

Die Winkel an den CF_3 -Gruppen zeigen die für diese Gruppen scheinbar typische Streckung des Tetraeders.

Eingegangen am 4. November 1971 [Z 559]

- [1] K. Burger, G. Dirnsteiner u. J. Fehn, Liebigs Ann. Chem. 747, 45 (1971).
 [2] K. Burger, J. Fehn u. A. Gieren, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
 [3] Programm von K. Zechmeister; W. Hoppe, J. Gassmann u. K. Zechmeister in F. R. Ahmed: Crystallographic Computing. Munksgaard, Copenhagen 1970, S. 26.
 [4] Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. The Chemical Society, London 1965, S. 19s.

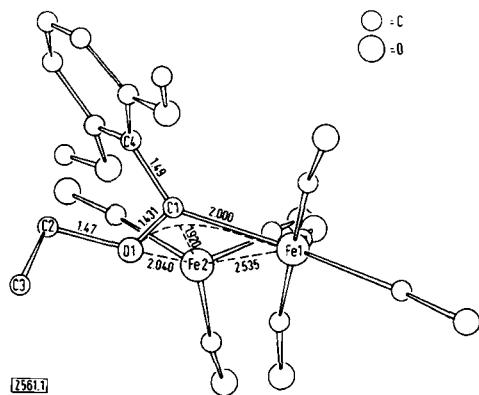


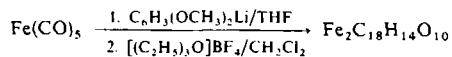
Abb. Struktur von $\text{Fe}_2\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$.

Übergangsmetall-Carben-Komplexe als π -Liganden —

[Äthoxy(2,6-dimethoxyphenyl)carben-tetracarbonyleisen(0)]tricarbonyleisen(0)^[1]

Von Ernst Otto Fischer, Eberhard Winkler, Gottfried Huttner und Dieter Regler^[1]

Bei Untersuchungen zur Darstellung von Carben-carbonyleisen-Komplexen setzten wir Pentacarbonyleisen mit 2,6-Dimethoxyphenyl-lithium (Molverhältnis 1:1) in Tetrahydrofuran bei tiefer Temperatur um. Nach Äthylierung des dabei gebildeten Acylmetallats ließen sich chromatographisch aus dem Reaktionsprodukt tiefrote Kristalle der durch Totalanalyse gesicherten Bruttozusammensetzung $\text{Fe}_2\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ ($\text{Fp} = 98^\circ\text{C}$) in geringer Ausbeute isolieren.



Damit übereinstimmend tritt im Massenspektrum (50 eV, Atlas- CH_4) das Molekül-Ion bei $m/e = 502$ (bez. auf ^{56}Fe) auf. Das Fragmentierungsverhalten der Verbindung beweist das Vorliegen von sieben CO-Liganden. Im IR-Spektrum (KBr) erscheinen hierfür sieben ν_{CO} -Absorptionen bei 2083st, 2025sst, 2004sst, 1981sst, 1965sst, 1935st, 1895 cm^{-1} , die auf eine geringe Symmetrie der $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ -Gruppierung hinweisen. Die Bande bei 1895 cm^{-1} läßt auf einen CO-Liganden mit partiellem Brückeneffekt schließen. $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen lassen jedoch erkennen, daß eine Lösung der Kristalle – unerwartet – zwei Komponenten, vermutlich im Gleichgewicht, enthält. Das Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Aceton) zeigt eine stark aufgespaltene Signalgruppe für Phenylprotonen bei 3.5–4.0 τ , drei Singulets bei 5.59, 6.02 und 6.00 τ im Verhältnis 1:2:1, die den Methoxygruppen zugeordnet werden können, sowie zwei Triplets bei 8.67 und 9.00 τ im Verhältnis 1:1 für die Methylprotonen der Äthoxygruppe. Die Signale der Methylenprotonen werden durch die sehr intensiven Singulets der Methoxygruppen verdeckt.

Der Aufbau der neuen Verbindung war anhand dieser Daten noch nicht zu deuten. Die röntgenographische Strukturaufklärung^[2] führte zu der in der Abbildung wiedergegebenen Geometrie.

Das Molekül enthält eine Tetracarbonyl-äthoxy(2,6-dimethoxyphenyl)carben-eisen-Gruppierung (Zentralmetall: Fe1), die über das Carben-System Fe1-C1-O1 an eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe gebunden ist. Der Carbenrest ist, anders als in einkernigen Carbenkomplexen, nicht mehr streng eben gebaut: Das Carbenkohlenstoffatom C1 befindet sich 0.197 Å über der durch die Atome Fe1, C1, C4 und O1 gelegten besten Ebene. Die Anordnung der Substituenten an C1 entspricht trotzdem weit eher einer trigonal-planaren als einer tetraedrischen Konfiguration. Durch die π -Bindung an Fe2 wird die Bindung C1–O1, die in einkernigen Carben-Komplexen Längen um 1.33 Å^[3] aufweist, bis zur Länge einer C–O-Einfachbindung aufgeweitet. Die Verbindung kann daher als das erste Beispiel eines Komplexes angesehen werden, in dem das am Carben-System Fe1-C1-O1 zentrierte Vier-Elektronen-Drei-Zentren- π -System als π -Ligand gegenüber dem Acceptor $\text{Fe}(\text{CO})_3$ wirkt. Weitere Untersuchungen zur Klärung der Ligandeneigenschaften von Carben-Komplexen sind an gelbbraunem $\text{Fe}_2\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_9$ ($\text{Fp} = 39^\circ\text{C}$) in Gange.

Arbeitsvorschrift:

Bei Raumtemperatur werden 4.14 g (30 mmol) 1,3-Dimethoxybenzol in 50 ml Äther mit 30 mmol n-Butyllithium in 15 ml n-Hexan vereinigt und 3 Std. gerührt. Die so entstandene trübe, gelbe Lösung wird bei -50°C zu 5.83 g (30 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 100 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -20°C wird das tiefrote Reaktionsgemisch in 20 ml Methylenchlorid aufgenommen und bei -20°C mit 5.70 g (30 mmol) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]\text{BF}_4$ in 20 ml Methylenchlorid umgesetzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit n-Hexan extrahiert, der Extrakt filtriert und auf 20 ml eingeeignet. Auf einer mit Hexan vorbereiteten, auf -10°C gehaltenen Chromatographiersäule (2 × 55 cm; Silicagel, Fa. Merck) ergibt Elution mit n-Hexan umgesetztes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und mitentstandenes $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ sowie ein gelbes, instabiles, vorerst nicht untersuchtes Öl. Mit Hexan/Benzol (3:1) wird die nächstfolgende tiefrote, den neuartigen Komplex enthaltende Zone eluiert. Umkristallisation aus Pentan ergibt 250 mg $\text{Fe}_2\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ (Ausbeute 1.6%).

Eingegangen am 18. November 1971 [Z 561]

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dr. E. Winkler, Dr. G. Huttner und Dipl.-Chem. D. Regler
 Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
 8 München 2, Arcisstraße 21

[1] 41. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Carben-Komplexe. – 40. Mitteilung: E. O. Fischer u. M. Leupold, Chem. Ber., im Druck.
 [2] 1956 unabhängige, von Null verschiedene Diffraktometer-Daten; Übereinstimmungsfaktor $R = 0.06$.
 [3] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, J. Chem. Soc. A 1968, 642.