

## CYCLOPENTADIENYLEISEN-KOMPLEXE MIT ER<sub>2</sub>-LIGANGEN (E = S, Se, Te); SYNTHESE UND SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG

NORBERT KUHN und HANS SCHUMANN

*Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Bismarckstr. 90, D 4100 Duisburg 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 22. Mai 1984)

### Summary

The reaction of  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{THF}]^+$  with ER<sub>2</sub> ligands (E = S, Se, Te) leads to the formation of the complex cations  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{ER}_2]^+$ , which react photochemically to give  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{ER}_2)_2]^+$  cations. In both classes of compounds, nucleophilic anions displace the ER<sub>2</sub> ligand selectively. The interpretation of the IR and NMR spectroscopic data together with the ability of the ER<sub>2</sub> ligands to replace one another indicates that the bond between the metal and donor E has mostly  $\sigma$ -character.

### Zusammenfassung

Durch Umsetzung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{THF}]^+$  mit den Liganden ER<sub>2</sub> (E = S, Se, Te) lassen sich die Komplexkationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{ER}_2]^+$  herstellen, die unter photochemischen Bedingungen mit ER<sub>2</sub> zu den Komplexkationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{ER}_2)_2]^+$  umgesetzt werden können. In beiden Verbindungsklassen verdrängen nucleophile Anionen selektiv die ER<sub>2</sub>-Liganden. Die Interpretation IR- und NMR-spektroskopischer Daten in Zusammenhang mit der wechselseitigen Substitutionsfähigkeit von ER<sub>2</sub> legt eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse zwischen Komplexzentrum und Donorelement E überwiegend als  $\sigma$ -Donorbindung nahe.

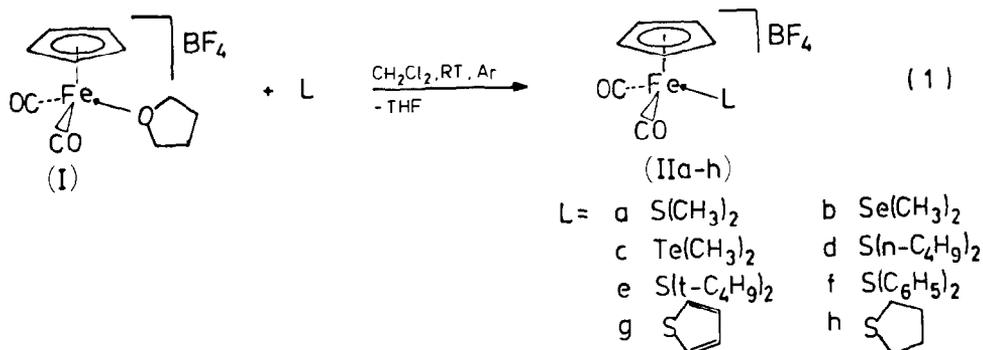
### Einleitung

Liganden des Typs ER (E = S, Se, Te) sind Bestandteil von Cyclopentadienyleisen-Komplexen der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{ER}$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{ER})_2$ , deren Chemie Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen ist [1,2]. Wenig Beachtung hingegen haben Kationen des Typs  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_{3-n}(\text{ER}_2)_n]^+$  (E = S, Se, Te; n = 1 bis 3) gefunden, in denen das VIb-Donoratom Bestandteil des Neutralliganden ER<sub>2</sub> ist. Eine systematische Untersuchung der Eigenschaften dieser Substanzklasse, deren

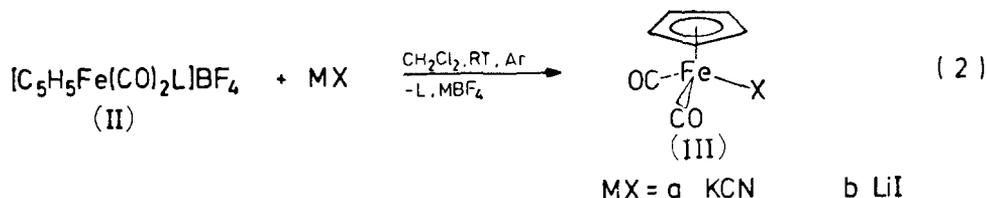
wenige bislang bekannte Vertreter sämtlich dem Strukturtyp  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SR}_2]^+$  zugehören [2–6], erschien uns sinnvoll vor allem unter dem Aspekt, durch IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen einen Beitrag zum Verständnis der Bindungsverhältnisse zwischen Zentralmetall und VIb-Donorelement leisten zu können.

