

ISONITRILSYNTHESEN AM KOMPLEX

VI *. REAKTIONEN VON ADDUKTEN UNSYMMETRISCHER CARBODIIMIDE AN η -CYCLOPENTADIENYL(DICARBONYL)FERRAT(0). EIN EINFACHER WEG ZU METALLKOMPLEXEN MIT ZWEI VERSCHIEDENEN ISOCYANIDLIGANDEN

WOLF PETER FEHLHAMMER *, GÖTZ CHRISTIAN und ANDREAS MAYR

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstrasse 1, D-8520 Erlangen (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 16. April 1980)

Summary

The unsymmetrical carbodiimides $C_6H_5N=C=NR$ ($R = i-C_3H_7, t-C_4H_9$) add across the $Fe-C(O)$ bond in $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2]^-$ to afford [2+2] cyclic adducts which, upon reaction with protic acids give the diaminocarbene complexes $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2\{C(NHR)NHC_6H_5\}]X$ ($X = Cl, [PF_6]$). With phosgen in the place of H^+ , formation in one step of the chiral diisocyanide complexes $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)(CNR)CNC_6H_5]X$ is achieved. Oxidation with $Ag[PF_6]$ of $[(\eta-C_5H_5)(CO)FeC(=O)N(C_6H_5)C(=NC_6H_5)]^-$ yields $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2]_2$ and free $C(NC_6H_5)_2$, whereas carbodiimide in excess gives rise to the isocyanide bridged dinuclear species $[Fe_2(\eta-C_5H_5)_2(CO)_n(CNC_6H_5)_{4-n}]$ ($n = 2, 3$).

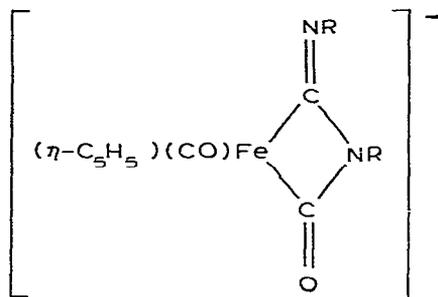
Zusammenfassung

Die unsymmetrischen Carbodiimide $C_6H_5N=C=NR$ ($R = i-C_3H_7, t-C_4H_9$) bilden mit der $Fe-C(O)$ -Bindung in $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2]^-$ [2+2]-Cycloaddukte, die mit Protonensäuren zu den Diaminocarbonkomplexen $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2\{C(NHR)NHC_6H_5\}]X$ ($X = Cl, [PF_6]$) reagieren. Mit Phosgen anstelle von H^+ lassen sich in einem Schritt die chiralen Diisocyanidkomplexe $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)(CNR)CNC_6H_5]X$ aufbauen. Die Oxidation von $[(\eta-C_5H_5)(CO)FeC(=O)N(C_6H_5)C(=NC_6H_5)]^-$ mit $Ag[PF_6]$ führt zur Rückspaltung in die Ausgangskomponenten $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2]_2$ und $C(NC_6H_5)_2$, während überschüssiges Carbodiimid die Bildung der Isocyanid-verbrückten Zweikernkomplexe $[Fe_2(\eta-C_5H_5)_2(CO)_n(CNC_6H_5)_{4-n}]$ ($n = 2, 3$) bewirkt.

* V. Mitteilung siehe Ref. 2.

Einleitung

Die Kombination der drei Komponenten "basisches Metall/Heteroallen/Säure" hat uns neue Wege zu Carben- und Isocyanidkomplexen sowie zu Heteroallen-verbrückten Metallverbindungen eröffnet [1–5]. Aus dem "super-nucleophilen" $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ und Carbodiimiden entstehen Addukte der Form I, die mit Phosgen unter Erhalt beider Metall–Kohlenstoffbindungen direkt in Diisocyanidkomplexe $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{CNR})_2]^+$ übergeführt werden [1].



(I)

Derartige Reaktionen, die den Aufbau ungesättigter Systeme "am schützenden Metall" ermöglichen, sind in Anbetracht der dort veränderten Reaktivitätsverhältnisse ("Umpolung") von synthetischem Interesse.

Wir berichten im folgenden über einige Umsetzungen solcher Chelatvierring-Addukte aus $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ und unsymmetrischen Carbodiimiden, von denen wir uns u.a. einen Zugang zu Komplexen des Typs $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{CNR}^1)\text{CNR}^2]^+$ mit chiraalem Eisenatom erwarteten.

Ergebnisse und Diskussion

1. Adduktbildung aus Carbodiimiden und $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$

Die Umsetzung zwischen $\text{Na}[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ und Carbodiimid $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCNR}$ (IIa, $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$; IIb, $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$) in Tetrahydrofuran-Lösung lässt sich IR-spektroskopisch verfolgen. Im Verlauf von ca. 1 (IIa) bzw. 24 Stunden (IIb) ist die $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$ -Absorption des freien Carbodiimids ebenso wie die längerwellige der beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden ($1868, 1780 \text{ cm}^{-1}$) des Carbonylmetallats praktisch vollständig verschwunden. Gleichzeitig wächst eine neue, breite und stark strukturierte Bande um 1550 cm^{-1} heraus, während die verbliebene Carbonylabsorption geringfügig nach höheren Wellenzahlen wandert (Tab. 1).

Dieser Befund ist nur mit einer cyclischen Carbamoyl-Chelatstruktur der gebildeten Addukte (IIIa und IIIb) vereinbar, aus der heraus sich auch das Reaktionsverhalten dieser Spezies erklärt (Abschnitt 2, 3).

