

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte, völlig neu bearbeitete Auflage
8th Edition

Fe **Eisen-Organische Verbindungen**

Teil C 2

Zweikernige Verbindungen 2

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte, völlig neu bearbeitete Auflage
8th Edition

Fe Eisen-Organische Verbindungen

Teil C 2

Zweikernige Verbindungen 2

Mit 36 Figuren

BEARBEITER
(AUTHORS)

Rolf Froböse
Peter Hübener, Otto Koch (Universität Hamburg)
Rose Marie Reinisch (Hagen)

REDAKTEURE
(EDITORS)

Ulrich Krüerke, Norbert Kuhn

FORMELREGISTER
(FORMULA INDEX)

Edgar Rudolph

HAUPTREDAKTEUR
(CHIEF EDITOR)

Ulrich Krüerke



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1979

ENGLISCHE FASSUNG DER STICHWÖRTER NEBEN DEM TEXT:
ENGLISH HEADINGS ON THE MARGINS OF THE TEXT:
H.J. KANDINER, SUMMIT, N.J.

DIE LITERATUR IST VOLLSTÄNDIG BIS ENDE 1977 AUSGEWERTET
IN EINZELNEN FÄLLEN DARÜBER HINAUS
LITERATURE CLOSING DATE: COMPLETELY UP TO THE END OF 1977
IN SOME CASES MORE RECENT DATA HAVE BEEN CONSIDERED

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag von
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 3-540-93396-4 Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York
ISBN 0-387-93396-4 Springer-Verlag, New York · Heidelberg · Berlin

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Gmelin Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.

Printed in Germany. — All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form—by photoprint, microfilm, or any other means—without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1979

Universitätsdruckerei H. Stürtz AG, Würzburg

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte, völlig neu bearbeitete Auflage
8th Edition

Organometallic Compounds in the Gmelin Handbook

Metall-Organische Verbindungen im Gmelin Handbuch

The following listing indicates in which volumes these compounds are discussed or are referred to:

Die folgende Aufstellung gibt eine Anleitung, in welchen Bänden diese Verbindungen behandelt wurden bzw. sich Hinweise befinden:

Ag	Silber B 5
Bi	Bismut-Organische Verbindungen (Erg.-Werk, Bd. 47)
Co	Kobalt-Organische Verbindungen 1 (Erg.-Werk, Bd. 5) und 2 (Erg.-Werk, Bd. 6) sowie Kobalt Erg.-Bd. A, B 1 und B 2
Cr	Chrom-Organische Verbindungen (Erg.-Werk, Bd. 3)
Fe	Eisen-Organische Verbindungen A 1 (Erg.-Werk, Bd. 14), A 2 (Erg.-Werk, Bd. 49), A 3 (Erg.-Werk, Bd. 50), A 6 (Erg.-Werk, Bd. 41), B 1 (Erg.-Werk, Bd. 36), B 2 (1978), B 4 (1978), B 5 (1978), C 1 (1979), C 2 (1979) (vorliegender Band) und Eisen B
Hf	Hafnium-Organische Verbindungen (Erg.-Werk, Bd. 11)
Nb	Niob B 4
Ni	Nickel-Organische Verbindungen 1 (Erg.-Werk, Bd. 16), 2 (Erg.-Werk, Bd. 17), Register (Erg.-Werk, Bd. 18) und Nickel B 3 und C
Np, Pu	Transurane C (Erg.-Werk, Bd. 4)
Pt	Platin C und D
Ru	Ruthenium Erg.-Bd.
Sn	Zinn-Organische Verbindungen 1 (Erg.-Werk, Bd. 26), 2 (Erg.-Werk, Bd. 29), 3 (Erg.-Werk, Bd. 30), 4 (Erg.-Werk, Bd. 35), 5 (1978) und 6 (1979)
Ta	Tantal B 2
Ti	Titan-Organische Verbindungen 1 (Erg.-Werk, Bd. 10)
V	Vanadium-Organische Verbindungen (Erg.-Werk, Bd. 2) und Vanadium B
Zr	Zirkon-Organische Verbindungen (Erg.-Werk, Bd. 10)