### Synthese und chemische Eigenschaften

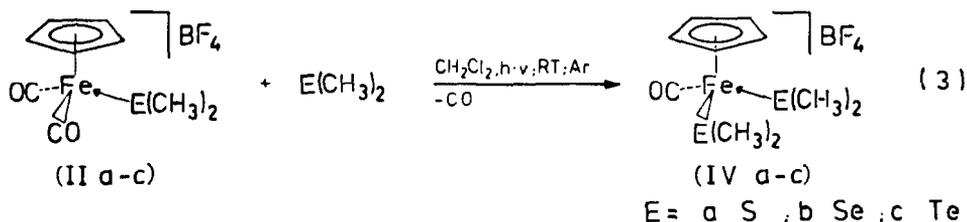
Zur Synthese des Verbindungstyps  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]^+$  finden zahlreiche Verfahren Anwendung, die letztlich fast allesamt auf der Oxidation von  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2$  beruhen [1,2]. Die Koordinierung der Liganden  $\text{ER}_2$  gelingt problemlos durch Substitution von Tetrahydrofuran im leicht zugänglichen Kation  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}]^+$  (I) [7] (Gl. 1).



Die hierbei durchweg in sehr guten Ausbeuten anfallenden Kationen II sind in festem Zustand luftstabil und in Aceton, Nitromethan und Methylchlorid unzersetzbar löslich. Nucleophile Anionen verdrängen in II selektiv die Liganden  $\text{ER}_2$  unter Bildung der Neutralkomplexe III (Gl. 2).



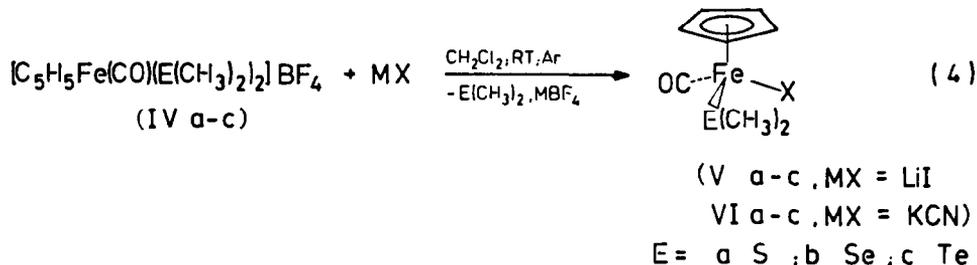
Der Austausch einer Carbonylgruppe in II gegen einen weiteren  $\text{ER}_2$ -Liganden erfordert die photochemische Anregung der Carbonylgruppe (Gl. 3).



Hierbei zeigt sich, dass bei sonst vergleichbaren experimentellen Bedingungen die zur Einführung von  $\text{E}(\text{CH}_3)_2$  erforderliche Reaktionsdauer beim Übergang vom

Sulfan auf die schwereren VIb-Donorliganden deutlich zunimmt\*.

Auch in IV lassen sich unter selektiver Verdrängung eines  $ER_2$ -Liganden koordinativ gebundene Iodo- und Cyano-Liganden einbauen (Gl. 4).



Die chirale Struktur von V und VI führt zur Ausbildung von Diastereotopie, was durch Aufspaltung der Signale der prochiralen Gruppe  $Fe-ER_2$  in den NMR-Spektren sichtbar wird. Das Fehlen einer Spiegelebene im Strukturelement  $Fe-ER_2$  führt auch in IV zur Aufspaltung der Signale dieser Gruppe [8].

Ein Vergleich der Titelverbindungen mit den entsprechenden Phosphan-Komplexen zeigt die vergleichsweise stärkere Anbindung der Phosphan-Liganden: die Kationen  $[C_5H_5Fe(CO)_{3-n}(PR_3)_n]^+$  ( $n = 1, 2$ ) lassen sich als Iodide stabilisieren [9]; Umsetzungen mit Cyanid führen hier zur Abspaltung einer Carbonyl-Gruppe [10]. Da sich in den Titelverbindungen die  $ER_2$ -Liganden mühelos unter schonenden Bedingungen durch Phosphane und andere Neutralliganden verdrängen lassen [11], bietet sich der Einsatz vor allem der Dimethylsulfan-Komplexe zur Synthese spezieller eisenorganischer Verbindungen an.

Versuche, durch Photolyse der Kationen IV in Gegenwart der Liganden  $ER_2$  carbonylfreie Kationen  $[C_5H_5Fe(ER_2)_3]^+$  zu erhalten, führten bislang nicht zum Erfolg.

### Spektroskopische Daten

Die Lage der Valenzschwingung  $\nu(CO)$  im IR-Spektrum von Metallcarbonylen gilt als Indikator für die Elektronendichte am Koordinationszentrum [12]. Ausführliche Untersuchungen von Tolman [13] an der Substanzklasse  $Ni(CO)_3PR_3$  hatten ergeben, dass die aus der Lage der höchstfrequenten Carbonylvalenzschwingung hergeleitete Reihenfolge der Elektronendichte am Zentralmetall in Einklang steht mit gängigen Vorstellungen über den induktiven Effekt des Substituenten R.

Die von uns ermittelten Werte der S-Donorliganden enthaltenden Kationen II (Tab. 1) entsprechen der von Tolman gefundenen Abfolge. Wir schreiben deshalb die bei gleichbleibendem Donoratom beobachteten Änderungen der Eigenschaften weitgehend induktiven Effekten des Substituenten R zu.