Im vorliegenden Fall unsymmetrischer Carbodiimide lassen sich jedoch zwei Strukturen A und B formulieren, zwischen denen wir anhand der verfügbaren Daten nicht unterscheiden können. Es ist denkbar, dass beide Isomeren nebeneinander auftreten oder sich leicht ineinander umwandeln, wozu lediglich ein Aufgehen der Carboxamidbindung, Rotation um die $\text{Fe}-\text{C}(\text{Formamidin})$ -

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN (cm⁻¹) DER REAKTIONSPRODUKTE

Verbindung ^a	$\nu(\text{NH})$ ^b	$\nu(\text{CN})$ ^c	$\nu(\text{CO})$ ^c	$\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$ ^b	$\nu(\text{PF}_6)$ ^b
$\text{Na}[\text{FeCp}(\text{CO})_2] + \text{C}(\text{N}-i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{NC}_6\text{H}_5$ (IIIa)			1878sst ^d	1550st(br) ^d	
$\text{Na}[\text{FeCp}(\text{CO})_2] + \text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{N}-i\text{-C}_4\text{H}_9$ (IIIb)			1875sst ^d	1550st(br) ^d	
$[\text{FeCp}(\text{CO})_2]\{\text{C}(\text{NH}-i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{NHC}_6\text{H}_5\}$ [PF ₆] (IVa)	3395, 3340st		2062sst, 2010sst	1533sst	839sst(br)
$[\text{FeCp}(\text{CO})_2]\{\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{NH}-i\text{-C}_4\text{H}_9\}$ [PF ₆] (IVb)	3405st, 3362st		2050sst, 2003sst	1532sst	839sst(br)
$[\text{FeCp}(\text{CO})_2]\{\text{C}(\text{N}-i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CNC}_6\text{H}_5\}$ [PF ₆] (VIa)		2188sst, 2152sst	2020sst	2020sst	832sst(br)
$[\text{FeCp}(\text{CO})_2]\{\text{C}(\text{N}-i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CNC}_6\text{H}_5\}$ [PF ₆] (VIb)		2190sst, 2155sst	2022sst	2022sst	836sst(br)
$[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{CNC}_6\text{H}_5]$ (IX), $m = 3$		1699st ^e	1996st, 1953sst	1791m ^c	
$[\text{FeCp}(\text{CO})\text{CNC}_6\text{H}_5]_2$ (IX), $m = 2$		1681st ^e	1987st, 1948m		

^a Cp = $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$, ^b in KBr, ^c in CH₂Cl₂, ^d in THF, ^e Brückenligand.

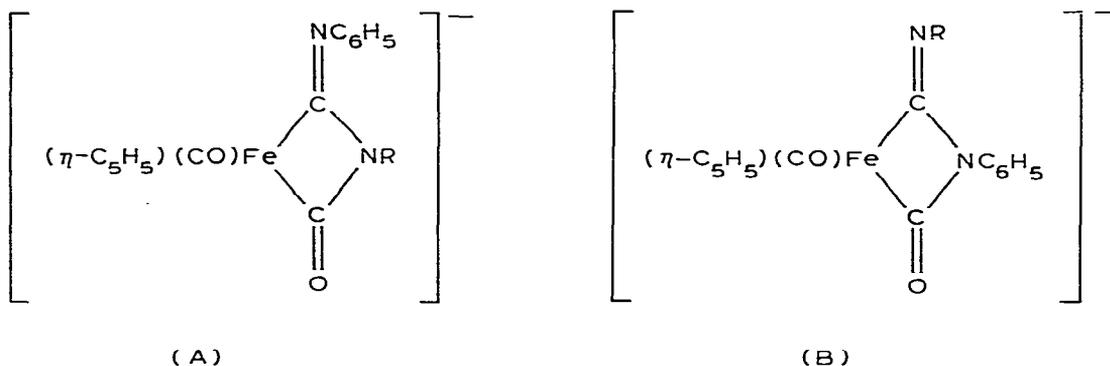
TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN (δ -Werte (ppm), CD₃CN)^a

Verbindung	Temperatur (°C)	-CH ₃	$\rightarrow\text{CH}$	$\eta\text{-C}_5\text{H}_5$	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ NH
IVa	+20	1.30 "t"	4.18 m	5.28 s 5.48 s	~7.2-8.0 m(6 H) ^b	8.61 s(br) 8.80 s(br)
	-30	1.18 d (J 6.5 Hz) 1.34 d	4.10 m	5.30 s 5.50 s	~7.0-7.9 m(6 H) ^b	8.70 s 8.93 s
IVb ^c	+80	1.38 d(J 6.5 Hz)	4.25 m	5.41 s	~7.3-7.9 m	—
	+20	1.59 s	—	5.35 s	~7.3-7.9 m(5 H)	8.65 s
VIa ^d	+20	1.30 d(J 6.0 Hz)	4.20 m	5.22 s	~7.5 m	—
VIb ^d	+20	1.46 s	—	5.21 s	~7.5 m	—

^a JEOL, Modell JNM-60 HL (s, Singulett; d, Dublett; t, Triplett; m, Multipllett; (br), breit). ^b Einschliesslich verdecktem $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}$ -Signal. ^c $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}$: 7.0 s ppm. ^d In CDCl₃.