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

BEGRÜNDET VON

Leopold Gmelin

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

ACHTHE AUFLAGE

begonnen im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft

von R. J. Meyer

E. H. E. Pietsch und A. Kotowski

fortgeführt von

Margot Becke-Goehring

HERAUSGEGEBEN VOM

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie

der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften



Springer-Verlag

Berlin · Heidelberg · New York 1979

**Gmelin-Institut für Anorganische Chemie
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften**

KURATORIUM (ADVISORY BOARD)

Dr. J. Schaafhausen, Vorsitzender (Hoechst AG, Frankfurt/Main-Höchst), Dr. G. Breil (Ruhchemie AG, Oberhausen-Holten), Prof. Dr. R. Brill (Lenggries), Dr. G. Broja (Bayer AG, Leverkusen), Prof. H.J. Emeléus, Ph.D., D.Sc., FRS (University of Cambridge), Prof. Dr. G. Fritz (Universität Karlsruhe), Prof. Dr. Dr. E.h. O. Glemser (Universität Göttingen), Prof. Dr. Dr. E.h. O. Haxel (Heidelberg), Prof. Dr. Dr. h.c. H. Hellmann (Chemische Werke Hüls AG, Marl), Prof. Dr. R. Hoppe (Universität Gießen), Prof. Dr. R. Lüst (Präsident der Max-Planck-Gesellschaft, München), Prof. Dr. E.L. Muetterties (University of California, Berkeley, California), Prof. Dr. H. Schäfer (Universität Münster), Prof. Dr. Dr. h.c. mult. G. Wilke (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr)

DIREKTOR

Prof. Dr. Dr. E.h. Margot Becke

STELLVERTRETENDER DIREKTOR

Dr. W. Lippert

HAUPTREDAKTEURE (EDITORS IN CHIEF)

Dr. K.-C. Buschbeck, Ständiger Hauptredakteur

Dr. H. Bergmann, Dr. H. Bitterer, Dr. H. Katscher, Dr. R. Keim, Dipl.-Ing. G. Kirschstein, Dipl.-Phys. D. Koschel, Dr. U. Krüerke, Dr. H.K. Kugler, Dr. E. Schleitzer-Rust, Dr. A. Slawisch, Dr. K. Swars, Dr. R. Warncke

MITARBEITER (STAFF)

Z. Amerl, D. Barthel, Dr. N. Baumann, I. Baumhauer, Dr. K. Beeker, Dr. W. Behrendt, Dr. L. Berg, Dipl.-Chem. E. Best, M. Brandes, E. Brettschneider, E. Cloos, Dipl.-Phys. G. Czack, I. Deim, L. Demmel, Dipl.-Chem. H. Demmer, R. Dombrowsky, R. Dowideit, Dipl.-Chem. A. Drechsler, Dipl.-Chem. M. Drößmar, I. Eifler, M. Engels, Dr. H.-J. Fachmann, I. Fischer, Dr. R. Froböse, J. Füssel, Dipl.-Ing. N. Gagel, Dipl.-Chem. H. Gedschold, E. Gerhardt, Dr. U.W. Gerwarth, M.-L. Gerwien, Dipl.-Phys. D. Gras, Dr. V. Haase, H. Hartwig, B. Heibel, Dipl.-Min. H. Hein, G. Heinrich-Sterzel, H.-P. Hente, H.W. Herold, U. Hettwer, Dr. I. Hinz, Dr. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. K. Holzapfel, E.-M. Kaiser, Dipl.-Chem. W. Karl, H.-G. Karrenberg, Dipl.-Phys. H. Keller-Rudek, Dipl.-Phys. E. Koch, Dr. E. Koch, Dipl.-Chem. K. Koeber, Dipl.-Chem. H. Köttelwesch, R. Kolb, E. Kranz, L. Krause, Dipl.-Chem. I. Kreuzbichler, Dr. A. Kubny, Dr. N. Kuhn, Dr. P. Kuhn, M. Langer, M.-L. Lenz, Dr. A. Leonard, Dipl.-Chem. H. List, H. Mathis, K. Mayer, E. Meinhard, Dr. P. Merlet, K. Meyer, M. Michel, Dr. A. Mirtsching, K. Nöring, C. Pielenz, E. Preißer, I. Rangnow, Dipl.-Phys. H.-J. Richter-Ditten, Dipl.-Chem. H. Rieger, E. Rieth, E. Rudolph, G. Rudolph, Dipl.-Chem. S. Ruprecht, Dipl.-Chem. D. Schneider, Dr. F. Schröder, Dipl.-Min. P. Schubert, Dipl.-Ing. H. Somer, E. Sommer, Dr. P. Stieß, M. Teichmann, Dr. W. Töpfer, Dr. B. v. Tschirschnitz-Geibler, Dipl.-Ing. H. Vanecek, Dipl.-Chem. P. Velić, Dipl.-Ing. U. Vetter, Dipl.-Phys. J. Wagner, R. Wagner, Dipl.-Chem. S. Waschke, Dr. G. Weinberger, Dr. H. Wendt, H. Wiegand, C. Wolff, K. Wolff, Dr. A. Zelle, U. Ziegler

