

SYNTHESEN IM SYSTEM {CARBONYLMETALLAT/KETENIMIN/SÄURE}

I. IMINOACYL- UND AMINOCARBENKOMPLEXE

WOLF PETER FEHLHAMMER *, PETER HIRSCHMANN und ANDREAS MAYR

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

(Eingegangen den 27. Juli 1981)

Summary

$[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ and $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ react with $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}'$ ($\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$, $\text{R}' = \text{Ph}$; $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, Ph , *p*-Tol; $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{Ph}$) to give primary adducts containing $\eta^1\text{-C}$ coordinated ketenimine and secondary products of ferrazetidine-type structure which have been isolated using bulky cations like $[\text{NBu}_4]^+$. On mono-protonation these species yield iminoacyl, on di-protonation amino-carbene complexes.

Zusammenfassung

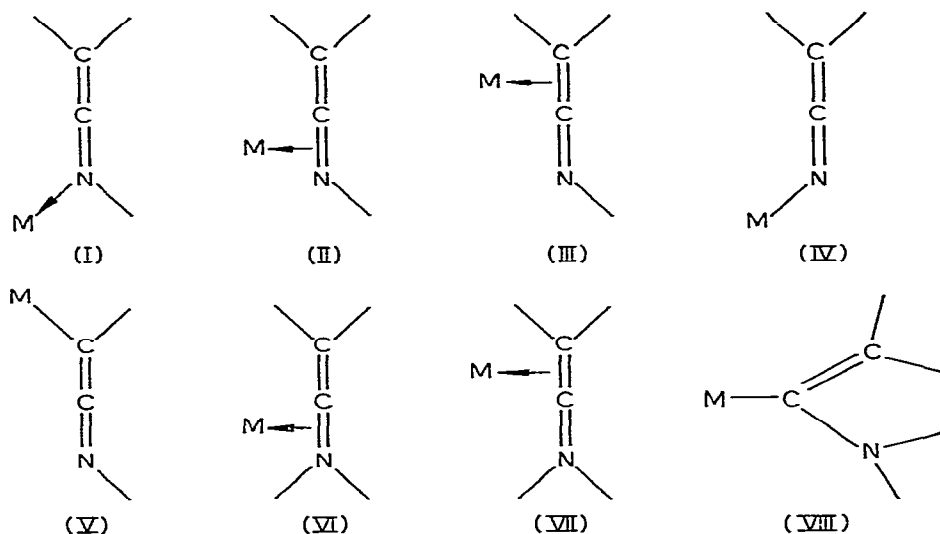
$[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ und $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ bilden mit $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}'$ ($\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$, $\text{R}' = \text{Ph}$; $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, Ph , *p*-Tol; $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{Ph}$) Primäraddukte mit $\eta^1\text{-C}$ -koordiniertem Ketenimin und Sekundärprodukte mit Ferrazetidinstuktur, die sich mit grossvolumigen Kationen wie $[\text{NBu}_4]^+$ isolieren lassen. Ihre Monoprotonierung ergibt Acylimino-, ihre Diprotonierung Aminocarbenkomplexe.

Einleitung

Ketenimine verschiedenster Substitutionsmuster sowie ihre N- oder C-metallierten (Keteniminato-, Keteniminyl-) und N-alkylierten (Ketenimmonium-) Derivate lassen sich besonders einfach in der Ligandensphäre von Übergangsmetallen aufbauen. Hierzu kann man von Carben- oder Carbinkomplexen und freiem Isocyanid [1–3] oder von Isocyanidkomplexen und Carbenquellen (z.B. Diazoalkanen) ausgehen [4]. Ebenso führen aber auch die Protonierung und Alkylierung von α -Cyanoalkylliganden [5], die Insertion von Cyanoolefinen in die Metall-H- [6] oder -alkylbindung [7] und die oxidative Addition von α -Chlorenaminen bzw. geeigneter Vorstufen (1,1-Dichlordicyanoethen/Amin)

an Carbonylmetallate [8–10] zum Ziel. Ein bequemer Zugang zu Keteniminato-komplexen besteht schliesslich in der Umsetzung geeigneter Metallverbindungen mit Tricyanomethanid [11,12].

Von den diskutierten Koordinationsgeometrien I–VIII sind lediglich II (in



[Ni{ η^2 -(NC)₂C=C=NBU^t}(CNBU^t)₂] [4]) und IV (in [Ir{N=C=C(CN)CH(CN)₂}-CO(PPh₃)₂TCNE] [6]) röntgenographisch gesichert. Die Spezies R₂C=C-NR'R'' kann offensichtlich als Drei- (VI, VII) wie als Einelektronendonator fungieren [8]. Entsprechende Komplexe VIII, die als α -metallierte Enamine aufzufassen sind, bilden sich auch aus kationischen Isocyanidkomplexen und CH-aciden Verbindungen im stark basischen [13], oder aus Carbonylhydriden und Inaminen [14]. Erstaunlich ist, dass keine der genannten Komplexsynthesen vom freien Ketenimin ausgeht; nur [Co(η -C₅H₅){Ph₂C=C=NPh}] und die zweiker-nigen Ketenimin-überbrückten Eisenverbindungen [Fe₂{ μ -Ph₂C=C=NR'}(CO)₅L] (L = CO, PPh₃, R = CH₃, Ph) wurden auf diesem direkten Weg erhalten [15], wobei letztere strukturell der Klasse der " σ/π -Vinyl- und Heteroatom-verbrückten Fe₂(CO)₉-Derivate" zuzurechnen sind [16].