Bindung und neuerlicher Ringschluss erforderlich wären.



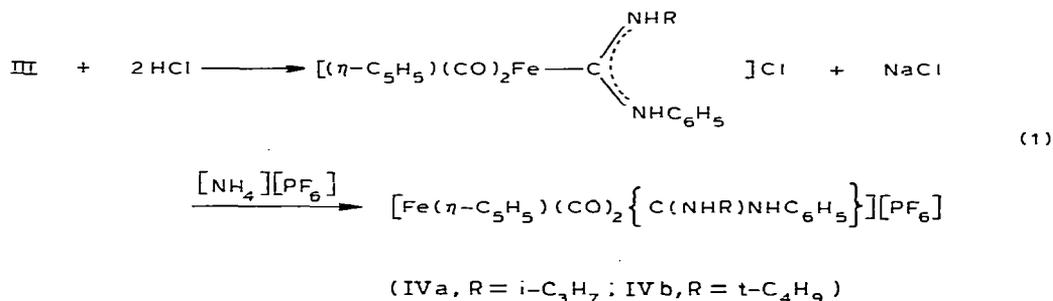
Prozesse dieser Art spielen sicher bei der Diaminocarbenkomplexbildung aus *cis*-[Mn(CO)₄(CNCH₃)₂]⁺ und Methylamin eine Rolle, bei der nachweislich zunächst eine Carbamoylspezies entsteht [6] und erst in einer Folgereaktion die Aminmolekel vom Carbonyl- auf Isocyanidliganden übertragen wird.

Analoge Übertragungsmechanismen, bei denen sich intermediär Chelatvier-ringstrukturen ausbilden, sind für die "Mobilität von Aminsubstituenten" in Carben/Isocyanid-Komplexen verantwortlich gemacht worden [7,8].

Die gelben Natriumsalze der Anionen III lassen sich durch Abziehen des Solvens in Substanz fassen. Bei den im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurde jedoch sofort in Lösung weitergearbeitet.

2. Umsetzungen der Addukte III mit HCl

Bei Protonierung der Addukte III mit zwei Äquivalenten HCl (Gl. 1) erfolgt Spaltung des Vierrings an der C–N(Carboxamid)-Bindung. Die resultierenden



Diaminocarbenkomplexe IV werden aus wässriger Lösung in Form ihrer schwerlöslichen Hexafluorophosphate isoliert. Ihre Charakterisierung erfolgt IR- (Tab. 1) und ¹H-NMR-spektroskopisch (Tab. 2) sowie durch Elementaranalyse (Tab. 3). Von IVa werden zudem die ¹H-NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen mitgeteilt (Fig. 1, Tab. 2) und auf der Grundlage einer idealisierten C_s-Symmetrie des komplexen Kations mit planarer Metall–Carben-Gruppierung interpretiert. Bei uneingeschränkter Rotation um die Metall–C(Carben)- und C(Carben)–Stickstoff-Bindungen wären ein ¹H-NMR-Signal für den Cyclopentadienylliganden, ein Dublett für die beiden Methylgruppen des Isopropyl-

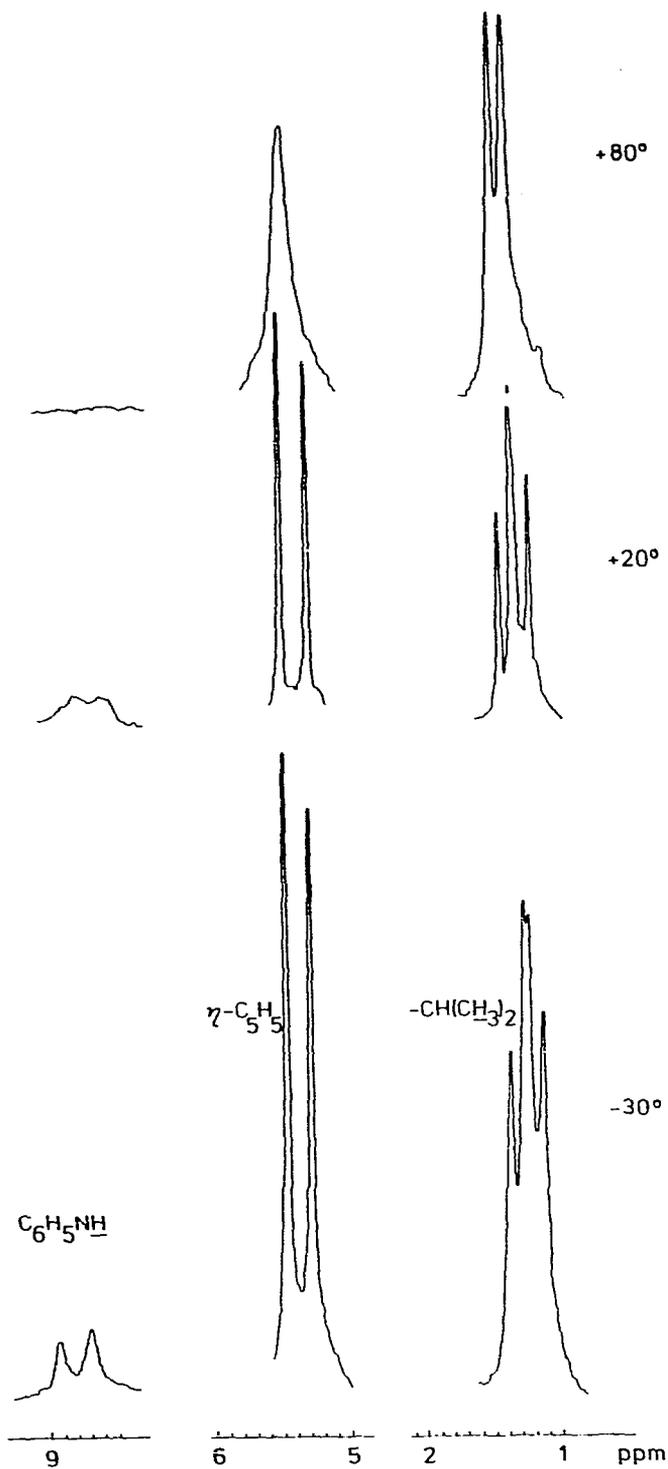
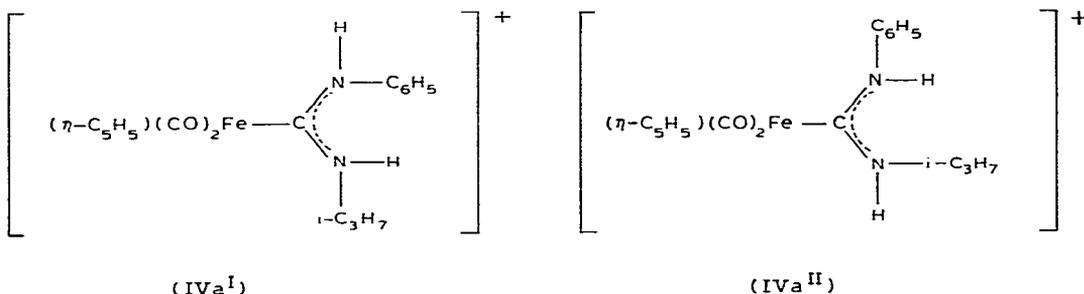