Vergleichende Betrachtungen in der Substanzklasse  $[C_5H_5Fe(CO)_2ER_3]^+$  ( $E = P, As, Sb$ ) ergeben beim Übergang vom Phosphan-Komplex zu seinen schwereren Analogien eine kontinuierliche Verschiebung der  $A'$ -Schwingung  $\nu(CO)$  zu kleinen Wellenzahlen [14], die sich als Zunahme der Elektronendichte am Zentralmetall interpretieren lässt [12]. Hieber und John [15] haben für die Verbindungsklasse

(Fortsetzung s. S. 60)

\* Abnahme der Konzentration von II:  $\tau_{1/2} = 1.7, 2.3, 11.6$  h ( $E = S, Se, Te$ ).

TABELLE 1

## SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE II-VI

Verbindung	IR <sup>a</sup> $\nu(\text{CO})(\text{cm}^{-1})$	NMR ( $\delta$ in ppm; $J$ in Hz)		<sup>13</sup> C <sup>c</sup>		
		<sup>1</sup> H <sup>b</sup>	<sup>13</sup> C <sup>c</sup>	<sup>13</sup> C <sup>c</sup>	<sup>13</sup> C <sup>c</sup>	
IIa	2065, 2024	$\delta(\text{CH}_3)$ 2.58 (s)	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.65 (s)	$\delta(\text{CH}_3)$ 27.46 (q; <sup>1</sup> J(CH) 42.6; <sup>3</sup> J(CH) 4.2)	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 88.50 (d; <sup>1</sup> J(CH) 192.6; <sup>2</sup> J(CH) 6.6)	$\delta(\text{CO})$ 210.04 (s)
IIb	2050, 2003	2.48 (s) ( <sup>2</sup> J(SeH) 8)	5.62 (s)	16.98 (q; <sup>1</sup> J(CH) 145.0; <sup>3</sup> J(CH) 3.4)	87.83 (d; <sup>1</sup> J(CH) 185.3; <sup>2</sup> J(CH) 6.7)	210.87 (s)
IIc	2043, 1995	2.33 (s) ( <sup>2</sup> J(TeH) - 26)	5.57 (s)	-6.85 (q; <sup>1</sup> J(CH) 143.6; <sup>3</sup> J(CH) 2.7)	87.12 (d; <sup>1</sup> J(CH) 184.9; <sup>2</sup> J(CH) 6.7)	211.70 (s)
IIId	2060, 2018	$\delta(\text{SCH}_2)$ 2.97 (m) $\delta(\text{CH}_2)$ 1.67 (m) 1.05 (m)	5.70 (s)	$\delta(\text{SCH}_2)$ 41.4 $\delta(\text{CH}_2)$ 30.61; 22.30	13.74 88.69	nicht lokalisiert
IIe	2048, 2002	1.58 (s)	5.70 (s)			
IIIf	2063, 2022	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.56 (m)	5.72 (s)	$\delta(\text{C}(1))$ 133.56 $\delta(\text{o-C})$ 132.01 $\delta(\text{m-C})$ 131.41		209.70
IIg	2074, 2021	$\delta(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})$ 7.08 / 7.38 (m)	5.53 (s)		$\delta(\text{p-C})$ 129.14 89.15	
IIIf	2058, 2013	$\delta(\text{SCH}_2)$ 3.10 (m; br)	5.55 (s)	$\delta(\text{SCH}_2)$ 43.55 $\delta(\text{CH}_2)$ 30.90	88.54	210.31

IIIa	2053, 1997 $\nu(\text{CN})$ 2125)	5.18(s)					
IIIb	2040, 1995	5.05 (s)					
IVa	1976	5.20 (s)	2.45 (s)	25.88 (g; $^1\text{J}(\text{CH})$ 141.4; $^3\text{J}(\text{CH})$ 5)	83.73 (d; $^1\text{J}(\text{CH})$ 182.0; $^2\text{J}(\text{CH})$ 6.6)	216.09 (s)	
IVb	1965	5.08 (s)	2.27/2.37 (s) <sup>d</sup>	14.60 <sup>e</sup> /14.77 (g; $^1\text{J}(\text{CH})$ 144.2; $^2\text{J}(\text{CH})$ 4)	82.68 (d; $^1\text{J}(\text{CH})$ 181.8; $^2\text{J}(\text{CH})$ 6.7)	217.72 (s)	
IVc	1948	5.07 (s)	2.15/2.27 (s) <sup>d</sup>	4.52 (g; $^1\text{J}(\text{CH})$ 148.0; $^3\text{J}(\text{CH})$ 3.5)	81.97 (d; $^1\text{J}(\text{CH})$ 182.0; $^2\text{J}(\text{CH})$ 6.6)	218.16 (s)	
Va	1961	4.98 (s)	2.08 (s)				
Vb	1951	4.77 (s)	2.08 (s)				
Vc	1944	4.57 (s)	2.07 (s)				
VIa	1971 ( $\nu(\text{CN})$ 2092)	4.60 (s)	2.15 (s)				
VIb	1963 ( $\nu(\text{CN})$ 2093)	4.60 (s)	1.97 <sup>d</sup> /2.13 (s)				
VIc	1960 ( $\nu(\text{CN})$ 2094)	4.58 (s)	1.92 <sup>d</sup> /2.07 (s)				