Wir haben nun unsere Untersuchungen über metallorganische Synthesemöglichkeiten, die sich aus der Kombination und Variation der drei Komponenten {Metallbase/Heteroallen/Säure} ergeben [17–22], auch auf Ketenimine ausgedehnt, die als Bindeglied zwischen Hetero- und Homoallen besonders interessant erscheinen.

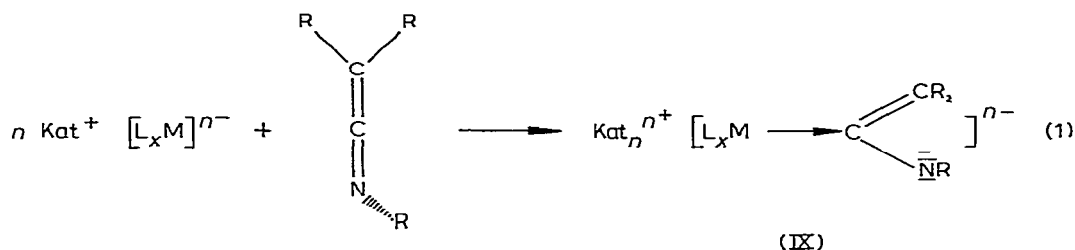
Im folgenden berichten wir über Carbonylmetallat/Ketenimin-Addukte und ihre Umsetzungen mit Protonensäuren.

Ergebnisse und Diskussion

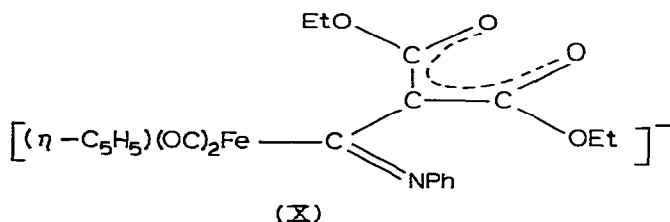
1. Adduktbildung zwischen Ketenimininen und Carbonylmetallaten

Gegenüber den supernucleophilen Metallcarbonylanionen [Cr(CO)₅]²⁻ und [Fe(η -C₅H₅)(CO)₂]⁻ betätigen sich Ketenimine, die im Kontakt mit weniger elektronenreichen Metallen durchaus Donoreigenschaften entfalten (vgl. z.B. II),

nur mehr als Elektronenpaar-Akzeptoren (Gl. 1). Das Abfließen der negativen Ladung vom Metall auf das eintretende Heteroallensystem spiegelt sich klar in den IR-Spektren wider: Die vergleichsweise langwelligeren $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Carbonylmetallate weichen deutlich höherfrequenten CO-Banden, wie umgekehrt neue, langwellige Absorptionen (um 1550 cm^{-1}) auf Kosten der



charakteristischen Bande des freien Ketenimins um 2000 cm^{-1} herauswachsen (Tab. 1). Mit $\overline{\Delta\nu}(\text{CO}) + 150\text{ cm}^{-1}$ besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei der Bildung des $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ /Dicarbethoxyketen-*N*-phenylimin-Addukts, da hier die aufgebrauchte negative Ladung zusätzlich über die *gem*-Diestergruppierung delocalisiert werden kann. Die wesentliche Beteiligung von Grenzform X geht auch aus der ungewöhnlich langwellig verschobenen $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{Ester})$ -Bande (IR(THF): $1669, 1649\text{ cm}^{-1}$) hervor.



Überraschend weisen die Lösungs- wie Festkörper-IR-Spektren der Addukte von $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ an die weniger stark elektronegativ substituierten Ketenimine $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}'$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{Ph}$) nur noch eine $\nu(\text{CO})$ -Absorption auf, die zudem bei wesentlich niedrigeren Wellenzahlen liegt. Dasselbe Phänomen hatten wir bereits bei der Umsetzung von $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ mit Carbodiimiden beobachtet [17,19]. Hier wie dort nehmen wir an, dass sich das stark basische Imino-Stickstoffatom des Primäraddukts IX nucleophil an das C-Atom eines benachbarten Carbonylliganden addiert, wodurch ein Teil der auf das Heteroallen abgeführten Ladung wieder auf die Carbonylmetallatkomponente zurückfließt (Gl. 2).