Fig. 1. Charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen von (IVa) bei -30 , $+20$ und $+80^\circ\text{C}$ in CD_3CN .

restes und je ein Signal für das Alkyl- und Aryl-NH-Proton zu erwarten.

Stattdessen werden bei Raumtemperatur zwei scharfe Singulets bei 5.28 und 5.48 ppm ($\eta\text{-C}_5\text{H}_5$) und an Stelle des Methylidubletts ein Triplett (1.30 ppm) gefunden (Fig. 1).

Erst das Spektrum bei -30°C (Fig. 1) macht deutlich, dass es sich bei dem Triplett in Wirklichkeit um zwei eng aneinandergrenzende Dubletts handelt. Für diese Signalverdoppelungen ist zweifellos die bereits mehrfach an Heteroatom-stabilisierten Carbenkomplexen festgestellte gehinderte Rotation um die C(Carben)—Heteroatom-Bindungen (hier: C—N) verantwortlich, wobei als Rotationsisomere aus sterischen Gründen lediglich (IVa^{I}) und IVa^{II} mit jeweils "exo-endo"-Anordnung der N-Substituenten in Betracht kommen [8—11].



Auch das stark verbreiterte Tieffeldsignal bei 8.70 ppm spaltet beim Abkühlen der Probe auf -30°C in zwei relativ breite Singulets auf, die wir dem Phenyl-NH-Proton in verschiedener Umgebung (IVa^{I} , IVa^{II}) zuordnen *. Ihr Intensitätsverhältnis (1/1.2) weist wie das der $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ -Signale (1/1.13) auf fast gleiche Population der beiden Einstellungsmöglichkeiten hin, mit nur leichtem Übergewicht von (IVa^{I}) (vgl. weiter unten sowie [8,10]).

Die Isopropyl-NH-Signale liegen vermutlich unter dem breiten Phenyl-Multiplett (zentriert bei 7.6 ppm), dessen Integration eine relative Intensität entsprechend 6 Protonen ergibt (Tab. 2). Wird nun die Probe erwärmt, bildet sich das "Isopropyltriplett" zum Dublett zurück ($+70^\circ\text{C}$) und die beiden C_5H_5 -Signale koaleszieren ($+78^\circ\text{C}$). Jetzt erhalten auch das "Phenylgebirge" und das Multiplett des tertiären H-Atoms scharfe Konturen. Bereits wesentlich "früher" ($+35^\circ\text{C}$) verschmelzen die beiden $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ -Signale zu einem breiten Singulett. Dieser Befund könnte damit erklärt werden, dass die $\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe zuerst zu rotieren beginnt, weil der Doppelbindungsanteil in der betreffenden C(Carben)—N-Bindung geringer ist als in der C(Carben)— $\text{N}(\text{H})\text{-i-C}_3\text{H}_7$ -Bindung ($\Delta G^\ddagger \approx 18 \text{ kcal/mol}$), eine Deutung, die mit der leichteren Spaltbarkeit dieser Bindung mit Phosgen/Triethylamin in Einklang stünde [12].

Jedoch machen die schon bei 0°C erheblichen NH-Linienbreiten quantitative Aussagen über die $\text{C}=\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5$ -Rotationsbarriere unmöglich.