FREIE MITARBEITER (CORRESPONDENT MEMBERS OF THE SCIENTIFIC STAFF)

Dr. I. Kubach, Dr. J.F. Rounsaville, Dr. K. Rumpf, Dr. U. Trobisch

**AUSWÄRTIGE WISSENSCHAFTLICHE MITGLIEDER
(CORRESPONDENT MEMBERS OF THE INSTITUTE)**

Prof. Dr. Hans Bock

Prof. Dr. Dr. Alois Haas, Sc. D. (Cantab.)

Preface

The present volume, which continues Series C on the polynuclear organoiron compounds, covers the literature completely to the end of 1977, occasionally extending into 1978.

The volume is divided into three main sections: first the compounds with ¹L ligands that could not be described in C 1, i.e., essentially Fe₂(CO)₉ and the octacarbonyl diferrate anions (2.1.7 to 2.1.9.4), then all dinuclear complexes with ²L ligands (2.2 to 2.2.3), and finally the relatively small group of dinuclear complexes with ³L ligands (2.3 to 2.3.2.4).

Formulas and symbols have been explained in the prefaces to „Kobalt-Organische Verbindungen“ 1 and „Nickel-Organische Verbindungen“ 1, New Suppl. Ser., Vol. 5 and 16. It has not always been possible to indicate the compounds in a chapter exactly by general formulas in the heading. In these cases the user is referred to the introductory remarks, which characterize the substances more precisely.

The presentation of data in an abbreviated form, particularly in tables without the use of dimensions, is explained on page 170/1. Additional remarks, if necessary, are given in the texts heading the tables. The location of substances in other organoiron volumes is given in the form "B 4, 1.1.6.1", i.e., Series B (mononuclear compounds), Volume 4, Chapter 1.1.6.1.

The volume contains an empirical formula index on page 172 and a ligand formula index on page 182.

Frankfurt am Main, June 1979

Ulrich Krüerke

Vorbemerkungen

Der vorliegende Band, der die Serie C der mehrkernigen Eisen-Organischen Verbindungen fortsetzt, erfaßt die Literatur vollständig bis Ende 1977, vereinzelt auch bis in das Jahr 1978 hinein.

Der Band gliedert sich in drei Hauptabschnitte: zunächst die in C 1 nicht mehr behandelten Verbindungen mit ¹L-Liganden, im wesentlichen Fe₂(CO)₉ und die Octacarbonyldiferrat-Anionen (2.1.7 bis 2.1.9.4), dann alle zweikernigen Komplexe mit ²L-Liganden (2.2 bis 2.2.3) und abschließend die relativ kleine Gruppe von Komplexen mit ³L-Liganden (2.3 bis 2.3.2.4).

