

## ÜBER NEUE OLEFIN-DICARBONYL-ISONITRIL-EISEN(0)-KOMPLEXE

HELMUT BEHRENS \*, MATTHIAS MOLL, WERNER POPP, HANS-JÜRGEN SEIBOLD,  
 ERICH SEPP und PETER WÜRSTL

*Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg, 8520 Erlangen  
 (B.R.D.)*

(Eingegangen, den 5. November 1979)

### Summary

The reactions of  $[R_3O]BF_4$  or  $R_3ECl$  ( $R = Me, Et; E = Si, Ge, Sn, Pb$ ) with various olefincyanodicarbonyl ferrates(0)  $[olenFe(CO)_2CN]^-$  ( $olen = C_4H_6, C_5H_8, C_6H_8, C_6H_{10}, C_7H_{10}, C_8H_8, C_8H_{14}$ ), which can be easily synthesized from  $olenFe(CO)_3$  and  $NaN(SiMe_3)_2$ , lead to the neutral isonitrile derivatives  $olenFe(CO)_2CNR$  or  $olenFe(CO)_2CNER_3$ . The 31 new complexes are characterized by their analyses, IR and  $^1H$  NMR spectra.

### Zusammenfassung

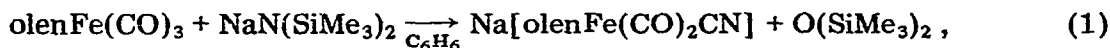
Bei den Reaktionen von  $[R_3O]BF_4$  bzw.  $R_3ECl$  ( $R = Me, Et; E = Si, Ge, Sn, Pb$ ) mit verschiedenen Olefin-cyano-dicarbonyl-ferraten(0)  $[olenFe(CO)_2CN]^-$  ( $olen = C_4H_6, C_5H_8, C_6H_8, C_6H_{10}, C_8H_8, C_8H_{14}$ ), die aus den entsprechenden  $olenFe(CO)_3$ -Komplexen und  $NaN(SiMe_3)_2$  leicht dargestellt werden können, erhält man die neutralen Isonitrilderivate  $olenFe(CO)_2CNR$  bzw.  $olenFe(CO)_2CNER_3$ . Die 31 neuen Komplexe werden analytisch, IR- und  $^1H$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

### Einleitung

In den letzten Jahren haben wir die Reaktionen zahlreicher Olefin-eisen-tricarbonyl-Komplexe mit Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid beschrieben. Je nach Art des olefinischen Liganden können sich hierbei grundsätzlich zwei verschiedene Umsetzungen abspielen, nämlich:

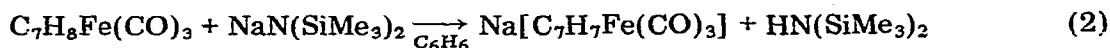
1. die Überführung einer CO-Gruppe in das isoelektronische  $CN^-$ -Anion, die zuerst von Wannagat and Seyffert an den Beispielen des CO und der beiden einkernigen Metallcarbonyle  $Fe(CO)_5$  und  $Ni(CO)_4$  nachgewiesen werden konnte [1].

Bei diesen Reaktionen werden gemäss Gl. 1 Olefin-monocyano-dicarbonyl-



ferrate(0) gebildet, die durch Umsetzung von  $\text{olenFe(CO)}_3$  mit KCN wegen der Abspaltung der entsprechenden Olefinliganden nicht erhalten werden können. Der Primärschritt bei diesen Reaktionen beruht auf einem nukleophilen Angriff des  $\text{NaN(SiMe}_3)_2$  auf das positiviertete C-Atom eines CO-Liganden.

2. Die deprotonierende Wirkung von  $\text{NaN(SiMe}_3)_2$ , die im Falle des  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe(CO)}_3$  ( $\text{C}_7\text{H}_8$  = Cycloheptatrien) zum Tricarbonyl-eisen-cycloheptatrienid-Anion  $[\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7\text{Fe(CO)}_3]^-$  führt [2] (Gl. 2).



Durch eine Röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass die  $\text{Fe(CO)}_3$ -Gruppe an den Allylanion-Teil des  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Ringsystems gebunden ist, während dessen Dienteil koordinativ nicht beansprucht wird [3,4].