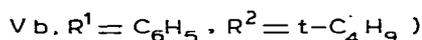
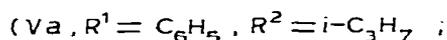
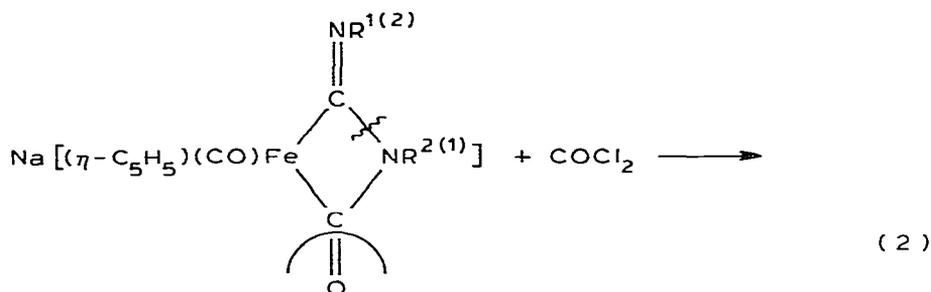
Im Unterschied zu IVa liegt IVb nicht als Rotamerengemisch vor. Vermut-

* Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *N*-Isopropyl-*N'*-phenylthioharnstoff, das zu Vergleichszwecken aufgenommen wurde, liegen die entsprechenden NH-Signale bei 8.8 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$) und 6.7 ppm ($\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH}$).

lich kann der äusserst sperrige *t*-Butylsubstituent nur mehr die *exo*-Position, mit ebenfalls *exo*-ständigem C_6H_5NH , einnehmen.

3. Eintopfsynthese von Diisocyanidkomplexen $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)(CNC_6H_5)CNR][PF_6]$

Carbamoylkomplexe $L_nMC(=O)-NHR$ können mit Phosgen im basischen Milieu in Isocyanidkomplexe umgewandelt werden [13]. Vermutlich greift Phosgen dabei am Sauerstoffatom des Carbamoylliganden an und spaltet formal OH^- heraus. Auch für die Umsetzungen der $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2]^-$ /Carbodiimid-Addukte (III) mit Phosgen, die ohne Basenzusatz nach Gl. 2 direkt die Diiso-



cyanidkomplexe (V) liefern, nehmen wir einen primären Angriff der Lewisäure am exocyclischen Sauerstoff des Chelatliganden an, gefolgt von der Herausspaltung eines Oxidions aus dem Carbamoyl- und Ringöffnung im Formamidinteil des Addukts.

Die zunächst als Chloride anfallenden Komplexe V werden zweckmässig mit $[NH_4][PF_6]$ in die gut kristallisierenden Hexafluorophosphate (VIa, VIb) übergeführt und in dieser Form weiter charakterisiert (Tab. 1–3).

In den IR-Spektren (Tab. 1) treten jeweils zwei Banden über 2150 cm^{-1} auf, also in einem für kationische Isocyanidkomplexe typischen Bereich, während der terminale Carbonylligand knapp über 2000 cm^{-1} absorbiert. Die im KBr-Spektrum von VIb zu beobachtende Aufspaltung der CO-Valenzschwingung ($2020, 2003\text{ sst cm}^{-1}$) ist wahrscheinlich auf einen Festkörpereffekt zurückzuführen. Bemerkenswert ist, dass das Eisenatom in den Diisocyanidkomplexen V bzw. VI (wie auch schon in den Addukten III) pseudotetraedrisch von vier verschiedenen Liganden umgeben und damit chiral ist. Versuche zur Auftrennung des Racemats über Diastereomere wurden nicht unternommen.

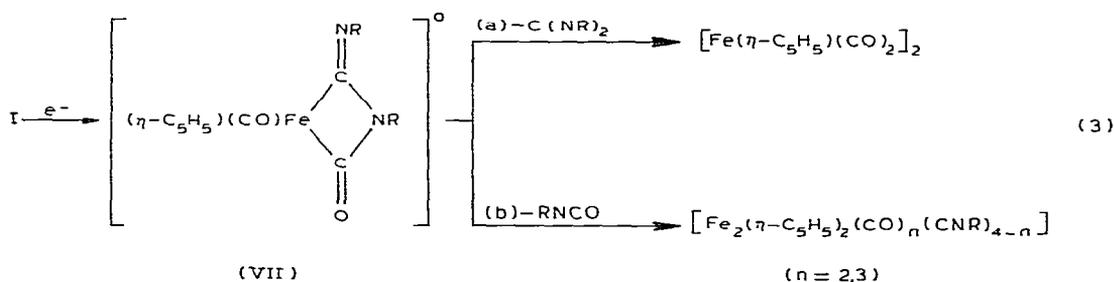
Vor kurzem wurden durch stufenweise Dialkylierung von $Na[Fe(CN)_2(\eta-C_5H_5)CO]$ ähnliche Cyclopentadienyleisen-Komplexe mit zwei verschiedenen Alkylisocyanidliganden dargestellt, einschliesslich zweier Diastereomere, die sich in Lösung als konfigurationsstabil erwiesen [14]. Analog wurden durch Silylierung und Stannylierung von $Na[W(CN)(CO)_4CNC_6H_{11}]$ die Diisocyanid-

komplexe *cis*-W(CO)₄(CNC₆H₁₁)CNR (R = Si(CH₃)₃, Sn(CH₃)₃) erhalten [15].