<sup>a</sup> Perkin-Elmer 397; vermessen als  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Film zwischen NaCl-Platten; Reproduzierbarkeit  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu > 2000 \text{ cm}^{-1}$ );  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu < 2000 \text{ cm}^{-1}$ ). Die vollständigen IR-Daten (KBr-Presslinge) der Komplexe I, II und IV können bei den Autoren angefordert werden. <sup>b</sup> JEOL PMX 60 Si (60 MHz); Lösungsmittel Aceton- $d_6$  (II, IV) und  $\text{CDCl}_3$  (III, V, VI). <sup>c</sup> Varian XL-100 FT (25.2 MHz), Bruker WP 80 SY WG (20.15 MHz) und Bruker WM 300 (75.5 MHz); Lösungsmittel Aceton- $d_6$ . <sup>d</sup> Vgl. Text.

$\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{ER}_2)_2\text{X}_2$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) die gleiche Gesetzmässigkeit festgestellt.

Ein Vergleich bei den Komplexkationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{E}(\text{CH}_3)_2]^+$  (II) und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{E}(\text{CH}_3)_2)_2]^+$  (IV) sowie den entsprechenden Neutralkomplexen V und VI zeigt auch hier eine deutliche Verschiebung der Carbonyl-Schwingungsfrequenzen zu kleineren Wellenzahlen beim Übergang zu den schwereren Donorliganden  $\text{E}(\text{CH}_3)_2$  (Fig. 3); es lässt sich also beim Übergang vom Ligandentyp  $\text{ER}_3$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) zu  $\text{ER}_2$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) kein Tendenzwechsel feststellen. Ebenso entspricht die innerhalb der Titelkomplexe bei jeweils gleichem Liganden  $\text{ER}_2$  beobachtete Abfolge der Elektronendichte am Komplexzentrum den bei Phosphan-Komplexen gefundenen Verhältnissen [1,2].

$^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metallcarbonylen  $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) zeigen eine deutliche Korrelation zwischen der Chemischen Verschiebung der Carbonylgruppen und der Elektronendichte am Zentralmetall dergestalt, dass mit steigender Donorfähigkeit des Liganden L eine Entschirmung des Carbonylkohlenstoffs verbunden ist [16]. Legt man bei den Kationen II und IV die aus den IR-Daten ermittelte Abfolge der Elektronendichte am Zentralmetall zugrunde, so findet dieser Zusammenhang auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der Carbonylgruppe dieser Substanzklassen eine Bestätigung (Fig. 1).

Die durchgehend bei steigender Elektronendichte am Eisen beobachtete Hochfeldverschiebung der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Fig. 2) entspricht dem Trend zahlreicher Cyclopentadienylmetall-Carbonyle [17]. Die gleichgerichtete Abfolge der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (Fig. 3) findet Parallelen im Verbindungstyp  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{ER}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) [18] und wurde auch bei den nickelorganischen Kationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}_2]^+$  beobachtet [19,20]. In beiden Fällen kann die Entschirmung

(Fortsetzung s. S. 63)

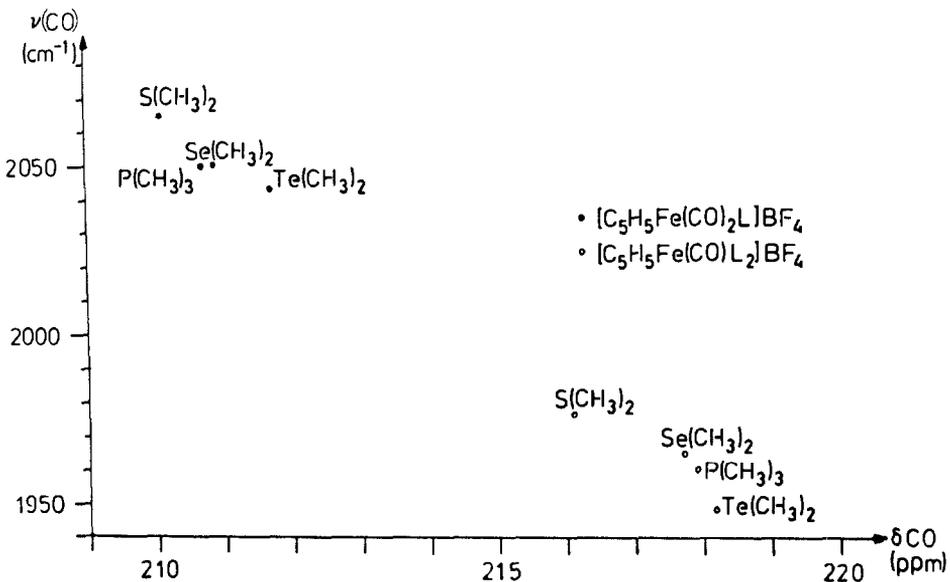


Fig. 1. Korrelation der Schwingungsfrequenzen  $\nu(\text{CO})$  und der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der CO-Gruppe in den Kationen II und IV.