Nach der unter 1. beschriebenen Methode konnten bisher die in Tab. 1 zusammengestellten Olefin-monocyano-dicarbonyl-ferrate(0) dargestellt werden.

Die  $[\text{olenFe(CO)}_2\text{CN}]^-$ -Anionen (olen = Butadien, Cyclohexa-1,3-dien, und Cyclooctatetraen) lassen sich zu den betreffenden Isocyanwasserstoffderivaten  $\text{olenFe(CO)}_2\text{CNH}$  bzw.  $\text{olenFe(CO)}_2\text{CND}$  protonieren bzw. deuterieren und mit  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  in die entsprechenden Ethylisonitrilkomplexe  $\text{olenFe(CO)}_2\text{CNEt}$  überführen [9]. Vor kurzem konnten wir über die Röntgenstrukturanalyse speziell der Cyclohexa-1,3-dien-Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe(CO)}_2\text{CNEt}$  berichten [10].

Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist es, durch weitere Umsetzungen von Olefin-monocyano-dicarbonyl-ferraten(0) mit  $[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$  ( $\text{R} = \text{Me, Et}$ ) bzw.  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{GeCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  und  $\text{Et}_3\text{PbCl}$  neue Olefin-dicarbonyl-isonitril-eisen(0)-Komplexe darzustellen, die bisher auf anderen Wegen nicht zugänglich gemacht werden konnten.

### Präparative Ergebnisse

Die Darstellung dieser neuen Olefin-dicarbonyl-isonitril-eisen(0)-Verbindungen, deren Farben und Aggregatzustände bei Raumtemperatur aus Tab. 2 her-

TABELLE 1  
OLEFIN-MONOCYANO-DICARBONYL-FERRATE(0)

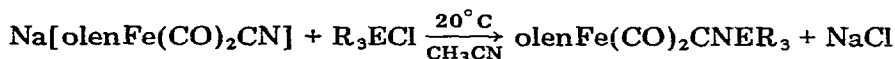
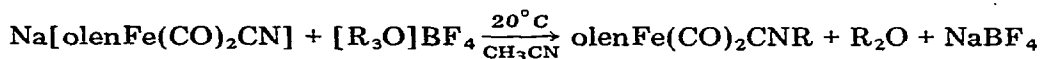
Olefinligand	Komplex	Lit.
Butadien	$[\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe(CO)}_2\text{CN}]^-$	5
Penta-1,3-dien	$[\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe(CO)}_2\text{CN}]^-$	6
Isopren	$[\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe(CO)}_2\text{CN}]^-$	7,8
Cyclohexa-1,3-dien	$[\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe(CO)}_2\text{CN}]^-$	5
Hexa-1,3-dien	$[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe(CO)}_2\text{CN}]^-$	6
2,3-Dimethylbutadien	$[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe(CO)}_2\text{CN}]^-$	6
Cyclohepta-1,3-dien	$[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe(CO)}_2\text{CN}]^-$	8
Cyclooctatetraen	$[\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe(CO)}_2\text{CN}]^-$	5
2,5-Dimethylhexa-1,3-dien	$[\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe(CO)}_2\text{CN}]^-$	8

TABELLE 2

FARBEN UND AGGREGATZUSTÄNDE VON  $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNR}$  UND  $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNER}_3$  BEI RAUM-TEMPERATUR

Olefinligand	Komplex	Farbe	Aggregatzustand
Butadien	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	gelb	Öl
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	tieforange	kristallin
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	orange	kristallin
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	gelb	kristallin
Penta-1,3-dien	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	gelb	Öl
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	tieforange	Öl
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	orange	Öl
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	gelb	Öl
Isopren	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNEt}$	rotbraun	Öl
Cyclohexa-1,3-dien	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	gelb	kristallin
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	tieforange	kristallin
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	orange	kristallin
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	gelb	kristallin
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNPbEt}_3$	gelb	kristallin
Hexa-1,3-dien	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	gelb	Öl
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	tieforange	Öl
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	orange	Öl
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	gelb	Öl
2,3-Dimethylbutadien	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	gelb	kristallin
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	tieforange	Öl
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	orange	Öl
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	gelb	Öl
Cyclohepta-1,3-dien	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	gelb	kristallin
	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	tieforange	kristallin
	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	orange	kristallin
	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	gelb	kristallin
Cyclooctatetraen	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	rot	kristallin
2,5-Dimethylhexa-1,3-dien	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	gelb	Öl
	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	tieforange	Öl
	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	orange	Öl
	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	gelb	Öl

vorgehen, erfolgt im Sinne der beiden Gleichungen:



(olen = die in Tab. 1 aufgeführten Olefinliganden; E = Si, Ge, Sn, Pb; R = Me, Et).

