

Preliminary communication

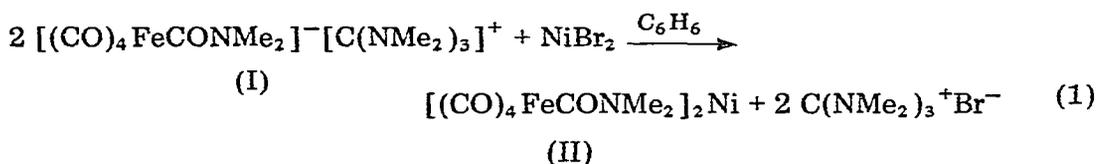
DAS EISENTETRACARBONYLCARBAMOYL-ANION ALS KOMPLEX-LIGAND; DARSTELLUNG EINES BIS(EISENTETRACARBONYLCARBAMOYL)NICKEL-KOMPLEXES

WOLFGANG PETZ

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, 355 Marburg/Lahn, Lahnberge (Deutschland)
 (Eingegangen den 12. April 1977)

Kürzlich berichteten wir über ein Verfahren, anionische Carbamoylkomplexe von Pentacarbonyleisen und Tetracarbonylnickel in präparativ befriedigenden Ausbeuten durch Umsetzung der Carbonyle mit Tetrakis(dimethylamino)methan darzustellen [1]. Die thermische Stabilität und die gute Löslichkeit des salzartigen Komplexes $[(\text{CO})_4\text{FeCONMe}_2]^-[\text{C}(\text{NMe}_2)_3]^+$ (I) haben uns veranlasst, die chemischen Eigenschaften des Anions, insbesondere das nukleophile Verhalten der peripheren CONMe_2^- -Gruppe gegen verschiedene Lewisäuren, näher zu studieren.

Die Umsetzung von I mit wasserfreiem Nickelbromid in Benzol bei Raumtemperatur führt in nahezu quantitativer Ausbeute zu einer kristallinen, schwarz glänzenden Komplexverbindung (II), die sich in unpolaren Lösungsmitteln mit tief-violetter Farbe löst. Die Charakterisierung der entstandenen Produkte lässt auf Bildungsgleichung 1 schließen:



II zersetzt sich langsam in Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit. Sublimierbarkeit im Hochvakuum und Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln weisen auf einen kovalenten Bindungscharakter hin. Die Struktur von II ist jedoch mit den üblichen spektroskopischen Methoden nicht eindeutig zu bestimmen. Prinzipiell sind drei Strukturmodelle vorstellbar, die der analytischen Zusammensetzung unter Nutzung aller potentieller basischer Zentren gerecht werden:

Präparative Vorschrift

1.77 g (4.6 mMol) $[(\text{CO})_4\text{FeCONMe}_2][\text{C}(\text{NMe}_2)_3]$ werden mit 1.20 g (5.5 mMol) wasserfreiem Nickel(II) bromid unter Inertgas in einem Stickstoffkolben zusammengegeben, mit 80 ml absolutiertem Benzol überschichtet und magnetisch gerührt. Bereits nach wenigen Minuten beginnt sich die überstehende Lösung tief-violett zu färben. Nach einer Reaktionszeit von 2–3 Stunden bei Raumtemperatur wird über eine G3 Fritte filtriert und die Lösung im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Nach Waschen mit wenig kaltem Pentan und erneutem Filtrieren erhält man ein fast schwarzes kristallines Produkt, das sich in unpolaren Lösungsmittel mit tief-violetter Farbe löst. Ausbeute 1.13 g (92% d.Th. Fp. 218°C (Zers.) (Gef.: C, 31.04; H, 2.59; Fe, 19.80; N, 5.46; Ni, 10.40. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{NiO}_{10}$ ber.: C, 31.24; H, 2.25; Fe, 20.70; N, 5.20; Ni, 10.90%) Molgewicht (massenspektrom.) 538.

Literatur

- 1 W. Petz, *J. Organometal. Chem.*, **90** (1975) 223.
- 2 E.O. Fischer, H.J. Beck, C.G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler, *Chem. Ber.*, **109** (1972) 162.
- 3 W. Petz, *J. Organometal. Chem.*, **72** (1974) 369.
- 4 W. Petz und A. Jonas, *J. Organometal. Chem.*, **120** (1976) 423.
- 5 W. Petz und J. Pebler, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 6 W. Petz, *Z. Naturforsch. B*, **31** (1976) 1007.
- 7 G.F. Emerson, K. Ehrlich, W.P. Gierung und P.C. Lauterbur, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 3172.
- 8 E.O. Fischer, E. Winkler, G. Huttner und D. Regler, *Angew. Chem.*, **84** (1972) 214.