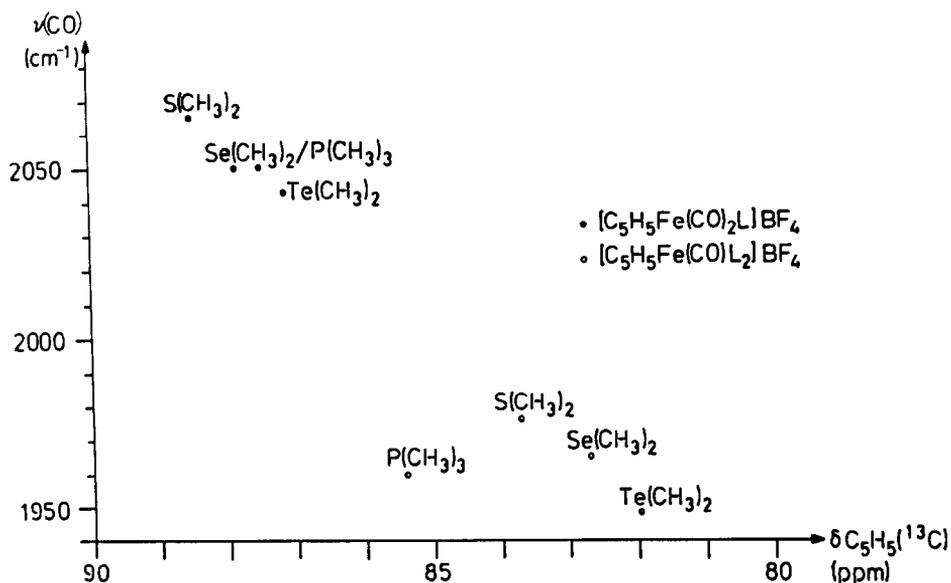


Fig. 2. Korrelation der Schwingungsfrequenzen  $\nu(\text{CO})$  und der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Gruppe in den Kationen II und IV.

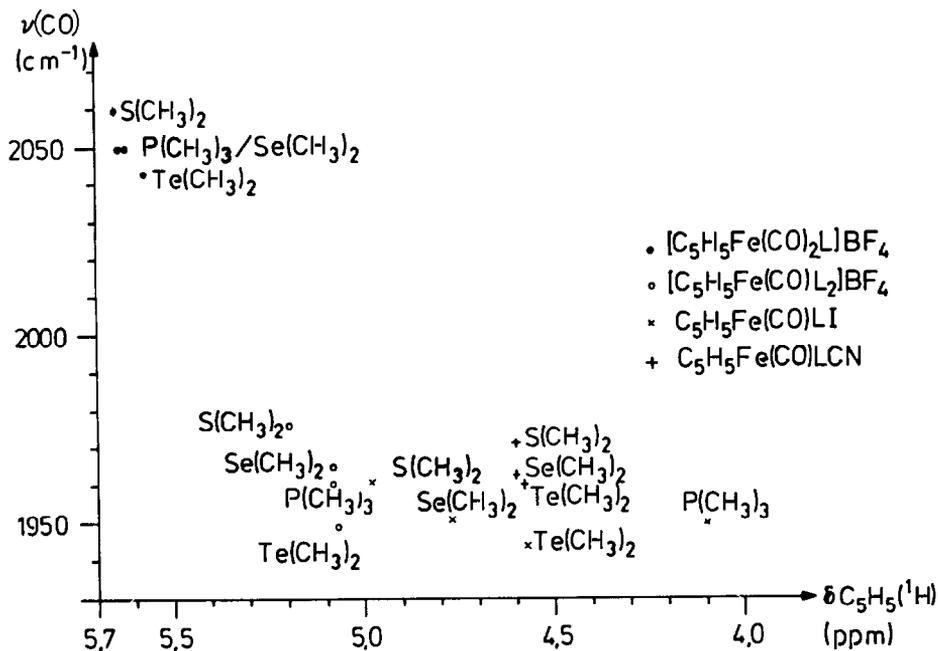


Fig. 3. Korrelation der Schwingungsfrequenzen  $\nu(\text{CO})$  und der  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Gruppe in den Verbindungen II, IV, V und VI.