Sämtliche Komplexe, die sich bei Luftzutritt augenblicklich zersetzen, sind in unpolaren Lösungsmitteln sehr gut löslich. Während sich die Alkylderivate im allgemeinen als recht stabil erweisen, sind die übrigen Komplexe deutlich unbeständiger. Sämtliche Verbindungen lassen sich durch ihre Massen-, IR- und NMR-Spektren identifizieren.

### IR-Spektren

Die kurzwelligen IR-Spektren der in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelösten Komplexe  $\text{olenFe}$ -

TABELLE 3

$\nu(\text{CN})$ - UND  $\nu(\text{CO})$ -VALENZSCHWINGUNGEN IN DEN IR-SPEKTREN VON  $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNR}$   
( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )

Olefinligand	Komplex	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	
Butadien	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	2165st	1987sst	1930sst
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	2070st	1979sst	1940sst
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	2056st	1973sst	1932sst
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	2070st	1975sst	1928sst
Penta-1,3-dien	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	2162st	1983sst	1927sst
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	2060st	1970sst	1930sst
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	2065st	1969sst	1922sst
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	2059st	1967sst	1918sst
Isopren	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNET}^*$	2156st	1990sst	1935sst
Cyclohexa-1,3-dien	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	2168st	1983sst	1927sst
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	2060st	1970sst	1930sst
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	2055st	1967sst	1929sst
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	2059st	1963sst	1915sst
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNPbEt}_3$	2053st	1961sst	1908sst
Hexa-1,3-dien	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	2160st	1980sst	1925sst
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	2060st	1971sst	1931sst
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	2059st	1967sst	1919sst
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	2058st	1963sst	1917sst
2,3-Dimethylbutadien	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	2156st	1980sst	1923sst
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	2057st	1971sst	1930sst
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	2055st	1963sst	1918sst
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	2054st	1963sst	1914sst
Cyclohepta-1,3-dien	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	2154st	1973sst	1918sst
	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	2055st	1977sst	1927sst
	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	2050st	1967sst	1919sst
	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	2048st	1957sst	1911sst
Cyclooctatetraen	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	2172st	1997sst	1945sst
2,5-Dimethylhexa-1,3-dien	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	2158st	1978sst	1920sst
	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	2058st	1970sst	1930sst
	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	2061st	1965sst	1920sst
	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	2049st	1959sst	1912sst

\* Film.

$(\text{CO})_2\text{CNR}$  (olen =  $\text{C}_4\text{H}_6$ ,  $\text{C}_5\text{H}_8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_8$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ ; R = Me, Et,  $\text{EMe}_3$ ; E = Si, Ge, Sn;  $\text{PbEt}_3$ ) zeigen jeweils drei charakteristische Absorptionen, zwischen 2172–2048, 1997–1957 und 1945–1908  $\text{cm}^{-1}$  (Tab. 3). Die kürzerwellige Bande kann jeweils der  $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung, die beiden längerwelligeren Banden den  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen zugeordnet werden. Damit lassen sich sämtliche Verbindungen eindeutig als Isonitril-dicarbonyl-Komplexe charakterisieren.

Während die Lagen der  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen nahezu unabhängig von der Art des Isonitrilliganden sind, zeigt sich für die  $\nu(\text{CN})$ -Bande in den Alkyl-isonitril-derivaten eine kurzweilige Verschiebung um ca. 100  $\text{cm}^{-1}$  gegenüber denjenigen in den Silyl-, Germyl- und Stannyl-isonitril-Komplexen. Dies zeigt deutlich, dass die  $\text{CNSiMe}_3$ -,  $\text{CNGeMe}_3$ - und  $\text{CNSnMe}_3$ -Liganden im wesentlichen das gleiche Donator-Acceptor-Vermögen bezüglich der Fe-C-Bindung besitzen wie Alkylisonitrile, dass jedoch die  $\text{SiMe}_3$ -,  $\text{GeMe}_3$ - und  $\text{SnMe}_3$ -Gruppen auf-