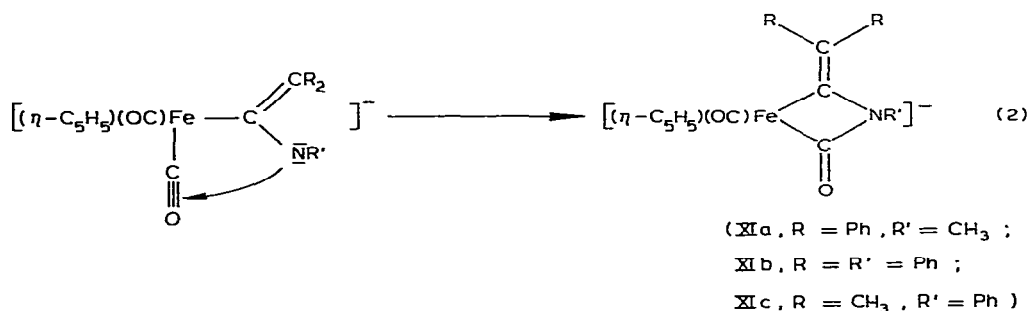
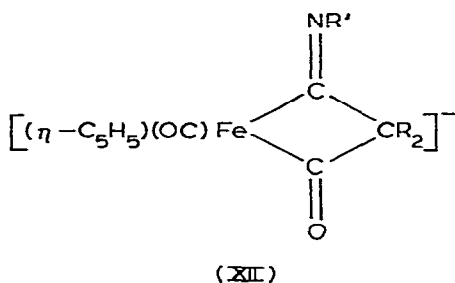


TABELLE 1
CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN (cm⁻¹, KBr)

Verbindung	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{O})$ bzw. $\nu(\text{C}=\text{N})$	Sonstige Banden
Anionische Addukte					
X ^a , b		1995, 1940sst		1540m-st(br)	1669, 1649st $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{Ester})$
XIa ^a , b		1875sst		1525st'sst	
XIa ^c		1859sst		1522st(br)	
XIb ^a , b		1877sst		1523st	
XIb ^c		1876sst		1527st	
XIc ^a , b		1875sst		1540m	
$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5 \{ \text{Ph}_2\text{C}=\text{CN}-p\text{-Tol.} \}]^b$		1980m, 1880sst		1550m-st(br)	
Iminoacylkomplexe					
XIIIa		1990, 1948sst	1612st		
XIIIb		1998, 1945sst	1610st		
XIIIc		2000, 1945sst	1605st		
XIVa		2022, 1970sst	1550st		322s $\nu(\text{PdCl})$
XIVb		2020, 1971sst	1528m-st(br)		338s $\nu(\text{PdCl})$
		2025, 1977sst ^d			
Aminocarbonkomplexe					
XVIa	3320m-st, 3250s	2050, 1988sst		1570st	850sst(br) $\nu(\text{PF}_6)$
XVIb	3220st	2040st, 1996sst		1529st	835sst(br) $\nu(\text{PF}_6)$
XVIc	3320s, 3265st	2042, 1996sst		1550st	845sst(br) $\nu(\text{PF}_6)$
XVIId	3170st	2030Sch, 1995sst		1550s(br)	1740, 1700sst(br) $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{Ester})$
XVII	3225st	2045, 1965st, 1910sst(br) 2045m, 1923st ^d		1525m	825sst(sbr) $\nu(\text{PF}_6)$

^a $\text{K}_x\text{Nb}_{1-x}\text{-Salz}$, ^b In THF, ^c $\text{NBu}_4\text{-Salz}$, ^d In CH_2Cl_2 .

Nicht auszuschließen ist allerdings, dass die Cyclisierung über das terminale Ketenimin-C-Atom erfolgt und eine Metallacyclobutanspezies (XII) resultiert, wie sie bei Reaktionen von α -Chlorenaminen mit $\text{Na}[\text{W}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ oder $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ nachgewiesen wurden [8].



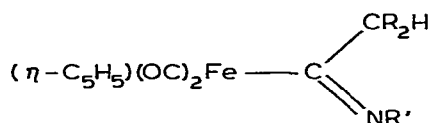
Andrerseits wird jedoch das Verhalten der $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ /Ketenimin-Addukte bei Protonierung (vgl. 2, 3) nur aus der Ferrazetidin-Carbamoyl-Struktur heraus wirklich plausibel. Endgültige Klärung erbrachte hier die Röntgenstrukturanalyse eines Alkylierungsprodukts von XI, über die in der nachstehenden Arbeit berichtet wird. Im Gegensatz zu den sehr labilen Carbonylmetallat/Carbodüimid-Additionsverbindungen [17,19] konnten die mit Ketenimin gebildeten anionischen Chelatkomplexe XI auch in Form ihrer Tetrabutylammoniumsalze isoliert werden. Damit steht ihrer weiteren Reinigung und spektroskopischen wie analytischen Charakterisierung nichts mehr im Wege.

2. Monoprotonierung der Addukte XI: Iminoacylkomplexe

Die vorsichtige Protonierung der anionischen Dicarboxyl(η -cyclopentadienyl)-ferrat/Ketenimin-Addukte XI mit einem Äquivalent HCl führt zu Neutralkomplexen, die sich mit Pentan aus den zur Trockne eingeeengten Reaktionsansätzen extrahieren lassen. Dabei handelt es sich um goldgelbe bis senffarbene kristalline Substanzen, die thermisch recht stabil und in fester Form auch an Luft längere Zeit beständig sind.

