  eintritt<sup>33</sup>. Die gefundenen  $\delta(\text{FeCO})$  und  $\nu(\text{FeC})$ -Absorptionen (Tabelle 8) entsprechen den Erwartungen für *Dicarbonyl*- und *Monocarbonyl*-Komplexe (siehe oben).

#### IV. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Wegen der Durchführung der einzelnen Versuche in flüssiges NH<sub>3</sub> wird auf die früher beschriebene Experimentiertechnik verwiesen<sup>34</sup>. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman IR-7 Spektralphotometer. Bei Festkörperspektren wurden die Substanzen oberhalb  $670\text{ cm}^{-1}$  fest in KBr und unterhalb  $670\text{ cm}^{-1}$  fest in Nujol vermessen. Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Varian MAT, Modell CH-4B, die Molekulargewichte mit einem Mechrolab 301 A (Hewlett—Packard) gemessen.

##### (1) Darstellung der Carbamoyl-carbonyl-Komplexe

Die Umsetzungen werden in allen Fällen in einem mit Kühlmantel versehenen Schlenkrohr vorgenommen. Das Abdestillieren des flüssigen NH<sub>3</sub> im Hochvakuum muss unbedingt bei *ca.*  $-50^\circ$  erfolgen und kryostatisch geregelt werden, um Zersetzung zu vermeiden. Die Carbamoylverbindungen (Ia–c), (IIa) und (IIb) sind in Benzol und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gut löslich und können somit leicht von dem gleichzeitig entstehenden, in diesen Solventien unlöslichen Ammoniumsalz, abfiltriert werden. Da (IIa) beim Ausfällen mit Petroläther meist ölig anfällt, wäscht man bei  $-70^\circ$  zweimal mit je 10 ml flüssigem NH<sub>3</sub>, wobei die darin schwerlösliche Substanz analysenrein zurückbleibt. Dieses Verfahren kann auch bei den in flüss. NH<sub>3</sub> unlöslichen Verbindungen (Ib), (Ic), (IIb), und (III) angewendet werden. Da sich der in Benzol nicht lösliche Komplex (III) in Äther und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> langsam zersetzt, wäscht man das Reaktionsgemisch zuerst mit 50 ml Benzol und dann bei  $-70^\circ$  zweimal mit flüssigem NH<sub>3</sub>, um das NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> zu entfernen.

Einwaagen, Reaktionsbedingungen, Analysen, Molekulargewichte und Ausbeuten sind in den Tabellen 9 und 10 zusammengestellt.

##### (2) Darstellung von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{X}$ und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{-Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6$ )

Eine Lösung von 1.837 g (4.85 mMol)  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}^8$  in 50 ml Benzol wird bei  $40^\circ$  unter Rühren langsam mit einer benzolischen Lösung von 1.272 g (4.85 mMol) PPh<sub>3</sub> versetzt. Unter geringfügiger CO-Entwicklung fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der nach *ca.* 15 Min warm filtriert und dann mit 20 ml Benzol gewaschen wird. Ausbeute 81%  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ . (Gef.: C, 71.30; H, 4.73; Cl, 5.26; Fe, 8.80; P, 4.74; C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>ClFeO<sub>2</sub>P ber.: C, 71.22; H, 4.73; Cl, 5.53; Fe, 8.71; P, 4.83%; Mol.-Gew., 640.99.)

Das grüne Filtrat wird im Vakuum auf 5 ml eingengt und mit 50 ml Petroläther versetzt, wobei  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$  ausfällt. Ausbeute 18%. (Gef.: C, 72.60; H, 4.84; Cl, 5.32; Fe, 8.89; P, 5.32; C<sub>37</sub>H<sub>30</sub>ClFeOP ber.: C, 72.50; H, 4.93; Cl, 5.78; Fe, 9.11; P, 5.05%; Mol.-Gew., 612.92.)