grund der möglichen  $d\pi-p\pi^*$  Wechselwirkungen mit dem Stickstoff zu einer Schwächung der CN-Bindung führen.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Nachdem der  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNR}$ -Teil ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{EMe}_3$ ;  $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) der neuen Komplexe durch die IR-Spektren charakterisiert wurde, zeigen die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der genannten Verbindungen, dass bei der Alkylierung, Silylierung, Germylierung und Stannylierung der entsprechenden Olefin-cyano-dicarbonylferrat-Anionen die  $\eta^4$ -gebundenen Olefinliganden strukturell unverändert geblieben sind. Man beobachtet nämlich für die Diensysteme dieser Isonitrilverbindungen sowohl die gleiche Anzahl von Signalgruppen als auch die gleiche Multiplettstruktur wie in den vergleichbaren Tricarbonylkomplexen  $\text{oleFe}(\text{CO})_3$  (Tab. 4). Darüberhinaus findet man in den Spektren der neuen Isonitrilderivate jeweils ein scharfes Singulett für die Methylprotonen der verschiedenen Isonitrilliganden.

Betrachtet man die chemischen Verschiebungen für die Protonen der einzelnen Olefinliganden in den Tricarbonylkomplexen  $\text{oleFe}(\text{CO})_3$  und diejenigen in den entsprechenden Isonitrilverbindungen  $\text{oleFe}(\text{CO})_2\text{CNR}$  so zeigt sich eine unterschiedliche Beeinflussung vergleichbarer Protonen. So erwartet man grundsätzlich beim Ersatz einer CO- durch eine CNR-Gruppe eine geringe Hochfeldverschiebung der einzelnen Protonensignale. Während die H-Atome, die nicht direkt am koordinativ gebundenen Dienteil des Olefinliganden sitzen, tatsächlich nur um maximal 0.3 ppm nach höherem Feld verschoben werden, beobachtet man für die Protonen an den koordinativ gebundenen C-Atomen teilweise Hochfeldverschiebungen bis zu 0.72 ppm. Dabei werden die Protonen in 1,4-Stellung des Diengerüsts stets mehr beeinflusst.

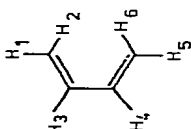
Wie aus den Röntgenstrukturanalysen von  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$  [11] und  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNEt}$  [10] hervorgeht, ist das Eisenatom in beiden Fällen quadratisch-pyramidal von den jeweiligen Liganden umgeben. Solche fünffach koordinierten  $d^8$ -Systeme besitzen nach MO-Berechnungen [12] Fragmentorbitale, deren grösste Elektronendichten hauptsächlich die basalen Liganden beeinflussen. Damit erscheint es plausibel, dass bei Ersatz einer CO- durch eine CNR-Gruppe die Protonen der Olefinsysteme in 1,4-Stellung durch eine verstärkte Wechselwirkung mit dem  $\psi_3$  des Diensystems, hervorgerufen durch das höhere Donatorvermögen des Isonitrilliganden, wesentlich stärker abgeschirmt werden als die Protonen in 2,3-Position.

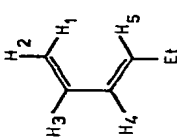
Nachdem die Röntgenstrukturanalyse am Cyclohexa-1,3-dien-Komplex  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNEt}$  [10] ergeben hat, dass der Isonitrilligand eine basale Position einnimmt, ist naturgemäss die Frage von Interesse, ob die übrigen Komplexe die gleiche Struktur besitzen. Aus den IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten können diesbezügliche Rückschlüsse nur in unzureichendem Masse gezogen werden. Aus diesen Gründen wird an anderer Stelle über die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren dieser Komplexe berichtet, wobei gleichzeitig auch das dynamische Verhalten dieser Verbindungen in Lösung untersucht wird [13].

Die Massenspektren dieser Komplexe, über die eine weitere Arbeit ausführlich berichtet, zeigen, dass bei der Reaktion der  $[\text{oleFe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ -Anionen mit  $[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$  bzw.  $\text{R}_3\text{ECl}$  ausschliesslich die Isonitrilverbindungen gebildet werden und ein Angriff der electrophilen Reste R bzw.  $\text{ER}_3$  am Eisen ausgeschlossen werden kann [14].