Die Anwesenheit zweier $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen in den IR-Spektren (Tab. 1) zeigt an, dass die Ferrazetidin-Ringstruktur von XI in den Monoprotonierungsprodukten nicht erhalten geblieben ist. Angesichts der Säureempfindlichkeit von Carbamoylkomplexen [23] war eine Öffnung des Chelatringes an dieser Bindung auch zu erwarten.

Was jedoch überrascht, ist, dass anstelle der N-protonierten Aminoalkenylkomplexe VIII die isomeren C-protonierten Iminoacylkomplexe XIII entstehen.



(XIII a , R = Ph , R' = CH₃ ;

XIII b , R = R' = Ph ;

XIII c , R = CH₃ , R' = Ph)

TABELLE 2
¹H-NMR-SPEKTREN (δ -Werte (ppm))^a

Verbindung	Temperatur (°C)	Solvens	δ (CH ₃)	δ (C ₅ H ₅)	δ (CH)	δ (C ₆ H ₅)	δ (NH)
<i>Iminocyclkomplexe</i>							
XIIIa	25	CDCl ₃	3,40s	4,60s	5,53s	7,0–7,4m	—
XIIIb	25	CDCl ₃	—	4,42s	5,42s	6,2–7,2m	—
XIIIc	25	CD ₂ Cl ₂	1,26d (J 6,5 Hz)	4,78s	3,0 ^b (J 6,5 Hz)	6,3–7,5m	—
<i>Aminocarbenkomplexe</i>							
XVIa	25	CD ₃ CN	3,53d (J 5,3 Hz)	5,20s	6,16s	7,0–7,7m	—
XVIb	25	CD ₃ CN	—	4,91s	6,26s	6,9–7,8m	10,8(br)
XVIc	25	CD ₃ CN	1,11d (J 6,7 Hz) 1,35d (J 6,7 Hz)	5,40s 5,23s	3,75 ^b (J 6,7 Hz)	7,1–7,7m	11,6(br) ^c
XVI d	78	CD ₃ CN	1,31d (J 6,5 Hz)	5,20s	3,67m	7,1–7,8m	11,2(br)
	25	CD ₃ CN	d	5,11s 5,56s	3,83s	7,1–7,8m	12,3(br)

^a JEOL, Modell JNM-60 HL (s, Singulett; d, Doublett; t, Triplet; q, Quartett; m, Multiplett; (br), breit), ^b Septett, ^c Bei -41°C, ^d CH₃-Ester: 1,33t (J 7,2 Hz), OCH₂-Ester: 4,26q (J 7,2 Hz) (jeweils zusammen mit intensitätschwächerem Triplet bzw. Quartett).

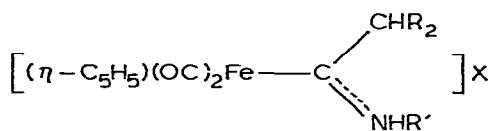
Dies wird sowohl durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) belegt, in denen sich das Singulett des Benzhydryl- (XIIIa, XIIIb) bzw. das Septett des tertiären Isopropyl-H-Atoms (XIIIc) findet, als auch IR-spektroskopisch durch das Fehlen von $\nu(\text{NH})$ -Absorptionen und das Auftreten neuer Banden mittlerer bis starker Intensität bei $>1600\text{ cm}^{-1}$, die wir C=N-Valenzschwingungen zuordnen. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gekühlter Proben von XIIIa zeigen keine Aufspaltung der C_5H_5 - oder CH_3 -Resonanzlinien, was so zu deuten ist, dass entweder die Inversion am Iminostickstoff selbst bei -43°C noch rasch ist, oder, wahrscheinlicher, nur ein Isomeres vorliegt [24]. Bemerkenswert am Fragmentierungsverhalten der Komplexe XIII im Massenspektrometer ist die aus sämtlichen Acyliminokomplexionen erfolgende Herausspaltung der sekundären Alkylgruppe (Tab. 3), die Massenlinien der entsprechenden kationischen Isocyanidkomplexe $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNR}]^+$, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{CNR}]^+$ und $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{CNR}]^+$ haben zumeist hohe Intensität.

Acyliminokomplexe, die auch auf diverse andere Weisen zugänglich sind [25–31] und den Liganden sowohl η^1 - als auch η^2 -koordiniert [27,30,31] enthalten, können gegenüber Metallen in mittleren Oxidationsstufen ihrerseits als Komplexliganden fungieren [32,33].

Aus unseren Versuchen, XIIIa und XIIIb über den Iminostickstoff an Palladium(II) (aus $[\text{PdCl}_2(\text{NPh})_2]$ oder $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$) zu koordinieren, resultierten pulverförmige Festsubstanzen der Zusammensetzung $[\text{Cl}_2\text{Pd}\{\text{R}'\text{N}=\text{C}(\text{CHPh}_2)\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_2]$ (XIVa, $\text{R}' = \text{CH}_3$; XIVb, $\text{R}' = \text{Ph}$), die im IR-Spektrum die erwarteten höherfrequenten $\nu(\text{CO})$ -Banden sowie deutlich abgesenkte $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorptionen aufweisen (Tab. 1). Wegen ihrer Zersetzlichkeit in Lösung wurde auf eine weitere Reinigung dieser Acyliminoligand-überbrückten heterotrimetallischen Substanzen verzichtet.