TABELLE 2  
 NMR-DATEN DER NICHT KOMPLEXIERTEN LIGANDEN ( $\delta$  in ppm;  $J$  in Hz)

Ligand	$^1\text{H-NMR}^a$ $\delta(\text{CH}_3)$	$^{13}\text{C-NMR}^b$ $\delta(\text{CH}_3)$
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	2.12 (s)	18.09 (q; $^1J(\text{CH})$ 137.8; $^3J(\text{CH})$ 4.6)
$(\text{CH}_3)_2\text{Se}$	1.95 (s; $^2J(\text{SeH})$ 6.5)	5.96 (q; $^1J(\text{CH})$ 141.0; $^3J(\text{CH})$ 3.1; $^1J(\text{CSe})$ - 60.1)
$(\text{CH}_3)_2\text{Te}$	1.89 (s; $^2J(\text{TeH})$ - 20.2)	- 13.28 (q; $^1J(\text{CH})$ 141.2 $^3J(\text{CH})$ 3.0; $^1J(\text{CTe})$ 155.6)
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$	0.94 (m)	
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$	1.40 (s)	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$		$\delta(\text{SCH}_2)$ 2.46 (m), $(\text{CH}_2)$ 1.48 (m)
$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^d$		$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.20 (m;br)
$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}^e$		$\delta(\text{SCH})$ 7.17 (m), $\delta(\text{CH})$ 7.02 (m)
		$\delta(\text{SCH}_2)$ 2.74 (m), $\delta(\text{CH}_2)$ 1.99 (m)
		$\delta(\text{C}(1))$ 135.8, $\delta(o\text{-C})$ 130.9, $\delta(m\text{-C})$ 129.1 $\delta(p\text{-C})$ 126.9, <sup>c</sup> $\delta(\text{SCH}_2)$ 31.2, $\delta(\text{CH}_2)$ 31.4 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> JEOL, PMX 60 Si (60 MHz); Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ , <sup>b</sup> Bruker WM 300 (75.5 MHz); Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ , <sup>c</sup> Vergl. Lit. 26, <sup>d</sup> Thiophen, <sup>e</sup> Tetrahydrothiophen, <sup>f</sup> Vergl. Lit. 27.

der Cyclopentadienyl-Gruppe mit der Verlagerung der Bindungselektronen zum Komplexzentrum erklärt werden.

In Fig. 1 bis 3 sind zum Vergleich auch die Daten der den Titelverbindungen analogen Trimethylphosphan-Komplexe [11,21] aufgeführt; die IR-Daten sind denen der selenhaltigen Titelverbindungen entsprechend der Schrägbeziehung im Periodensystem direkt vergleichbar. Eine eindeutige Einordnung des Trimethylphosphans bezüglich seiner Ligand-Eigenschaften in die Abfolge der Liganden  $E(\text{CH}_3)_2$  unter Berücksichtigung NMR-spektroskopischer Daten ist jedoch hier offensichtlich nicht möglich.

Zum Vergleich mit den in Tab. 1 aufgelisteten Daten der Komplexe sind in Tab. 2 die spektroskopischen Daten der unkomplexierten Liganden angegeben.

### Erörterung der Bindungsverhältnisse

Die vorstehend erörterten Daten weisen den Titelverbindungen eine steigende Elektronendichte am Komplexzentrum als Funktion der Donoratome in der Folge  $S < \text{Se} < \text{Te}$  zu. Die Ursache für die auch in der V. Hauptgruppe in gleicher Richtung ermittelte Folge gilt als strittig und kann entweder in einer Zunahme der  $\sigma$ -Donorbindung [22] oder in einer Abnahme der  $\pi$ -Akzeptorbindung [23] zwischen dem VIb-Donorelement und dem Zentralmetall in der oben angegebenen Reihenfolge gesehen werden.

Aufschluss über das jeweilige Gewicht beider Effekte könnten Informationen über die relative Bindungsstärke liefern, die durch die Verminderung der  $\sigma$ -Donorbindung geschwächt, durch die Erhöhung der  $\pi$ -Akzeptorbindung jedoch verstärkt werden sollte. Obwohl entsprechende Untersuchungen an den Komplexen  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$  einen hohen Einfluss sterischer Effekte bei der Lage von Austauschgleichgewichten verschiedener  $\text{PR}_3$ -Liganden ergeben hatten [24], haben wir die Reaktion der Kationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_{3-n}(\text{E}(\text{CH}_3)_2)_n]^+$  ( $n = 1, 2$ ;  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) mit den jeweils nicht koordinierten Liganden  $\text{E}'(\text{CH}_3)_2$  untersucht. Hierbei zeigte sich, dass  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$  in den Kationen II und IV sowohl  $\text{S}(\text{CH}_3)_2$  als auch  $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$  rasch und irreversibel verdrängt; hingegen stehen die Dimethylsulfan enthaltenden Kationen mit ihren Selen-Analogen auf Zugabe von  $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$  im Gleichgewicht, das jedoch eindeutig auf Seiten der selenhaltigen Komplexe liegt \*. Unter Berücksichtigung der Synthese von IIIh kann den O-Donorkomplexen eine gegenüber den Titelverbindungen erniedrigte Stabilität zugeschrieben werden, woraus sich bei gleichen Substituenten am Donoratom folgende Rangfolge der "Affinität" zwischen Donorelement und Koordinationszentrum in Cyclopentadienyl-Eisencarbonylen aufstellen lässt:  $\text{Te} > \text{Se} \geq \text{S} > \text{O}$ .