TABELLE 4

<sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN VON  $\text{oleinFe}(\text{CO})_3$  UND  $\text{oleinFe}(\text{CO})_2\text{CNR}$  IN LÖSUNG  $\text{CDCl}_3$  AUSSER (a)  $\text{CCl}_4$ , (b) ACETON- $d_6$ , (c) BENZOL- $d_6$ , (Chemische Verschiebungen in ppm rel. TMS)

Olefinligand	Komplex	Zuordnung und Chemische Verschiebung					
		H(3/4)	H(1/5)	H(2/6)	N-Me/EMe <sub>3</sub>		
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3^a$	5.37(M, 2H)	1.80(D, 2H)	0.22(D, 2H)			
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}^b$	5.34(M, 2H)	1.44(D, 2H)	-0.10(D, 2H)	3.44(S, 3H)		
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3^c$	5.71(M, 2H)	1.78(D, 2H)	0.24(D, 2H)	0.55(S, 9H)		
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	5.10(M, 2H)	1.23(D, 2H)	-0.35(D, 2H)	0.38(S, 9H)		
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3^c$	5.74(M, 2H)	1.85(D, 2H)	0.27(D, 2H)	1.03(S, 9H)		
		H(3/4)	H(1)	Me	H(6)	H(2)	
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$	5.23(M, 2H)	1.65(D, 1H)	1.43(D, 3H)	1.05(M, 1H)	0.22(D, 1H)	
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	4.94(M, 2H)	1.26(D, 1H)	1.26(D, 3H)	0.61(M, 1H)	-0.20(D, 1H)	
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	5.01(M, 2H)	1.75(D, 1H)	1.26(D, 3H)	0.69(M, 1H)	-0.18(D, 1H)	
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	4.95(M, 2H)	1.78(D, 1H)	1.28(D, 3H)	0.58(M, 1H)	-0.20(D, 1H)	
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	4.93(M, 2H)	1.75(D, 1H)	1.23(D, 3H)	0.50(M, 1H)	-0.26(D, 1H)	
		H(3)	Me	H(1/5)	H(2)	H(4)	
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$	4.98(M, 1H)	2.15(S, 3H)	1.60(M, 2H)	0.42(S, 1H)	0.05(D, 1H)	
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNEt}$	5.05(M, 1H)	2.04(S, 3H)	1.25(M, 2H)	-0.13(S, 1H)	-0.42(D, 1H)	
		H(2/3)	H(1/4)	H(5/6)	N-Me/EMe <sub>3</sub>		
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3^a$	5.25(M, 2H)	3.20(M, 2H)	1.65(M, 4H)			
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}^c$	5.11(M, 2H)	2.84(M, 2H)	1.53(M, 4H)	3.28(S, 3H)		
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3^c$	5.30(M, 2H)	2.96(M, 2H)	1.65(M, 4H)	0.38(S, 9H)		
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3^c$	5.15(M, 2H)	2.88(M, 2H)	1.69(M, 4H)	0.73(S, 9H)		
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3^c$	5.27(M, 2H)	2.86(M, 2H)	1.59(M, 4H)	0.65(S, 9H)		
		H(2/3)	H(1/4)	H(5/6)	N-Me/EMe <sub>3</sub>		
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3^a$	4.98(M, 1H)	2.15(S, 3H)	1.60(M, 2H)	0.42(S, 1H)	0.05(D, 1H)	
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNEt}$	5.05(M, 1H)	2.04(S, 3H)	1.25(M, 2H)	-0.13(S, 1H)	-0.42(D, 1H)	
		H(2/3)	H(1/4)	H(5/6)	N-Me/EMe <sub>3</sub>		
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3^a$	5.25(M, 2H)	3.20(M, 2H)	1.65(M, 4H)			
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}^c$	5.11(M, 2H)	2.84(M, 2H)	1.53(M, 4H)	3.28(S, 3H)		
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3^c$	5.30(M, 2H)	2.96(M, 2H)	1.65(M, 4H)	0.38(S, 9H)		
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3^c$	5.15(M, 2H)	2.88(M, 2H)	1.69(M, 4H)	0.73(S, 9H)		
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3^c$	5.27(M, 2H)	2.86(M, 2H)	1.59(M, 4H)	0.65(S, 9H)		