3. Diprotonierung der Addukte IX bzw. XI: Aminocarbenkomplexe

Die weitere Protonierung der Iminoacylkomplexe XIII bzw. die Protonierung der anionischen (X, XI) und dianionischen Addukte (IX, Kat = Na, $\text{L}_x\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = p\text{-Tol}$, $n = 2$) mit zwei Äquivalenten HCl führt zu den kationischen und neutralen Aminocarbenkomplexen XV und XVII. Während



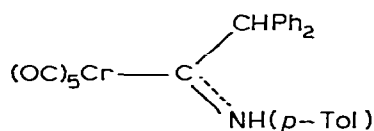
(XV, $x = \text{Cl}$; XVI, $x = \text{PF}_6$)

(XVI a, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$;

XVI b, $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$;

XVI c, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{Ph}$;

XVI d, $\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$, $\text{R}' = \text{Ph}$)



(XVII)

jedoch XVII nach chromatographischer Aufarbeitung in nur 4% Ausbeute in gelben nadeligen Kristalle anfällt, werden bei den kationischen Aminocarben-

TABELLE 3

MASSENSPEKTREN DER IMINOACYLKOMPLEXE XIIIa—XIIIc (70 eV)^a

Ion ^b	XIIIa (R = Ph, R' = CH ₃)		XIIIb (R = R' = Ph)		XIIIc (R = CH ₃ , R' = Ph)	
	m/e	Intensität	m/e	Intensität	m/e	Intensität
M ⁺					323	>0
[M - CO] ⁺	357	8	419	7	295	39
[M - 2 CO] ⁺	329	15	391	34	267	88
[FeCp(CO) ₂ CNR'] ⁺	218	29	280	44	280	2
[FeCp(CO)CNR'] ⁺	190	24	252	28	252	5
[FeCp(CNR')] ⁺	162	81	224	69	224	95
[Fe(Cp)CN] ⁺					147	100
[FeCp] ⁺	121	87	121	98	121	100
Fe ⁺	56	71	56	43	56	98
[R ₂ CCNR'H] ⁺	208	56				
[R ₂ CH] ⁺	167	100	167	100		

^a CH-5 Varian. ^b Cp = η-C₅H₅.

Eisenkomplexen durchwegs Ausbeuten von 50–60% erzielt. Isolierung und Reinigung dieser gelben bis orangefarbenen Salze erfolgen am zweckmässigsten in Form ihrer Hexafluorophosphate (XVI), die in Aceton, CH₂Cl₂ und Acetonitril gut, in Ether wenig und in Pentan und Wasser unlöslich sind. In den IR-Spektren der Komplexe XVI und XVII finden sich sämtliche zu fordernden charakteristischen Frequenzen, insbesondere die scharfe ν(NH)-Bande zwischen 3170 und 3320 cm⁻¹ sowie eine starke Absorption im Bereich von 1520–1575 cm⁻¹, die der ν(C≡N)-Schwingung des Carbenliganden zuzuordnen ist (Tab. 1).

Die ¹H-NMR-Spektren von XVIc und XVIIc zeigen jeweils zwei C₅H₅-Signale im Verhältnis 3/1 und 4/1, in XVIc erscheint zudem das CH₃-Dublett der Isopropylgruppe doppelt (Tab. 2). Wie bei einer Vielzahl ähnlich gelagerter Fälle [22,34] ist dieses Phänomen auf das Vorliegen zweier Isomere (Rotamerer) zurückzuführen, die sich in der Stellung der N-Substituenten (*exo*, *endo*) unterscheiden. Aus der Koaleszenztemperatur der C₅H₅-Signale von XVIc (T_K 78°C) errechnet sich eine C≡N-Rotationsbarriere von 77 ± 2 kJ mol⁻¹. Demgegenüber wird bei Anwesenheit des sterisch besonders anspruchsvollen Benzhydrylsubstituenten (XVIa, XVIb) nur mehr ein Isomeres, vermutlich das *exo*-Isomere, beobachtet (Tab. 2).

Das Massenspektrum von XVII zeigt eine Konkurrenz zwischen dem üblichen stufenweisen CO-Abbau und der Herausspaltung des Benzhydrylrestes (vgl. experimenteller Teil). Die Abspaltung der sekundären Alkylgruppe spielt auch bei der Fragmentierung von Iminoacylkomplexen eine wesentliche Rolle (vgl. 2).

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Stickstoffatmosphäre in getrockneten, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Für die Protonierungen wurde eine Lösung von HCl in Diethylether verwendet, deren Gehalt durch Titration mit 0.1 M NaOH ermittelt wurde. K_xNa_{1-x}[Fe(η-C₅H₅)(CO)₂] [35], [NBu₄][Fe(η-

$C_5H_5)(CO)_2]$ [35], $Na_2[Cr(CO)_5]$ [36] und die Ketenimine $R_2C=C=NR'$ ($R = Ph$, $R' = CH_3$, Ph , p -Tol; $R = CH_3$, $R' = Ph$; $R = CO_2Et$, $R' = Ph$) [37] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Ausbeute, Farbe, Schmelzpunkt und Analysenwerte der synthetisierten Komplexe sind in Tab. 4 aufgeführt.