Dieses Verhalten weist auf eine Bindungsverstärkung beim Übergang von den Sulfan-Komplexen zu den schwereren Analogien hin. Die Annahme, dass einer  $\pi$ -Akzeptor-Bindung zwischen Eisen und Donoratom vergleichsweise geringes Gewicht zukommt, erklärt diesen Befund und erscheint plausibel wegen der Abschirmung des koordinierten Donoratoms gegen die Metallelektronen durch sein nicht koordiniertes "freies" Elektronenpaar.

Die Komplexe des Typs  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{ER}_3]^+$  ( $\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) sollten dementsprechend bezüglich der Stabilitätsabfolge andere Eigenschaften aufweisen. Hierüber wollen wir demnächst berichten.

\* Vgl. hierzu entsprechende Ergebnisse bei Untersuchung der Kationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{E}(\text{CH}_3)_2)]^+$  [25].

TABELLE 3

## PHYSIKALISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE II-VI

Verbindung	Ausbeute (%)	Farbe	Schmp. (K)	Leitfähigkeit <sup>a</sup> (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
					C <sup>b</sup>	H <sup>b</sup>	Fe <sup>c</sup>
IIa	94	gelbbraun	<sup>d</sup>	21	33.04 (33.15)	3.40 (3.40)	17.1 (17.2)
IIb	93	gelb	<sup>d</sup>	20	29.06 (28.97)	3.01 (2.95)	15.0 (15.0)
IIc	95	gelbbraun	(474)	<sup>e</sup>	25.75 (25.63)	2.72 (2.61)	13.3 (13.3)
II d	90	gelb	383	21	43.97 (43.95)	5.62 (5.62)	13.6 (13.6)
IIe	85	gelb	355–356	28	43.95 (43.95)	5.67 (5.62)	13.6 (13.6)
II f	93	gelb	438–439	27	50.73 (50.71)	3.27 (3.34)	12.4 (12.4)
II g <sup>f</sup>	65	rot	–	–	37.72 (37.97)	2.70 (2.59)	16.2 (16.0)
II h	94	gelbbraun	408	23	37.59 (37.54)	3.62 (3.70)	15.8 (15.9)
III a <sup>g</sup>	90	rot	–	–	47.36 (47.34)	2.47 (2.47)	27.5 (27.5)
III b <sup>g</sup>	70	schwarz	–	–	27.59 (26.60)	1.60 (1.64)	18.3 (18.3)
IV a	81	graugrün	<sup>d</sup>	31	33.05 (33.35)	4.62 (4.72)	15.5 (15.5)
IV b	82	grün	<sup>d</sup>	28	26.52 (26.44)	3.90 (3.75)	12.4 (12.3)
IV c <sup>h</sup>	47	schwarz	365 (380)	20	19.52 (18.13)	3.10 (3.08)	10.7 (10.1)
V a	65	grünbraun	–	–	28.38 (28.38)	3.27 (3.25)	–
V b	87	grün	–	–	24.99 (24.95)	2.90 (2.86)	–
V c	72	grünbraun	–	–	22.30 (22.15)	2.61 (2.54)	–
VI a	91	rot	–	–	45.52 (46.61)	4.58 (4.65)	–
VI b	49	rotbraun	–	–	38.11 (38.20)	3.80 (3.89)	–
VI c	68	rot	–	–	32.30 (32.49)	3.31 (3.31)	–

<sup>a</sup> Digitalmeter Digi 610 mit Leitfähigkeitszelle LTA 100 der WTW Weiheim;  $1 \times 10^{-3}$  M in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 296 K. <sup>b</sup> Durchgeführt im Mikroanalytischen Labor Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr. <sup>c</sup> Nach Zersetzung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> mit 0.1 M EDTA-Lsg. gegen S-Sulfosalicylsäure titriert. <sup>d</sup> Langsame Zersetzung beim Aufheizen. <sup>e</sup> Löslichkeit reichte für eine Bestimmung nicht aus. <sup>f</sup> Die Verbindung konnte nur als instabiles Öl erhalten werden. <sup>g</sup> Die Ausbeuten sind Mittelwerte aus einer Reihe von Verdrängungsversuchen. <sup>h</sup> Reinheit nach IR ( $\nu$ (CO)), <sup>1</sup>H-NMR und Elementaranalyse ca. 83%.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in Schlenkgefäßen unter Argon durchgeführt. Als Lichtquelle diente ein Hg-Hochdruckbrenner (Hanau-Heraeus 36 E 80).