Darüberhinaus steht als Methode für die Synthese solcher "gemischter" Isocyanidkomplexe nur noch die Substitution mit freiem Isocyanid zur Verfügung, die häufig uneinheitliche Produkte ergibt. Ausnahmen sind hier die glatt verlaufende Halogenid-Brückenspaltung, wie sie beispielweise zur Darstellung von PdCl₂(CNC₆H₁₁)(CNC₆H₄-*p*-CH₃) herangezogen wurde [16], oder Halogenid-Substitutionen z.B. in Mn(CO)_{5-n}(CNR)_nBr, die durch Halogenidionen-Acceptoren (Ag⁺, AlCl₃) unterstützt werden [17].

4. Oxidation mit Ag[PF₆]

Tetrahydrofuranlösungen der anionischen Addukte I bzw. III sind äusserst luftempfindlich. Selbst unter Inertgas nehmen sie schon nach kurzem Stehen einen rotvioletten Farbton an, wie er für [Fe(η-C₅H₅)(CO)₂]₂ und entsprechende Isocyanidderivate charakteristisch ist.



Vom mutmasslichen Primärprodukt der Oxidation (VII) führen zumindest zwei Wege zu derartigen stabilen Zweikernkomplexen: Gl. 3a: Herausspaltung der Carbodiimidmolekel und Rückreaktion zur dimeren Ausgangsverbindung und Gl. 3b: Abspaltung von Isocyanat und Bildung zweikerniger Isocyanidverbrückter Spezies, wie sie z.B. aus der Umsetzung von Na[Fe(η-C₅H₅)(CO)₂] mit Isothiocyanaten [2] oder überschüssigem Carbodiimid (vgl. 5) resultieren.

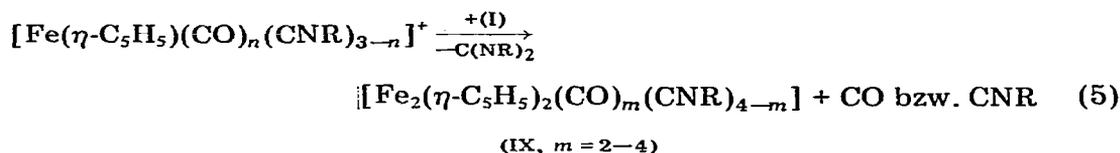
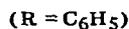
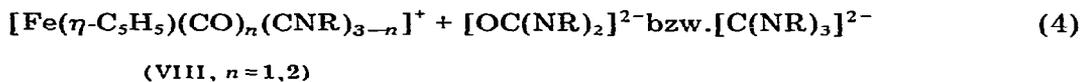
Die gezielte Oxidation des Diphenylcarbodiimidaddukts an [Fe(η-C₅H₅)(CO)₂]⁻ mit Silber-hexafluorophosphat (1/1) verläuft nun ausschliesslich nach 3a. Die ν(CO)-Bande des Addukts bei 1885 cm⁻¹ verschwindet. Neue Absorptionen treten bei 1770, 1950 und 1993 [ν(CO)] sowie bei 2138 cm⁻¹ (ν_{as}(NCN)) auf und beweisen damit das Vorliegen von [Fe(η-C₅H₅)(CO)₂]₂ neben freiem Carbodiimid.

Reaktion von [(η-C₅H₅)(CO)FeC(=NC₆H₅)N(C₆H₅)C(=O)]⁻ mit überschüssigem Carbodiimid

Setzt man [Fe(η-C₅H₅)(CO)₂]⁻ mit der doppelten berechneten Menge Diphenylcarbodiimid um, so färbt sich die Reaktionslösung zusehends tiefviolett. Während die charakteristische ν(CO)-Absorption des 1/1-Addukts I bei 1885 cm⁻¹ allmählich schwächer wird und schliesslich ganz verschwindet, tauchen neue Banden um 1990, 1950 und 1780 cm⁻¹ auf, wie sie für die zweikernige Ausgangsverbindung [Fe(η-C₅H₅)(CO)₂]₂ und ihre Monosubstitutionsprodukte typisch sind. Eine weitere neue Bande bei 1690 cm⁻¹ ordnen wir der ν(CN)-Valenzschwingung von Isocyanidbrücken zu. Durch Chromatographie an Kieselgel/CH₂Cl₂ lassen sich die drei Verbindungen [Fe(η-C₅H₅)(CO)₂]₂,

$[\text{Fe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3\text{CNC}_6\text{H}_5]$ und $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{CNC}_6\text{H}_5]_2$ abtrennen.

Ihre Bildungsweise erklären wir damit, dass überschüssiges Diphenylcarbodiimid ähnlich wie Isothiocyanat [2] als milde Lewissäure wirkt und entsprechend Gl. 4 aus Addukt I ein Anion $(\text{NC}_6\text{H}_5)^{2-}$ bzw. O^{2-} herausspaltet.

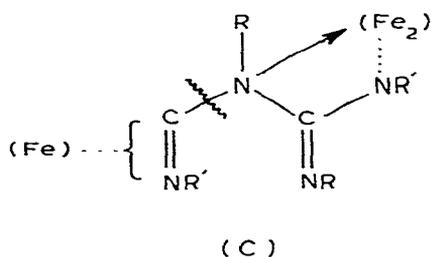


Dadurch entstehen kationische Eisen(II)-Isocyanidkomplexe (VIII), die in einem Folgeschritt (Gl. 5) mit noch unumgesetztem I unter Carbodiimid- und CO- bzw. Isocyanideliminierung zu den stabilen zweikernigen Verbindungen (IX) mit Metall-Metall-Bindung [18] zusammentreten (vgl. hierzu Abschnitt 4).