TABELLE 8

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN (cm<sup>-1</sup>) DER REAKTIONSPRODUKTE DER JODOXYDATION

| Jodoxydation von:<br>Isocyanatokomplexe<br>Zuordnung | Ref. 15   |                   | Ref. 16   |  |                                 |
|--|---|-------------------|---|--|---------------------------------|
|  | (Ia)<br>$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NCO})$<br>KBr/Nujol | CHCl <sub>3</sub> | (Ib)<br>$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{NCO})$<br>KBr/Nujol | (IIa)<br>$(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NCO})$<br>KBr/Nujol | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
| $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$                        | 2255 st   | 2235 m-st         | 2245 sst  | 2250 st  | 2237 st                         |
| $\nu(\text{CO})$                                     | { 2065 st   | { 2060 m (A')     | [ 1962 (Sch)  | [ 2056 st  | 2060 st (A')                    |
|  | { 2008 sst  | { 2013 st (A'')   |   |  |                                 |
| $\nu_{\text{a}}(\text{NCO})$                         | { 1979 (Sch)  | 1330 m            | 1322 m  | 1330 m   | 1332 m                          |
|  | { 1330 m  |                   |   |  |                                 |
| $\delta(\text{NCO})$                                 | { 628 (Sch)   | 635 s             | 588 s   | 596 s (br)   | zu schwach                      |
|  | { 601 (Sch)   |                   |   |  |                                 |
| $\delta(\text{FeCO})$                                | { 596 st  | 585 s             | 564 m   | 567 s-m  | 578 m                           |
|  | { 572 st  |                   |   |  |                                 |
| $\nu(\text{FeC})$                                    | { 531 st  | 525 s             | 530 m-st  | 531 m  | 535 sst                         |
|  | { 485 s-m (A'')   |                   |   |  |                                 |
| $\nu(\text{FeN})$                                    | { 473 s-m (A'')   | 441 s (A')        | 331 s   | 436 s-m  | 333 m                           |
|  | { 441 s (A')  |                   |   |  |                                 |



| Kationische Eisenkomplexe Zuordnung | $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_5]\text{PF}_6$<br>KBr  | 31 | $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{J}$<br>KBr | 27  |
|-------------------------------------|---|----|---|---|
| $\nu(\text{CO})$                    | 2137 st (A <sub>1</sub> )<br>2080 sst (E)   |    | 2048 st<br>2011 st  |   |
| Jodo-carbonyl-Komplexe Zuordnung    | $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$  | 27 | $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{J}$            | 6   |
| $\nu(\text{CO})$                    | $\left. \begin{array}{l} 2037 \text{ st} \\ 1978 \text{ sst} \\ 1953 (\text{Sch}) \end{array} \right\}$           |    | 1938 st   |   |
| $\delta(\text{FeCO})$               | $\left. \begin{array}{l} 609 \text{ m-st} \\ 599 (\text{Sch})^b \\ 569 \text{ st} \end{array} \right\}$           |    | 517 st<br>560 st<br>543 st <sup>d</sup><br>530 sst <sup>d</sup>                 | 581 m<br>558 m<br>548 s <sup>d</sup><br>531 st <sup>d</sup> |
| $\nu(\text{FeC})$                   | $\left. \begin{array}{l} 545 \text{ st (br)} \\ 491 \text{ m (br) (A'')} \\ 440 \text{ s-m} \end{array} \right\}$ |    |   |   |

<sup>a</sup> Ab 650–200 cm<sup>-1</sup> Substanz in Nujol. <sup>b</sup>  $\nu$  14' (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. <sup>c</sup> Mit  $\gamma(\text{C}_6\text{H}_5)$ . <sup>d</sup> Mit Schwingungen des PPh<sub>3</sub>.

TABELLE 9

## CARBAMOYL-CARBONYL-KOMPLEXE DES EISENS; EINWAAGEN UND REAKTIONS-BEDINGUNGEN

| Einwaagen   |                     | Reaktionsbedingungen |
|---|---------------------|----------------------|
| $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$                             | 1.514 g (4.34 mMol) | -40°/10 min          |
| $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{J}$                  | 1.853 g (3.28 mMol) | -33°/10 min          |
| $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)]\text{J}$                  | 1.423 g (3.38 mMol) | -33°/60 min          |
| $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$             | 1.560 g (3.03 mMol) | -40°/10 min          |
| $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ | 2.062 g (3.22 mMol) | -33°/20 min          |
| $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$              | 2.419 g (4.30 mMol) | -50°/5 min           |

Versetzt man eine wässrige Lösung von  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{-Cl}$  mit einer konzentrierten methanolischen Lösung von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , so fällt  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$  aus. (Gef.: C, 60.38; H, 4.36; Fe, 7.34; P, 8.25;  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{-F}_6\text{FeO}_2\text{P}_2$  ber.: C, 60.82; H, 4.04; Fe, 7.44; P, 8.25%; Mol.-Gew., 750.50.)