1. Addukte $\{K_xNa_{1-x}[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2] + R_2C=C=NR'\}$ (XIIa, $R = Ph$, $R' = CH_3$; XIIb, $R = R' = Ph$; XIIc, $R = CH_3$, $R' = Ph$; X, $R = CO_2Et$, $R' = Ph$). Zu 125 ml einer 0.08 M THF-Lösung von $K_xNa_{1-x}[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2]$ gibt man bei $-78^\circ C$ 10 mmol des betreffenden Ketenimins, lässt dann auf Raumtemperatur erwärmen und verfolgt die Adduktbildung IR-spektroskopisch (vgl. Abschnitt 1). Sie ist nach 1/2 (X) bzw. nach ca. 18 h (XIIa–XIIc) abgeschlossen.

2. Addukte $\{[NBu_4^+][Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2] + Ph_2C=C=NR\}$ ($R = CH_3$, Ph). 3.64 g (10 mmol) $[NBu_4^+][Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2]$ werden in 125 ml THF gelöst und bei $-78^\circ C$ mit der äquivalenten Menge Ketenimin versetzt. Man lässt 18 h bei Raumtemperatur rühren, engt dann auf ein Volumen von 20 ml ein und fällt das Produkt durch Zutropfen einer 1/1-Ether/Pentan-Mischung. Zur weiteren Reinigung wird nochmals in THF aufgenommen, über Avicel (Fa. Merck, Darmstadt) filtriert und mit Ether gefällt. Der erhaltene gelbe Feststoff wird im Hochvak. getrocknet.

3. Dicarboxyl(η -cyclopentadienyl) $\{N$ -methyl-diphenylacetimino}eisen, $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2\{C(CHPh_2)NCH_3\}]$ (XIIIa). Addukt XIIa in THF (vgl. 1) wird wieder auf $-78^\circ C$ gekühlt und mit einer Lösung von 10 mmol HCl in Ether versetzt. Dann wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit insgesamt 700 ml Pentan in mehreren Portionen extrahiert. Nach Abziehen des Pentans wird in wenig CH_2Cl_2 gelöst, filtriert, und das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Pentan überschichtet. Bei $-20^\circ C$ kristallisieren 2.04 g honiggelbe Blättchen aus.

4. Dicarboxyl(η -cyclopentadienyl) $\{N$ -phenyl-diphenylacetimino}eisen, $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2\{C(CHPh_2)NPh\}]$ (XIIIb). Addukt XIIb (vgl. 1) wird bei $-78^\circ C$ mit 10 mmol HCl in Ether protoniert. Anschliessend wird wie unter 3. aufgearbeitet: 2.88 g goldgelbe Kristalle.

5. Dicarboxyl(η -cyclopentadienyl) $\{N$ -phenyl-dimethylacetimino}eisen, $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2\{C[CH(CH_3)_2]NPh\}]$ (XIIIc). Zur Lösung von Addukt XIIc in THF (vgl. 1) gibt man bei $-78^\circ C$ 10 mmol HCl in Ether, entfernt nach 10 min das Lösungsmittel und extrahiert den Rückstand wiederholt mit insgesamt 500 ml Diethylether. Dann zieht man erneut zur Trockne ab, nimmt in Dichlormethan auf und chromatographiert an Kieselgel (Fa. Merck: 0.2–0.5 mm). Die 1. Fraktion enthält $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2]_2$, die 2. den gewünschten Komplex, der nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan in Form senfgelber Blättchen (1.25 g) anfällt.

6. $[Cl_2Pd\{CH_3N=C(CHPh_2)Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2\}_2]$ (XIVa). 1.35 g (3.5 mmol) XIIIa und 0.5 g (1.75 mmol) $PdCl_2(\eta^4-C_8H_{12})$ in je ca. 25 ml CH_2Cl_2 werden vermisch. Nach 45 min engt man auf etwa 20 ml ein, fällt den Komplex durch Zugabe von Ether/Pentan und kristallisiert aus CH_2Cl_2 /Ether/Pentan um. 0.95 g ockergelber Feststoff.

7. $[Cl_2Pd\{PhN=C(CHPh_2)Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2\}_2]$ (XIVb). 1.0 g (2.24 mmol) XIIIb und 0.43 g (1.12 mmol) $PdCl_2(NCPh)_2$ in je ca. 25 ml CH_2Cl_2 werden bei Raumtemperatur vereinigt. Nach 1 h wird filtriert (Zellulose), auf 20 ml eingengt und mit Ether/Pentan (1/1) gefällt. 0.85 g ockerfarbener Feststoff.