Auf eine Isolierung der Carbonat-analogen Dianionen $[\text{OC}(\text{NR})_2]^{2-}$ bzw. $[\text{C}(\text{NR})_3]^{2-}$ wurde verzichtet. Ihr Auftreten bei einer Reihe anderer Metall-induzierter "Heteroallen-Disproportionierungen" ist insbesondere durch die Charakterisierung ihrer Metallkomplexe, z.B. $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SCS}_2]^{2-}$ [4], $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNR})(\text{PPh}_3)_2]$ [19] oder $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-OC}(\text{NR})_2\}]$ [20-22] hinreichend bewiesen.

Entsprechende zweikernige Dehydroguanidin-verbrückte Eisenkomplexe entstehen neben $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CNR}$ aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Carbodiimiden. Die hierfür vorgeschlagenen Bildungsmechanismen schliessen so energiereiche Zwischenstufen wie freie Carbenspezies [23] oder Nitrenkomplexe und freies Isocyanid [24] ein.

Demgegenüber legen unsere Ergebnisse einen Reaktionsweg nahe, in dem sich ein zweites Carbodiimidmolekül an das elektronenreiche N-Atom eines bereits $\eta^1(\text{C})$ - oder $\eta^2(\text{CN})$ -koordinierten Carbodiimidliganden addiert; die sich dann anschließende Abspaltung der vorgebildeten Guanidingruppierung aus C wird durch ihre Koordination an ein zweites Eisenkomplexfragment begünstigt.



Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Ausgangsverbindungen. Die Herstellung einer ca. 0.08 M Lösung von $\text{Na}[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ in Tetrahydrofuran erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von Ellis und Flom [25]. Nach gut 2-stündigem Rühren über $\text{NaK}_{2.8}$ -Legierung wurde die Lösung unter leichtem N_2 -Überdruck durch eine mit einer Schicht Seesand beschickte, zuvor ausgeheizte Fritte filtriert. Phosgenlösungen wurden durch Einleiten von COCl_2 in THF bereitet, ihr Gehalt wurde durch Hydrolyse und Titration mit 0.1 M NaOH ermittelt und durch Zumischen von THF auf den gewünschten Wert (ca. 1 M) gebracht. *N,N'*-Diphenylcarbodiimid, *N*-Phenyl-*N'*-isopropylcarbodiimid und *N*-Phenyl-*N'*-*t*-butylcarbodiimid wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert [26].

Ausbeute, Farbe, Schmelzpunkt und Analysenwerte der synthetisierten Komplexe sind in Tab. 3 aufgeführt.

1. **Addukte** $\{\text{Na}[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2] + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCNR}\}$ (I, $R = \text{C}_6\text{H}_5$; IIIa, $R = i\text{-C}_3\text{H}_7$; IIIb, $R = t\text{-C}_4\text{H}_9$). Zu 250 ml einer auf -70°C gekühlten 0.08 M Tetrahydrofuranlösung von $\text{Na}[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ (hergestellt aus 3.54 g (10 mmol) $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$ und 1.35 ml $\text{NaK}_{2.8}$ -Legierung in 250 ml THF) gibt man eine auf gleiche Temperatur gebrachte Lösung von 20 mmol des betreffenden Carbodiimids in etwa 50 ml THF. Nach beendeter Zugabe lässt man langsam auf Raumtemperatur kommen und verfolgt die Adduktbildung IR-spektroskopisch (vgl. Abschnitt 1). Sie ist nach ca. 1 Std (I, IIIa) bzw. 24 Stdn. (IIIb) abgeschlossen.

2. **Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(*N*-alkyl-*N'*-phenyl-diaminocarben)-eisen(II)-hexafluorophosphat**, $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{NHR})\text{NHC}_6\text{H}_5\}][\text{PF}_6]$ (IVa, $R = i\text{-C}_3\text{H}_7$; IVb, $R = t\text{-C}_4\text{H}_9$). In die wieder auf -70°C gekühlte, kräftig gerührte Lösung von IIIa bzw. IIIb (vgl. 1) wird kurzzeitig ein rascher HCl-Gasstrom geleitet. Dabei kann es zur Bildung eines Niederschlages kommen, der aber wieder in Lösung geht. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und trocknet im Ölpumpenvakuum. Dann löst man in möglichst wenig Wasser (10–15 ml) und versetzt mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 3.26 g (20 mmol) $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$. Die i.a. bereits analysenreinen Fällungsprodukte können aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ umkristallisiert werden.

3. **Alkylisocyanid(carbonyl)(η -cyclopentadienyl)(phenylisocyanid)eisen(II)-hexafluorophosphat**, $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CNR})(\text{CO})\text{CNC}_6\text{H}_5][\text{PF}_6]$ (VIa, $R = i\text{-C}_3\text{H}_7$; VIb, $R = t\text{-C}_4\text{H}_9$). In die auf -70°C gekühlte, kräftig gerührte Lösung von IIIa bzw. IIIb (vgl. 1) tropft man 25–30 ml einer ~ 1 M Phosgenlösung in THF, die man zuvor auf die gleiche Temperatur gebracht hat, oder leitet einfach 2–3 Minuten lang einen kräftigen COCl_2 -Strom durch die Lösung. Unter leichter Schaumbildung und Aufhellung der Reaktionslösung fällt ein Feststoff aus, der nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen am Hochvakuum in H_2O aufgenommen wird. Die filtrierte wässrige Lösung wird mit der äquimolaren Menge $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ in 10–15 ml H_2O versetzt, und das ausfallende Produkt aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ umkristallisiert.