	H(3/4)	H(2)/Et/H(5)	H(1)	N-Me/EMe <sub>3</sub>
	5.12(M, 2H)	1.81-0.86(M, 7H)	0.20(D, 1H)	
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Fe(CO) <sub>3</sub>	4.95(M, 2H)	1.72-0.41(M, 7H)	-0.32(D, 1H)	3.17(S, 3H)
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> CNMe	4.95(M, 2H)	1.60-0.53(M, 7H)	-0.25(D, 1H)	0.15(S, 9H)
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> CNSiMe <sub>3</sub>	4.85(M, 2H)	1.58-0.52(M, 7H)	-0.41(D, 1H)	0.38(S, 9H)
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> CNGeMe <sub>3</sub>	4.88(M, 2H)	1.60-0.55(M, 7H)	-0.35(D, 1H)	0.40(S, 9H)
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> CNSnMe <sub>3</sub>				
Me	H(1/4)	H(2/3)	N-Me/EMe <sub>3</sub>	
	1.80(D, 2H)	0.20(D, 2H)		
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Fe(CO) <sub>3</sub>	1.87(S, 6H)	-0.52(D, 2H)	3.11(S, 3H)	
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> CNMe	1.95(S, 6H)	-0.40(D, 2H)	0.11(S, 9H)	
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> CNSiMe <sub>3</sub>	1.98(S, 6H)	-0.43(D, 2H)	0.44(S, 9H)	
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> CNGeMe <sub>3</sub>	1.95(S, 6H)	-0.47(D, 2H)	0.50(S, 9H)	
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> CNSnMe <sub>3</sub>				
H(2/3)	H(1/4)	H(5/7)	H(6)	N-Me/EMe <sub>3</sub>
	2.94(M, 2H)	1.83(M, 4H)	1.25(M, 2H)	
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> Fe(CO) <sub>3</sub>	4.96(M, 2H)	1.62(M, 4H)	1.07(M, 2H)	3.11(S, 3H)
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> CNMe	5.03(M, 2H)	1.76(M, 4H)	1.20(M, 2H)	0.20(S, 9H)
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> CNSiMe <sub>3</sub>	5.02(M, 2H)	1.74(M, 4H)	1.20(M, 2H)	0.68(S, 9H)
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> CNGeMe <sub>3</sub>	5.01(M, 2H)	1.70(M, 4H)	1.20(M, 2H)	0.50(S, 9H)
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> CNSnMe <sub>3</sub>				
H(1-8)	N-Me			
	5.20(S)			
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Fe(CO) <sub>3</sub> <sup>c</sup>	5.09(S, 8H)	3.23(S, 3H)		
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> CNMe				
H(3)	Me <sup>a</sup>	H(1/5)	Me <sup>b,c</sup>	N-Me/EMe <sub>3</sub>
	1.98(S, 3H)	1.46(M, 2H)	0.87(D, 6H)	0.47(D, 1H)
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> Fe(CO) <sub>3</sub>	4.83(D, 1H)	1.27(M, 2H)	0.92(D, 6H)	0.11(D, 1H)
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> CNMe	4.88(D, 1H)	1.18(M, 2H)	0.86(D, 6H)	-0.20(D, 1H)
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> CNSiMe <sub>3</sub>	4.86(D, 1H)	1.27(M, 6H)	0.88(D, 6H)	-0.20(D, 1H)
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> CNGeMe <sub>3</sub>	4.87(D, 1H)	1.24(M, 2H)	0.91(D, 6H)	0.44(D, 1H)
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> CNSnMe <sub>3</sub>				0.46(S, 9H)
				0.46(S, 9H)

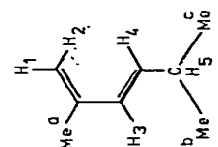
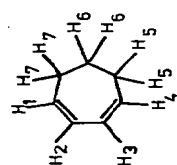
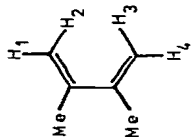
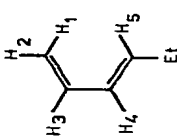


TABELLE 5

VERSUCHSBEDINGUNGEN FÜR DIE DARSTELLUNG DER OLEN $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNR-KOMPLEXE}$ , ANALYSEN UND AUSBEUTEN