## (3) Umsetzung der Carbamoyl-carbonyl-Komplexe mit HCl

Leitet man 1–2 Min trockenes HCl in die benzolischen Lösungen der Carbamoylverbindungen (Ia–c), (IIa, b) bzw. in die ätherische Lösung von (III) ein, so fallen die kationischen Komplexe  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L})\text{Cl}]$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$ ),  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]\text{Cl}$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$ ) bzw.  $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{-Cl}$  zusammen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus [Gl. (4)]. Nach dem Abfiltrieren trennt man die beiden Verbindungen entweder durch Auflösen in  $\text{H}_2\text{O}$  und Fällen der Komplexverbindung mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  oder durch Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wobei das Ammoniumsalz ungelöst zurückbleibt. Die Identifizierung dieser Verbindungen erfolgt IR-spektroskopisch (vgl. Tabelle 7).

## (4) Umsetzung der Carbamoyl-carbonyl-Komplexe (Ia, b) und (IIa) mit Jod

Die benzolische Lösung der entsprechenden Carbamoylverbindung wird mit einer solchen von Jod im stöchiometrischen Verhältnis tropfenweise versetzt. Man filtriert sofort das in Benzol unlösliche Gemisch aus  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]\text{J}$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$ ) bzw.  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{J}$ ,  $\text{NH}_4\text{NCO}$  und  $\text{NH}_4\text{J}$  ab und wäscht mit 50 ml Benzol. Das Filtrat enthält die Isocyanatokomplexe (IVa, b) bzw. (V) und die jeweiligen Jodverbindungen [Vgl. Gl (8)].

Durch Behandeln des Rückstandes mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  können  $\text{NH}_4\text{NCO}$  und  $\text{NH}_4\text{J}$  von den ionogenen,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -löslichen Komplexen, die man nach Einengen des Filtrats mit Petroläther fällt, getrennt werden. Im Hochvakuum bei 60° sublimiert nur  $\text{NH}_4\text{NCO}$ , während unter diesen Bedingungen  $\text{NH}_4\text{J}$  zurückbleibt.

Zur Isolierung der roten Isocyanatokomplexe aus dem Filtrat zieht man im Vakuum das Benzol ab und bringt das Gemisch auf eine mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm neutral, Stufe II) beschickte Säule. Mit Benzol erfolgt die Auftrennung in eine braune bzw. grüne untere und eine rote obere Zone. Bei der Eluierung mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden zuerst die Jodo- dann die Isocyanatokomplexe (IVa, b) und (V) erhalten.

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NCO})$  (IVa). Einwaage: 0.762 g (3.44 mMol)  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$  und 0.438 g (1.72 mMol)  $\text{J}_2$ . Ausbeute 37%. (Gef.: C, 43.52; H, 2.34; Fe, 25.12; N, 6.31;  $\text{C}_8\text{H}_5\text{FeNO}_3$  ber.: C, 43.88; H, 2.30; Fe, 25.50; N, 6.39%; Mol.-Gew., 218.97.)

TABELLE 10  
 CARBAMOYL-CARBONYL-KOMPLEXE DES EISENS; ANALYSEN, MOLEKULARGEWICHTE UND AUSBEUTEN

| Carbamoyl-carbonyl-Komplexe   | Analysen gef. (ber.) |                |                  |                | N              | P                         | Mol.-Gew.<br>(osmom. in Benzol) | Ausbeuten<br>(%) |
|---|----------------------|----------------|------------------|----------------|----------------|---------------------------|---------------------------------|------------------|
|   | C                    | H              | Fe               |                |                |                           |                                 |                  |
| $\pi\text{-C}_3\text{H}_3\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ (Ia)                              | 42.78<br>(43.48)     | 3.47<br>(3.19) | 25.11<br>(25.27) | 6.27<br>(6.34) |                | 232 (220.99)              | 73                              |                  |
| $\pi\text{-C}_5\text{H}_3\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ (Ib)                  | 65.70<br>(65.95)     | 4.96<br>(4.87) | 12.39<br>(12.27) | 3.32<br>(3.08) | 6.42<br>(6.80) | 421 (455.28)              | 95                              |                  |
| $\pi\text{-C}_3\text{H}_3\text{Fe}(\text{CO})(\text{PEt}_3)(\text{CONH}_2)$ (Ic)                  | 50.20<br>(50.19)     | 7.23<br>(7.13) | 17.73<br>(17.96) | 4.12<br>(4.50) | 9.80<br>(9.96) | <sup>a</sup> (311.15)     | 62                              |                  |
| $(\pi\text{-C}_3\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ (IIa)             | 64.94<br>(65.14)     | 4.19<br>(4.43) | 14.45<br>(14.42) | 4.04<br>(3.62) |                | 362 (387.22)              | 81                              |                  |
| $(\pi\text{-C}_3\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ (IIb) | 73.26<br>(73.43)     | 5.17<br>(5.20) | 9.21<br>(8.98)   | 2.14<br>(2.25) | 4.81<br>(4.98) | 660 (621.56)              | 63                              |                  |
| $(\pi\text{-C}_3\text{H}_6\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ (III)              | 71.60<br>(70.89)     | 5.17<br>(5.13) | 11.38<br>(11.37) | 2.53<br>(2.85) |                | 510 <sup>b</sup> (491.37) | 77                              |                  |