$[C_5H_5Fe(CO)_2THF]BF_4$  (I) wurde entsprechend einer Literaturvorschrift [7] in 80% Ausbeute erhalten. Die eingesetzten Liganden wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

1.  $[C_5H_5Fe(CO)_2L]BF_4$  (II). 1.0 g (3 mmol) I wird in 10 bis 25 ml  $CH_2Cl_2$  vorgelegt und mit 5 mmol des Liganden L versetzt. Die so erhaltene Lösung wird bei Raumtemperatur mehrere Stunden gerührt und anschliessend filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 1/3 des Volumens eingeeengt und in ca. 150 ml Petrolether/Ether (1/2) filtriert. Der dabei erhaltene Niederschlag wird mit Ether und Petrolether gewaschen und im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Produkte fallen nach Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Ether analysenrein an.

2.  $C_5H_5Fe(CO)_2X$  (III). 1 mmol II wird in 10 ml  $CH_2Cl_2$  vorgelegt und mit 3 mmol KCN in 4 ml Wasser (2 h) bzw. 3 mmol LiI (12 h) gerührt. Zur Aufarbeitung (VI) wird über  $Na_2SO_4$  wfr. filtriert und entspr. 1, weiter verfahren.

3.  $[C_5H_5Fe(CO)(E(CH_3)_2)_2]BF_4$  (IV). 1.5 mmol IIa–IIc und 3 mmol des jeweiligen Liganden werden in 15 bis 20 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und unter intensivem Rühren bei ca 300 K bestrahlt (Entfernung der Reaktionsgefäße zum äusseren Mantel der Lampe ca. 12 cm, Dauer vgl. Text). Die Aufarbeitung erfolgt entspr. 1. Anstelle von IIa–IIc können bei gleichem Ergebnis auch 1.5 mmol I mit 6 mmol des Liganden bestrahlt werden.

4.  $C_5H_5Fe(CO)(E(CH_3)_2)X$  ( $X = I$  (V),  $CN$  (VI)). 1 mmol der jeweiligen Verbindung IV wird in 10 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und mit 2 mmol LiI wfr. (12 h) bzw. 2 mmol KCN in 2 ml Wasser (2 h) gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt entspr. 2.

Die physikalischen, analytischen und spektroskopischen Daten der Komplexe II, IV, V und VI sind in den Tabellen 1 und 3 aufgelistet.

## Dank

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Herrn Dr. R. Mynott (Mülheim a.d.R.) für hilfreiche Diskussionsbeiträge sowie Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

## Literatur

- 1 Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie, Organoiron Compounds B11/12, Springer Verlag, Berlin 1983/84.
- 2 E.A. Koerner von Gustorf, F.W. Grevels und I. Fischler, The Organic Chemistry of Iron, Vol. 2, Academic Press, New York, 1981.
- 3 R.B. King und M.B. Bisnette, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 1267; R.B. King und M.B. Bisnette, Inorg. Chem., 4 (1965) 482.
- 4 T.J. Meyer, E.C. Johnson und N. Winterton, J. Chem. Soc. D, (1970) 934; E.C. Johnson, T.J. Meyer und N. Winterton, Inorg. Chem., 10 (1971) 1673; J.A. Ferguson und T.J. Meyer, Inorg. Chem., 10 (1971) 1025.
- 5 B.D. Dombek und R.J. Angelici, Inorg. Chim. Acta, 7 (1973) 345.
- 6 T. Sawai, J.P. Martin, I.S. Butler und D. Simkin, J. Phys. Colloq., 35 (1974) C6-247, 250.
- 7 D.L. Reger und C. Coleman, J. Organomet. Chem., 131 (1977) 153.

- 8 W.B. Jennings, *Chem. Rev.*, 75 (1975) 307.
- 9 P.M. Treichel, R.L. Shubkin, K.W. Barnett und D. Reichard, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1177; R.J. Haines und A.L. du Preez, *Chem. Commun.*, (1968) 1513.
- 10 D.L. Reger, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 660.
- 11 N. Kuhn und H. Schumann, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 12 P.S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London, 1975.
- 13 C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2953.
- 14 A. Davison, M.L.H. Green und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3172.
- 15 W. Hieber und P. John, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2161; P. John, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2178.
- 16 P.S. Braterman, D.W. Milne, E.W. Randall und E.R. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1027.
- 17 B.E. Mann und B.F. Taylor, <sup>13</sup>C NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press, London, 1981.
- 18 E.D. Schermer und W.H. Baddley, *J. Organomet. Chem.*, 27 (1971) 83.
- 19 A. Salzer und H. Werner, *Syn. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 2 (1972) 249
- 20 M. Winter, Dissertation, Duisburg 1984.
- 21 P.M. Treichel und D.A. Komar, *J. Organomet. Chem.*, 206 (1981) 77.
- 22 W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 315; R.P. Stewart und P.M. Treichel, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1942.
- 23 R.J. Angelici und M.D. Malone, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1731.
- 24 C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2956.
- 25 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 249 (1983) C28.
- 26 E. Breitmaier und W. Voelter, <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy. Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
- 27 M. Hesse, H. Meier und B. Zech, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1979.