TABELLE 4
ANALYSEN UND PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

Verbindung	Farbe	Fp. (°C ^a)	Ausbeute (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.) (%))		
					C	H	N
XIa, NBu_4^{n} -Salz	hellgelb	57 (Zers.)	59	$\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{FeN}_3\text{O}_2$ (626,71)	71,18 (72,83)	9,01 (8,69)	4,30 (4,47)
XIb, NBu_4^{n} -Salz	zitronengelb	127 (Zers.)	67	$\text{C}_{43}\text{H}_{56}\text{FeN}_2\text{O}_2$ (688,78)	74,85 (74,98)	8,88 (8,20)	3,83 (4,07)
XIIIa	honiggelb	126	53	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{FeNO}_2$ (385,26)	68,64 (68,59)	4,97 (4,97)	3,65 (3,64)
XIIIb	goldgelb	168 (Zers.)	64	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{FeNO}_2$ (447,32)	72,48 (72,50)	4,79 (4,73)	3,10 (3,13)
XIIIc	senfgelb	94	37	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{FeNO}_2$ (323,18)	63,88 (63,18)	5,32 (5,30)	4,41 (4,33)
XIVa	ockergelb	166 (Zers.)	57	$\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$ (947,80)	55,07 (55,76)	4,19 (4,04)	2,55 (2,96)
XIVb	ocker	123 (Zers.)	71	$\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$ (1071,94)	59,51 (60,51)	4,06 (3,95)	2,35 (2,62)
XVla	zitronengelb	246 (Zers.)	57	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{FeNO}_2\text{P}$ (531,22)	49,84 (49,74)	3,82 (3,80)	2,59 (2,64)
XVlb	hellgelb	188 (Zers.)	48	$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{FeNO}_2\text{P}$ (593,29)	54,48 (54,66)	3,72 (3,74)	2,32 (2,36)
XVlc	orange gelb	211 (Zers.)	61	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{FeNO}_2\text{P}$ (469,16)	43,63 (43,52)	3,98 (3,87)	2,98 (2,99)
XVld	hellgelb	118 (Zers.)	54	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{FeNO}_6\text{P}$ (588,22)	43,03 (43,10)	3,72 (3,79)	2,33 (2,39)
XVII	gelb	116	4	$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{CrNO}_5$ (447,44)	65,67 (65,41)	4,02 (4,01)	2,77 (2,93)

^a Unkorrigiert.

8. {Benzhydryl(*p*-tolylamino)carben}pentacarbonylchrom, $[\text{Cr}\{\text{C}(\text{CHPh}_2)\text{NH-}p\text{-Tol}\}(\text{CO})_5]$ (XVII). 1.19 g (5 mmol) $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ werden in 150 ml THF gelöst und bei -78°C mit 1.42 g (5 mmol) Diphenylketen-*N-p*-tolylimin umgesetzt. Dann lässt man 3.5 h bei Raumtemperatur reagieren, kühlt wieder auf -78°C , gibt 10 mmol HCl in Diethylether zu und zieht dann die flüchtigen Bestandteile ab. Den Rückstand extrahiert man mit insgesamt 500 ml Pentan und engt die Extrakte dann wieder zur Trockne ein. Jetzt wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und bei -8°C an einer Kieselgelsäule (Fa. Merck: 0.2–0.5 mm) chromatographiert. Die erste, grüngelbe Fraktion enthält mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ verunreinigtes Produkt und wird auf einer präparativen Dünnschichtplatte (Kieselgel) weiter aufgetrennt (Laufmittel: Pentan/ CH_2Cl_2 (3/1)). Die erste gelbe Phase wird abgenommen und mit CH_2Cl_2 eluiert. Aus Pentan kristallisieren bei -20°C 0.10 g gelbe Nadeln. Massenspektrum: $[\text{Cr}\{\text{C}(\text{CHPh}_2)\text{NH-}p\text{-Tol}\}(\text{CO})_n]^+$ ($n = 5-0$), $[\text{Cr}\{\text{CNH-}p\text{-Tol}\}(\text{CO})_n]^+$ ($n = 5-0$).

9. {Benzhydryl(methylamino)carben}dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)eisen(II)-hexafluorophosphat, $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{C}(\text{CHPh}_2)\text{NHCH}_3\}(\text{CO})_2][\text{PF}_6]$ (XVIa). XIa (vgl. 1) wird bei -78°C mit der doppelten Menge HCl in Ether (20 mmol) versetzt. Nach 10 min wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 125 ml Aceton aufgenommen. Zu dieser Lösung gibt man 1.63 g (10 mmol) $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$, rührt 1 h, filtriert über Zellulose und engt auf 25 ml ein. Mit Ether fallen acetonehaltige Kristalle aus. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Ether ergibt lösungsmittelfreies Produkt.

10. {Benzhydryl(phenylamino)carben}dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)eisen(II)-hexafluorophosphat, $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{C}(\text{CHPh}_2)\text{NHPh}\}(\text{CO})_2][\text{PF}_6]$ (XVIb). Aus XIb (vgl. 1), 20 mmol HCl in Ether und 1.63 g (10 mmol) $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ wie unter 9. beschrieben. Ausbeute: 2.83 g.

11. Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl){isopropyl(phenylamino)carben}eisen(II)-hexafluorophosphat, $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{C}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{NHPh}\}][\text{PF}_6]$ (XVIc). Aus XIc (vgl. 1), 20 mmol HCl in Ether und 1.63 g (10 mmol) $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ wie unter 9. beschrieben. Ausbeute: 2.85 g.

