

Protonierung und Alkylierung von Olefin-cyano-dicarbonyl-ferraten(0)

Protonation and Alkylation of Olefin Cyano Dicarbonyl Ferrates(0)

HELMUT BEHRENS, MATTHIAS MOLL und PETER WÜRSTL

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforsch. **31b**, 1017-1018 [1976]; eingegangen am 3. März 1976)

Olefin Dicarbonyl Iron(0) Isocyanic Acids, Olefin Isonitrile Dicarbonyl Iron

The anionic complexes $[\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ (olen = butadiene, 1,3-cyclohexadiene, cyclo-octatetraene), formed by the reaction of $\text{olenFe}(\text{CO})_3$ with $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, have been protonated to the isocyanic acid derivatives $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNH}$, and alkylated with $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ to give the isonitrile complexes $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNEt}$.

In einer früheren Arbeit konnten BEHRENS, RANLY und LINDNER¹ zeigen, daß sich die Halogeno-pentacarbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) mit Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid, $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, in Benzol zu den Halogeno-cyano-tetracarbonyl-metallaten $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{X}]^-$ umsetzen. Diese werden durch CH_3J bzw. $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ in die betreffenden Isonitril-derivate

$\text{M}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{X}$ bzw. $\text{M}(\text{CO})_4[\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3]\text{X}$ überführt.

Weiterhin konnten wir darüber berichten, daß auch Olefin-eisen-tricarbonyl-Komplexe (Olefin =

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. BEHRENS, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen.

Butadien C_4H_6 , 1,3-Cyclohexadien C_6H_8 , Cyclo-octatetraen C_8H_8 mit $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ zu den entsprechenden Olefin-cyano-dicarbonyl-ferraten(0) $[\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ reagieren². Diese Anionen sind ebenfalls Reaktionen an der CN-Gruppe zugänglich, d. h. sie werden durch Säuren protoniert bzw. deuteriert und durch Trialkyloxoniumtetrafluoroborate $[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$ zu den betreffenden Isonitrilkomplexen alkyliert, was in allen Fällen massenspektroskopisch nachgewiesen werden konnte^{3,4}.

Die IR- und NMR-Daten der hellgelben, licht- und temperaturempfindlichen Olefin-eisen-dicarbonyl-isocyanwasserstoffsäuren $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNH}$ und $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CND}$ sowie der durch Alkylierung erhaltenen Olefin-äthylisonitril-dicarbonyl-eisen(0)-Verbindungen $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNC}_2\text{H}_5$ sind in Tab. I und II zusammengefaßt.

Tab. I. IR- und NMR-Daten von $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNH}$ und $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CND}$.

	IR: fest/KBr cm^{-1}			¹ H-NMR: (δ) ppm			
$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNH}$	$\nu(\text{NH})$ 3430	$\nu(\text{CN})$ 2150	$\nu(\text{CO})$ 2043, 1987	7,7 *	5,2	1,7	0,1
$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CND}$	$\nu(\text{ND})$ 2377	$\nu(\text{CN})$ 2130	$\nu(\text{CO})$ 2040, 1985	—	5,2	1,6	0,1
$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNH}$	$\nu(\text{NH})$ 3400	$\nu(\text{CN})$ 2155	$\nu(\text{CO})$ 2050, 1992	7,6 *	5,6	2,6	1,5
$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CND}$	$\nu(\text{ND})$ 2380	$\nu(\text{CN})$ 2125	$\nu(\text{CO})$ 2048, 1990	—	5,6	2,6	1,5
$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNH}$	$\nu(\text{NH})$ 3400	$\nu(\text{CN})$ 2148	$\nu(\text{CO})$ 2040, 1989	6,2 **	5,8	—	—
$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CND}$	$\nu(\text{ND})$ 2375	$\nu(\text{CN})$ 2123	$\nu(\text{CO})$ 2038, 1989	—	5,8	—	—

* Aceton- d_6 , ** DMSO- d_6 .

Tab. II. IR- und NMR-Daten von $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNC}_2\text{H}_5$.

	IR: Lsg./ CH_2Cl_2 cm^{-1}		¹ H-NMR: (δ) ppm, CDCl_3				
$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNC}_2\text{H}_5$	$\nu(\text{CN})$ 2158	$\nu(\text{CO})$ 1990, 1934	5,2	3,6	1,4	1,3	— 0,1
$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNC}_2\text{H}_5$	$\nu(\text{CN})$ 2150	$\nu(\text{CO})$ 1982, 1926	5,2	3,6	2,8	1,5	1,3
$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNC}_2\text{H}_5$	$\nu(\text{CN})$ 2160	$\nu(\text{CO})$ 1995, 1945	5,2	3,6,	—	—	1,3

Aufgrund der lösungsmittel- und temperaturabhängigen IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich nehmen wir an, daß die Verbindungen $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNR}$ in 2 Isomeren vorliegen (Abb. 1).

Wie SCC EH-Rechnungen am $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNH}$ ergaben, ist das Isomere mit dem axialen Liganden CNH (A) energetisch um *ca.* 8,2 KJ gegenüber dem Isomeren mit dem äquatorialen Liganden CNH (B) begünstigt.

Die Umsetzungen von $[\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ mit R_3SnX bzw. R_3GeX ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) führen

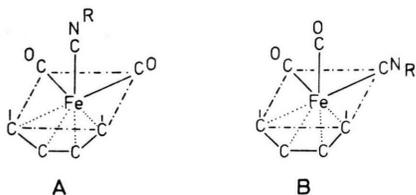


Abb. 1. Isomerie bei den Komplexen $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{D}, \text{C}_2\text{H}_5$).

$\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{C} = \text{Diensysteme}$
der Liganden $\text{C}_4\text{H}_6, \text{C}_6\text{H}_8, \text{C}_8\text{H}_8$.

in analoger Weise zu den Komplexen

$\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNSnR}_3$ bzw. $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNGeR}_3$, worüber in Kürze berichtet wird.

Diese neuen Verbindungstypen sind nur über die $[\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ -Anionen zugänglich, da bei der Einwirkung von Isonitrilen auf die $\text{olenFe}(\text{CO})_3$ -Komplexe die olefinischen Liganden eliminiert werden.

Die Reaktionen von substituierten Dien-eisentricarbonylen, $\text{R-olenFe}(\text{CO})_3$ ($\text{olen} = \text{Butadien}, 1,3\text{-Cyclohexadien}, \text{Cyclooctatetraen}$; $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) mit $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ führen nach bisherigen Ergebnissen nicht in allen Fällen zu den erwarteten $[\text{R-olenFe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ -Anionen. So konnte am Beispiel des 1,4-Diphenylbutadien- und des 2-Methylbutadien-eisentricarbonyls gezeigt werden, daß sich nur das Isoprenderivat zum Cyano-dicarbonylferrat $\text{Na}[\text{CH}_3\text{-C}_4\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ umsetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemie, sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

¹ H. BEHRENS, H.-J. RANLY und E. LINDNER, Z. Anorg. Allg. Chem. **409**, 299 [1974].

² H. BEHRENS und M. MOLL, Z. Anorg. Allg. Chem. **416**, 193 [1975].

³ Über die Massenspektren dieser Komplexe wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

⁴ H. BEHRENS, K. GEIBEL, R. KELLNER, M. MOLL und P. WÜRSTL, VII. Internat. Conf. on Organomet. Chem., Abstracts of Papers 1975, 30.

⁵ Für die SCC EH-Rechnungen danken wir Herrn Dr. P. HOFMANN vom Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.