Darstellung von olen $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNR}$	Einhwagen (mg/mmol)		Analysen (gef. (ber.) (%))				Ausbeute (%)
	Na[olen- $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}$ ]	$[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4/R_3\text{ECI}$	C	H	E	Fe	
<b>Butadien</b>							
$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	300/1.4	206/1.4	46.69 (46.41)	4.51 (4.38)		26.74 (26.98)	86 (6.77)
$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	327/1.5	163/1.5	45.92 (45.30)	5.14 (5.66)	10.24 (10.59)	20.70 (21.06)	73 (5.28)
$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	327/1.5	230/1.5	38.38 (38.79)	4.68 (4.88)	23.78 (23.44)	17.98 (18.08)	81 (4.52)
$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	327/1.5	299/1.5	38.66 (38.76)	4.22 (4.25)	33.53 (33.36)	15.67 (15.70)	95 (3.46)
<b>Pent-1,3-dien</b>							
$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	311/1.4	200/1.4	48.52 (48.81)	5.01 (5.02)		25.02 (25.27)	71 (6.34)
$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	344/1.5	163/1.5	47.14 (47.38)	5.92 (6.14)	10.37 (10.06)	20.11 (20.00)	68 (5.02)
$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	344/1.5	230/1.5	40.91 (40.82)	5.35 (5.30)	22.35 (22.43)	17.01 (17.25)	78 (4.33)
$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	344/1.5	299/1.5	35.64 (35.73)	4.81 (4.63)	32.49 (32.10)	15.41 (15.10)	89 (3.79)
<b>Isopren</b>							
$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNEt}$	200/0.9	166/0.9	51.13 (51.10)	5.56 (5.57)		23.42 (23.74)	64 (5.96)
<b>Cyclohexa-1,3-dien</b>							
$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	600/2.5	360/2.5	51.51 (51.53)	4.89 (4.76)		23.98 (23.96)	94 (6.01)
$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	361/1.5	163/1.5	50.05 (49.50)	5.44 (5.88)	9.98 (9.65)	19.61 (19.20)	70 (4.81)
$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	361/1.5	230/1.5	42.57 (42.93)	5.07 (5.11)	21.97 (21.62)	16.51 (16.64)	76 (4.17)
$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	361/1.5	299/1.5	38.00 (37.75)	4.49 (4.49)	31.30 (31.09)	14.91 (14.63)	83 (3.67)
$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNPbEt}_3$	361/1.5	495/1.5	35.36 (35.16)	4.38 (4.52)	40.72 (40.44)	10.62 (10.90)	73 (2.73)



<i>Hexa-1,3-dien</i>									
$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNMe$	200/0.8	120/0.8	51.48 (51.10)	5.49 (5.57)	23.88 (23.76)	5.97 (5.96)	62		
$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNSiMe_3$	364/1.5	163/1.5	49.09 (49.16)	6.57 (6.53)	18.78 (19.05)	5.14 (4.78)	73		
$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNGeMe_3$	364/1.5	230/1.5	42.10 (42.68)	5.59 (5.67)	16.41 (16.54)	3.66 (4.15)	79		
$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNSnMe_3$	364/1.5	299/1.5	37.59 (37.55)	5.06 (4.99)	14.51 (14.55)	3.65 (3.65)	80		
<i>2,3-Dimethylbutadien</i>									
$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNMe$	163/0.7	100/0.7	51.48 (51.10)	5.40 (5.57)	23.93 (23.76)	5.81 (5.96)	65		
$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNSiMe_3$	364/1.5	163/1.5	49.39 (49.16)	6.67 (6.53)	19.28 (19.05)	4.92 (4.78)	89		
$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNGeMe_3$	364/1.5	230/1.5	42.11 (42.68)	5.44 (5.67)	16.47 (16.54)	4.61 (4.15)	87		
$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNSnMe_3$	364/1.5	299/1.5	37.27 (37.55)	5.21 (4.99)	14.43 (14.55)	3.61 (3.65)	94		
<i>Cyclohepta-1,3-dien</i>									
$C_7H_{10}Fe(CO)_2CNMe$	160/0.6	90/0.6	53.62 (53.47)	5.54 (5.30)	22.78 (22.60)	5.68 (5.67)	68		
$C_7H_{10}Fe(CO)_2CNSiMe_3$	382/1.5	163/1.5	51.19 (51.16)	6.57 (6.28)	17.89 (18.30)	4.78 (4.59)	82		
$C_7H_{10}Fe(CO)_2CNGeMe_3$	382/1.5	230/1.5	44.06 (44.65)	5.35 (5.48)	15.78 (15.97)	4.39 (4.01)	85		
$C_7H_{10}Fe(CO)_2CNSnMe_3$	382/1.5	299/1.5	39.74 (39.45)	4.97 (4.84)	14.03 (14.11)	3.46 (3.54)	91		
<i>Cyclooctatetraen</i>									
$C_8H_8Fe(CO)_2CNMe$	132/0.5	71/0.5	55.87 (56.06)	4.16 (4.31)	21.60 (21.72)	5.33 (5.45)	78		
<i>2,5-Dimethylhexa-1,3-dien</i>									
$C_8H_{14}Fe(CO)_2CNMe$	250/0.9	135/0.9	55.23 (54.78)	6.51 (6.51)	21.03 (21.22)	5.13 (5.32)	50		
$C_8H_{14}Fe(CO)_2CNSiMe_3$	406/1.5	163/1.5	52.64 (52.34)	6.62 (7.22)	17.54 (17.38)	4.43 (4.36)	69		
$C_8H_{14}Fe(CO)_2CNGeMe_3$	406/1.5	230/1.5	45.28 (45.97)	5.99 (6.34)	15.58 (15.27)	4.48 (3.83)	78		
$C_8H_{14}Fe(CO)_2CNSnMe_3$	406/1.5	299/1.5	41.60 (40.83)	5.36 (5.63)	13.69 (13.56)	3.56 (3.40)	89		