TABELLE 3
ANALYSEN UND PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

Verbindung	Farbe	Fp (°C)	Ausbeute (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.))		
					%C	%H	%N
IVa	hellgelb	165 (Zers.)	77	$C_{17}H_{19}F_6FeN_2O_2P$ (484,16)	42,33 (42,17)	4,11 (3,96)	5,86 (5,79)
IVb	zitronengelb	136 (Zers.)	62	$C_{18}H_{21}F_6FeN_2O_2P$ (489,19)	43,68 (43,40)	4,29 (4,25)	5,70 (5,62)
VIa	hellbraun	83	36 ^a	$C_{17}H_{17}F_6FeN_2OP$ (466,15)	43,63 (43,80)	3,57 (3,68)	6,03 (6,01)
VIb	ocker	103,5	37	$C_{18}H_{19}F_6FeN_2OP$ (480,18)	45,03 (45,03)	4,17 (3,99)	5,78 (5,83)
IX, n = 3	tiefviolett	128–130	52	$C_{20}H_{15}Fe_2NO_3$ (429,04)	56,18 (55,99)	3,53 (3,52)	3,31 (3,26)
IX, n = 2	tiefviolett	169 (Zers.)	20	$C_{26}H_{20}Fe_2N_2O_2$ (504,16)	60,92 (61,94)	4,13 (4,00)	5,69 (5,56)

^a Rohausbeute ca. 60%.

4. *Tricarbonylbis*(η -cyclopentadienyl)(phenylisocyanid)eisen, $[\text{Fe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CNC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ und *Bis*[carbonyl(η -cyclopentadienyl)(phenylisocyanid)eisen], $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\mu\text{-CNC}_6\text{H}_5]_2$ (IX). Eine aus 3.54 g (10 mmol) $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$ nach 1 hergestellte $\text{Na}[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ -Lösung wird bei -70°C mit 7.8 g (40 mmol) Diphenylcarbodiimid versetzt. Dann wird zwei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt, zur Trockne abgezogen, mit CH_2Cl_2 extrahiert und in zwei Teilen an Kieselgel/ CH_2Cl_2 (15 \times 5 cm) chromatographiert. Die erste Zone enthält insgesamt 0.6 g (1.7 mmol, 17%) $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$ und die zweite 2.2 g (5.2 mmol) $[\text{Fe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3\text{CNC}_6\text{H}_5]$, während die dritte mit THF ausgewaschen und erneut entwickelt wird (7 \times 5 cm Kieselgel/ CH_2Cl_2). Sie enthält 1.0 g (2 mmol) $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{CNC}_6\text{H}_5]_2$.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und M. Ritter, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16** (1977) 641.
- 2 W.P. Fehlhammer und A. Mayr, *J. Organometal. Chem.*, **191** (1980) 153.
- 3 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und G. Christian, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17** (1978) 866.
- 4 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und H. Stolzenberg, *Angew. Chem.*, **91** (1979) 661; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18** (1979) 626.
- 5 W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg, *Inorg. Chim. Acta*, **44** (1980) L151.
- 6 T. Sawai und R.J. Angelici, *J. Organometal. Chem.*, **80** (1974) 91.
- 7 D.J. Doonan and A.L. Balch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 4769.
- 8 B.V. Johnson, D.P. Sturtzel und J.E. Shade, *J. Organometal. Chem.*, **154** (1978) 89.
- 9 K. Öfele und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 529.
- 10 R.J. Angelici und L.M. Charley, *J. Organometal. Chem.*, **24** (1970) 205.
- 11 R.J. Angelici, P.A. Christian, B.D. Dombek und G.A. Pfeffer, *J. Organometal. Chem.*, **67** (1974) 287.
- 12 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und G. Christian, in Vorbereitung.
- 13 W.P. Fehlhammer und A. Mayr, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 776; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14** (1975) 757.
- 14 B.V. Johnson, D.P. Sturtzel und J.E. Shade, *Inorg. Chim. Acta*, **32** (1979) 243.
- 15 D. Achatz, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg, 1978.
- 16 T. Boschi, B. Crociani, M. Nicolini und U. Belluco, *Inorg. Chim. Acta*, **12** (1975) 39.
- 17 P.M. Treichel und D.W. Firsich, *J. Organometal. Chem.*, **172** (1979) 223.
- 18 Vgl. jedoch: M. Benard, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 2782.
- 19 F.L. Bowden, R. Giles und R.N. Haszeldine, *Chem. Commun.*, (1974) 578.
- 20 W.T. Flannigan, G.R. Knox und P.L. Pauson, *Chem. Ind.*, (1967) 1094.
- 21 J.A.J. Jarvis, B.E. Job, B.T. Kilbourn, R.H.B. Mais, P.G. Owston und P.F. Todd, *Chem. Commun.*, (1967) 1149.
- 22 R.J. Doedens, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 2323.
- 23 N.J. Bremer, A.B. Cutcliffe, M.F. Farona und W.G. Kofran, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3264.
- 24 J.D. Cotton und S.D. Zornig, *Inorg. Chim. Acta*, **25** (1977) L133.
- 25 J.E. Ellis und E.A. Flom, *J. Organometal. Chem.*, **99** (1975) 263.
- 26 S. Hünig, H. Lehmann und G. Grimm, *Liebigs Ann. Chem.* **579** (1953) 77.