Die Formelschreibweise und die verwendeten Symbole sind in den Vorbemerkungen zu „Kobalt-Organische Verbindungen“ 1 und „Nickel-Organische Verbindungen“ 1, Erg.-Werk, Bd. 5 und 16, erläutert worden. Es war nicht immer möglich, mit diesen Symbolen die Verbindungen eines Kapitels durch allgemeine Formeln in den Überschriften ausreichend genau anzugeben. Der Benutzer sei in diesen Fällen auf die einleitenden Bemerkungen verwiesen, in denen die Substanzen genauer charakterisiert werden.

Die Wiedergabe der Daten in abgekürzter Form, besonders in den Tabellen ohne Angabe von Dimensionen, ist auf S. 170/1 erklärt; wenn notwendig, finden sich weitere Bemerkungen dazu im Text vor den Tabellen. Hinweise auf Substanzen in anderen Bänden über Eisen-Organische Verbindungen werden beispielsweise in der Form „B 4, 1.1.6.1“ gegeben, d.h. Serie B (einkernige Verbindungen), Band 4, Kapitel 1.1.6.1.

Dieser Band enthält ein Summenformelregister auf S. 172 und ein Ligandenformelregister auf S.182.

Frankfurt am Main, Juni 1979

Ulrich Krüerke

Table of Contents
(Inhaltsverzeichnis s. S. III)

Page

2.1.7	Fe₂(CO)₈ and Its Matrix Compounds	1
2.1.8	[HFe₂(CO)₈]⁻ and [Fe₂(CO)₈]²⁻ Anions and Their Salts	3
2.1.8.1	Preparation and Characterization of the Anions and Salts	3
	General Preparative Methods	3
	Characterization of the Anions	4
	Individual Salts	6
2.1.8.2	Chemical Behavior of Octacarbonyl Diferrate Anions	11
2.1.9	Fe₂(CO)₉, Diiron Nonacarbonyl, Diiron Enneacarbonyl	17
2.1.9.1	Formation and Preparation	17
2.1.9.2	Physical Properties	19
2.1.9.3	Chemical Behavior	25
	General Behavior	25
	Reactions with Elements and Inorganic Compounds	27
	Reactions with Organic and Organometallic Compounds Forming Complexes	29
	Acyclic Alkenes and Cumulenes	30
	Cyclic Compounds	32
	Alkynes	38
	Complex Formation by Dehalogenation	39
	Organic O, S, Se, and Te Compounds	42
	Organic N Compounds	45
	Organic P and As Compounds	49
	Organic Si, Ge, and Sn Compounds	51
	Organic B Compounds	53
	Organic Compounds of Transition Metals	54
	Fe ₂ (CO) ₉ in Organic Synthesis	57
	Catalytic and Other Uses of Fe ₂ (CO) ₉	64
	Adduct Formation with Fe ₂ (CO) ₉	66
2.2	Compounds with Ligands Bonded by Two C Atoms	66
2.2.1	Compounds with One ²L Ligand	66
2.2.1.1	Compounds without Fe-Fe Bond	66
	Compounds of the (CO) ₃ Fe(μ- ² L)(μ-ER _n) ₂ Fe(CO) ₃ Type and ² D-Substituted Derivatives	67
	Other Compounds	71
2.2.1.2	Compounds with Fe-Fe Bonds	72
	Compounds of the (CO) ₃ Fe(μ- ² L)Fe(CO) ₃ Type	72
	Alkyne Complexes of the RC ₂ RFe ₂ (CO) ₆ Type	72
	Other Compounds	75
	Compounds of the (CO) ₄ Fe(μ- ² L)Fe(CO) ₄ and (CO) ₃ Fe(μ- ² L)(μ- ⁴ D)Fe(CO) ₃ Types	77
	Compounds of the (CO) ₃ Fe(μ- ² L)(μ-E)Fe(CO) ₃ Type and ² D-Substituted Derivatives	78
	Compounds with E = Halogen	79