## Experimenteller Teil

Zur Darstellung der Isonitril-Komplexe  $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}; \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3, \text{PbEt}_3$ ) werden die betreffenden Cyanocarbonylmetallate  $\text{Na}[\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CN}]$  (Tab. 1) in  $\text{MeCN}$  gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren (10–30 min) mit den stöchiometrischen Mengen an  $[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) bzw.  $\text{Me}_3\text{ECl}$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) oder  $\text{Et}_3\text{PbCl}$  umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit  $\text{C}_6\text{H}_6$  extrahiert und anschliessend auch dieses Solvenz im Vakuum entfernt. Die so erhaltenen Isonitril-Komplexe fallen als analysenreine Festkörper oder Öle an. Im übrigen lassen sich die Alkyl-isonitril-Derivate chromatographisch reinigen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Akt. I; Petrolätherfraktion: Spuren  $\text{olenFe}(\text{CO})_3$ ; Benzolfraktion:  $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNR}$ ). Einwaagen, Analysenergebnisse und Ausbeuten sind in Tab. 5 angegeben.

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

## Literatur

- 1 U. Wannagat und H. Seyffert, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 457.
- 2 M. Moll, H. Behrens, R. Kellner, H. Knöchel und P. Würstl, *Z. Naturforsch. B.* 31 (1976) 1019.
- 3 P. Hofmann, *Z. Naturforsch. B.* 33 (1978) 251.
- 4 E. Sepp, A. Pürzer, G. Thiele und H. Behrens, *Z. Naturforsch. B.* 33 (1978) 261.
- 5 H. Behrens und M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 416 (1975) 193.
- 6 H. Behrens, M. Moll, W. Popp und P. Würstl, *Z. Naturforsch. B.* 32 (1977) 1227.
- 7 E. Sepp, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1978.
- 8 M. Moll, H. Behrens und W. Popp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458 (1979) 202.
- 9 H. Behrens, M. Moll und P. Würstl, *Z. Naturforsch. B.* 31 (1976) 1017.
- 10 H. Behrens, G. Thiele, A. Pürzer, P. Würstl und M. Moll, *J. Organometal. Chem.*, 160 (1978) 255.
- 11 O.S. Mills und G. Robinson, *Acta Cryst.*, 16 (1963) 758.
- 12 A.R. Rossi und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 365.
- 13 M. Moll, H.J. Seibold und W. Popp, *J. Organometal. Chem.*, 191 (1980) 193.
- 14 P. Merbach, P. Würstl, H.-J. Seibold und W. Popp, *J. Organometal. Chem.*, 191 (1980) 205.