12. {Dicarbethoxymethyl(phenylamino)carben}dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)eisen(II)-hexafluorophosphat, $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{C}[\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2]\text{NHPh}\}(\text{CO})_2][\text{PF}_6]$ (XVI d). Aus XI d (vgl. 1), 20 mmol HCl in Ether und 1.63 g (10 mmol) $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ wie unter 9. beschrieben. Nach Filtration über Zellulose wird jedoch zur Trockne abgezogen, in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit Ether gefällt. Anschliessend wird nochmals aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert: 3.17 g hellgelbes Pulver.

Dank

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

Literatur

- 1 C.G. Kreiter und R. Aumann, Chem. Ber., 111 (1978) 1223.
- 2 T.A. Mitsudo, H. Watanabe, Y. Komiya, Y. Watanabe und Y. Takaegami, J. Organometal. Chem., 190 (1980) C39.
- 3 E.O. Fischer und W. Schambeck, J. Organometal. Chem., 201 (1980) 311.

- 4 D.J. Yarrow, J.A. Ibers, Y. Tatsuno und S. Otsuka, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 8590
- 5 J.K.P. Ariyaratne und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2976; P.M. Treichel, D.W. Firsich und T.H. Lemmen, *J. Organometal. Chem.*, **202** (1980) C77.
- 6 J.S. Ricci, J.A. Ibers, M.S. Fraser und W.H. Baddley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 3489; **93** (1971) 2391.
- 7 S.R. Su, J.A. Hanna und A. Wojcicki, *J. Organometal. Chem.*, **21** (1970) P21.
- 8 R.B. King und K.C. Hodges, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 2702.
- 9 R.B. King und M.S. Saran, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 1018.
- 10 R.B. King und S.P. Diefenbach, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 69.
- 11 W. Beck, W. Hieber und G. Neumair, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **344** (1966) 285.
- 12 W. Beck, R.E. Nitzschmann und H.S. Smedal, *J. Organometal. Chem.*, **8** (1967) 547.
- 13 W.P. Fehlhammer, K. Bartel und H. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, **97** (1975) C61.
- 14 W. Beck, H. Brix und F.H. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, **121** (1976) 211.
- 15 S. Otsuka, A. Nakamura und T. Yoshida, *J. Organometal. Chem.*, **7** (1967) 339; K. Ogawa, A. Torii, H. Kobayashi-Tamura, T. Watanabé, T. Yoshida und S. Otsuka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 991.
- 16 W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg in G. Wilkinson (Hrsgb.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 17 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und M. Ritter, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16** (1977) 641.
- 18 W.P. Fehlhammer und A. Mayr, *J. Organometal. Chem.*, **191** (1980) 153.
- 19 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und G. Christian, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17** (1978) 866.
- 20 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und H. Stolzenberg, *Angew. Chem.*, **91** (1979) 661; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18** (1979) 626.
- 21 W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg, *Inorg. Chim. Acta*, **44** (1980) L151.
- 22 W.P. Fehlhammer, G. Christian und A. Mayr, *J. Organometal. Chem.*, **199** (1980) 87.
- 23 R.J. Angelici, *Accounts Chem. Res.*, **5** (1972) 335.
- 24 Vgl. z.B. D.F. Christian, H.C. Clark und R.F. Stepaniak, *J. Organometal. Chem.*, **112** (1976) 209.
- 25 R.B. King und K.H. Pannell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 3984.
- 26 Y. Yamamoto und H. Yamazaki, *Coord. Chem. Rev.*, **8** (1972) 225.
- 27 R.D. Adams, D.F. Chodosh und N.M. Golembeski, *J. Organometal. Chem.*, **139** (1977) C39.
- 28 M. Tanaka und H. Alper, *J. Organometal. Chem.*, **168** (1979) 97.
- 29 A. Mantovani, G. Facchin, T. Boschi und B. Crociani, *J. Organometal. Chem.*, **206** (1981) C11.
- 30 H. Werner, S. Lotz und B. Heiser, *J. Organometal. Chem.*, **209** (1981) 197.
- 31 A. Dormond und A. Dahchour, *J. Organometal. Chem.*, **193** (1980) 321.
- 32 z.B. B. Crociani, M. Nicolini und R.L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978) 1478.
- 33 F. Bonati und H.C. Clark, *Can. J. Chem.*, **57** (1979) 483.
- 34 D.F. Christian, H.C. Clark und R.F. Stepaniak, *J. Organometal. Chem.*, **112** (1976) 227, D.J. Cardin, B. Cetinkaya und M.F. Lappert, *Chem. Rev.*, **72** (1972) 545 und dort zit. Lit.
- 35 J.E. Ellis und E.A. Flom, *J. Organometal. Chem.*, **99** (1975) 263.
- 36 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele in G. Brauer (Hrsgb.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, 3. Auflage, S. 1818, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981.
- 37 H.J. Bestmann, J. Lienert und L. Mott, *Liebigs Ann. Chem.*, **718** (1968) 24.