	Page
Compounds with E=SR	85
Compounds with E=PR ₂ and ² D-Substituted Derivatives	86
Compounds of the (CO) ₃ Fe(μ- ² L-E)Fe(CO) ₃ Type and ² D-Substituted Derivatives	95
Parent Compounds	96
P(C ₆ H ₅) ₃ Derivatives	97
Compounds of the (CO) ₃ Fe(μ- ² L-A-E)Fe(CO) ₃ Type and ² D-Substituted Derivatives	104
Compounds with A = -CHR-, -CO- and E=S and NR'	104
Compounds of the (CO) ₃ Fe(μ- ² L-NR-NR')Fe(CO) ₃ Type	121
Compounds of the (CO) ₃ Fe(μ- ² L-CR=CR'-E)Fe(CO) ₃ Type with E=S and Te	126
Compounds of the (CO) ₃ Fe(μ- ² L- ⁴ D)Fe(CO) ₃ Type	130
Donor-Substituted Derivatives of the (CO) ₃ Fe(μ- ² L- ⁴ D)Fe(CO) ₃ Type	135
Compounds of the (CO) ₃ Fe(μ- ² L- ² D)Fe(CO) ₄ Type	145
Compounds of the (¹ L- ² D- ² D- ¹ L)Fe ₂ (CO) ₆ Type	146
Compounds with Ligands of the ² L-M Type with M = Ru	147
2.2.2 Compounds with Two ²L Ligands	148
2.2.2.1 Compounds without Fe-Fe Bond	148
2.2.2.2 Compounds with Fe-Fe Bond	150
2.2.3 Compounds with Dicarboranes as ²L Ligands	153
2.3 Compounds with Ligands Bonded by Three C Atoms	156
2.3.1 Compounds with One ³ L Ligand	157
2.3.1.1 Compounds of the ³ LFe ₂ (CO) ₇ Type and ² D-Substituted Derivatives	157
2.3.1.2 Compounds of the (³ L- ² D)Fe ₂ (CO) ₆ Type	159
2.3.1.3 Compounds with Bridging Ligands Containing ³ L, ² D, and X Functions	163
2.3.2 Compounds with Two ³ L Ligands	164
2.3.2.1 Compounds of the (³ LFe(NO) ₂) ₂ MX ₂ Type	165
2.3.2.2 (π-C ₃ H ₅ Fe(CO) ₃) ₂ and ² D-Substituted Derivatives	166
2.3.2.3 Compounds of the (³ L-SFe(CO) ₂) ₂ Type	168
2.3.2.4 Compounds of Unknown Structure	169
Empirical Formula Index	172
Ligand Formula Index	182
Table of Conversion Factors	197

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page I)

	Seite
2.1.7 $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ und seine Matrixverbindungen	1
2.1.8 Die Anionen $[\text{HFe}_2(\text{CO})_8]^-$ und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ und ihre Salze	3
2.1.8.1 Darstellung und Charakterisierung der Anionen und Salze	3
Allgemeine Darstellungsmethoden	3
Charakterisierung der Anionen	4
Die einzelnen Salze	6
2.1.8.2 Chemisches Verhalten der Octacarbonyldiferrat-Anionen	11
2.1.9 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, Dieisennonacarbonyl, Dieisenenneacarbonyl	17
2.1.9.1 Bildung und Darstellung	17
2.1.9.2 Physikalische Eigenschaften	19
2.1.9.3 Chemisches Verhalten	25
Allgemeines Verhalten	25
Verhalten gegen Elemente und anorganische Verbindungen	27
Verhalten gegen organische und metall-organische Verbindungen unter Komplexbildung	29
Acyclische Alkene und Cumulene	30
Cyclische Verbindungen	32
Alkine	38
Komplexbildung unter Enthaloxygenierung	39
Organische O-, S-, Se- und Te-Verbindungen	42
Organische N-Verbindungen	45
Organische P- und As-Verbindungen	49
Organische Si-, Ge- und Sn-Verbindungen	51
Organische B-Verbindungen	53
Organische Verbindungen der Übergangsmetalle	54
$\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ in der organischen Synthese	57
Katalytische und sonstige Verwendung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	64
Adduktbildung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	66
2.2 Verbindungen mit über zwei C-Atome gebundenen Liganden	66
2.2.1 Verbindungen mit einem ^2L -Liganden	66
2.2.1.1 Verbindungen ohne Fe-Fe-Bindung	66
Verbindungen des Typs $(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-}^2\text{L})(\mu\text{-ER}_n)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ und ^2D -substituierte Derivate	67
Weitere Verbindungen	71
2.2.1.2 Verbindungen mit Fe-Fe-Bindung	72
Verbindung des Typs $(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-}^2\text{L})\text{Fe}(\text{CO})_3$	72
Alkin-Komplexe des Typs $\text{RC}_2\text{RFe}_2(\text{CO})_5$	72
Weitere Verbindungen	75
Verbindungen des Typs $(\text{CO})_4\text{Fe}(\mu\text{-}^2\text{L})\text{Fe}(\text{CO})_4$ und $(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-}^2\text{L})(\mu\text{-}^4\text{D})\text{Fe}(\text{CO})_3$	77
Verbindungen des Typs $(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-}^2\text{L})(\mu\text{-E})\text{Fe}(\text{CO})_3$ und ^2D -substituierte Derivate	78
Verbindungen mit E=Halogen	79
Verbindungen mit E=SR	85