<sup>a</sup> Zersetzt sich in Lösung. <sup>b</sup> In CHCl<sub>3</sub>.

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{NCO})(\text{IVb})$ . Einwaage: 0.965 g (2.22 mMol)  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$  und 0.282 g (1.11 mMol)  $\text{J}_2$ . Ausbeute 8%. (Gef.: 65.85; H, 4.20; Fe, 12.08; N, 3.22;  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{FeNO}_2\text{P}$  ber.: C, 66.24; H, 4.44; Fe, 12.32; N, 3.09%; Mol.-Gew., 453.26.)

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NCO})(\text{V})$ . Einwaage: 0.860 g (2.22 mMol)  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$  und 0.282 g (1.11 mMol)  $\text{J}_2$ . Ausbeute 33%. (Gef.: C, 65.58; H, 3.97; Fe, 14.21; N, 3.42;  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{FeNO}_3$  ber.: C, 65.49; H, 3.93; Fe, 14.50; N, 3.64%; Mol.-Gew., 385.21.)

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemie, sind wir für die grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten zu grossem Dank verpflichtet.

#### LITERATUR

- 1 R. J. Angelici und D. L. Denton, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 3.
- 2 L. Busetto und R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 391.
- 3 H. Behrens, E. Lindner und P. Pässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 365 (1969) 137.
- 4 H. Behrens, E. Lindner, D. Maertens, P. Wild und R. J. Lampe, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 367.
- 5 J. Palagy und L. Markó, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 453.
- 6 P. M. Treichel, R. L. Subkin, K. W. Barnett und D. Reichard, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1177.
- 7 E. O. Fischer und E. Moser, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 63.
- 8 E. Weiss und W. Hübel, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1186.
- 9 H. J. Dauben Jr. und D. J. Bertelli, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 497.
- 10 D. J. Darensbourg und M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1691.
- 11 E. O. Fischer und R. D. Fischer, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 919.
- 12 A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4821.
- 13 R. B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1962) 1918.
- 14 R. J. Angelici und A. E. Kruse, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 461.
- 15 R. J. Angelici und L. Busetto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3197.
- 16 M. Graziani, L. Busetto und A. Palazzi, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 261.
- 17 R. B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1417.
- 18 J. Goubeau, R. Baumgärtner, W. Koch und U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 337 (1965) 174.
- 19 D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1350.
- 20 D. J. Parker und M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc.*, (1970) 480.
- 21 R. B. King, M. B. Bisnette und A. Fronzaglia, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1965) 341.
- 22 R. E. Richards und H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, (1947) 1248.
- 23 T. Miyazawa, T. Shimanouchi und S. Mizushima, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 408.
- 24 W. Kutzelnigg und R. Mecke, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 549.
- 25 C. J. Jose, *Spectrochim. Acta*, 25A (1969) 111.
- 26 D. Doskocilova und B. Schneider, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 27 (1962) 2605.
- 27 A. R. Manning, *J. Chem. Soc.*, (1968) 1670.
- 28 D. J. Parker, *J. Chem. Soc.*, (1970) 1382.
- 29 M. Pankowski und M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 227; M. Pankowski und M. Bigorgne, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 267 (1968) 1809.
- 30 H. Brunner, H. D. Schindler, E. Schmidt und M. Vogel, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 515.
- 31 R. B. King, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 964.
- 32 R. J. Haines, A. L. Du Preez und J. L. Marais, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 405.
- 33 R. A. Bailey, S. J. Kozak, T. W. Michelson und W. N. Mills, *Coord. Chem. Rev.*, 6 (1971) 407 und die dort zit. Lit.
- 34 H. Behrens und J. Vogel, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2220.
- 35 H. Krohberger, J. Ellermann und H. Behrens, *Z. Naturforsch.*, im Erscheinen.