Verbindungen mit $E=PR_2$ und 2D -substituierte Derivate	86
Verbindungen des Typs $(CO)_3Fe(\mu^{-2}L-E)Fe(CO)_3$ und 2D -substituierte Derivate	95
Stammverbindungen	96
$P(C_6H_5)_3$ -Derivate	97
Verbindungen des Typs $(CO)_3Fe(\mu^{-2}L-A-E)Fe(CO)_3$ und 2D -substituierte Derivate	104
Verbindungen mit $A=-CHR-$, $-CO-$ und $E=S$ und NR'	104
Verbindungen des Typs $(CO)_3Fe(\mu^{-2}L-NR-NR')Fe(CO)_3$	121
Verbindungen des Typs $(CO)_3Fe(\mu^{-2}L-CR=CR'-E)Fe(CO)_3$ mit $E=S$ und Te	126
Verbindungen des Typs $(CO)_3Fe(\mu^{-2}L^{-4}D)Fe(CO)_3$	130
Donor-Substitutionsprodukte des Komplextyps $(CO)_3Fe(\mu^{-2}L^{-4}D)Fe(CO)_3$	135
Verbindungen des Typs $(CO)_3Fe(\mu^{-2}L^{-2}D)Fe(CO)_4$	145
Verbindungen des Typs $(^1L^{-2}D^{-2}D^{-1}L)Fe_2(CO)_6$	146
Verbindungen mit Liganden vom Typ ^2L-M mit $M=Ru$	147
2.2.2 Verbindungen mit zwei 2L-Liganden	148
2.2.2.1 Verbindungen ohne Fe-Fe-Bindung	148
2.2.2.2 Verbindungen mit Fe-Fe-Bindung	150
2.2.3 Verbindungen mit Dicarboranen als 2L-Liganden	153
2.3 Verbindungen mit über drei C-Atome gebundenen Liganden	156
2.3.1 Verbindungen mit einem 3L-Liganden	157
2.3.1.1 Verbindungen des Typs $^3LFe_2(CO)_7$ und 2D-substituierte Derivate	157
2.3.1.2 Verbindungen des Typs $(^3L^{-2}D)Fe_2(CO)_6$	159
2.3.1.3 Verbindungen mit aus 3L-, 2D- und X-Funktionen zusammengesetzten Brückenliganden	163
2.3.2 Verbindungen mit zwei 3L-Liganden	164
2.3.2.1 Verbindungen des Typs $(^3LFe(NO)_2)_2MX_2$	165
2.3.2.2 $(\pi-C_3H_5Fe(CO)_3)_2$ und 2D-substituierte Derivate	166
2.3.2.3 Verbindungen des Typs $(^3L-SFe(CO)_2)_2$	168
2.3.2.4 Verbindungen unbekannter Struktur	169
Summenformelregister	172
Ligandenformelregister	182
Umrechnungstabelle	197

Eisen-Organische Verbindungen, Teil C

Zweikernige Verbindungen 2

2.1.7 $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ und seine Matrixverbindungen

$\text{Fe}_2(\text{CO})_8$
and Its
Matrix
Compounds

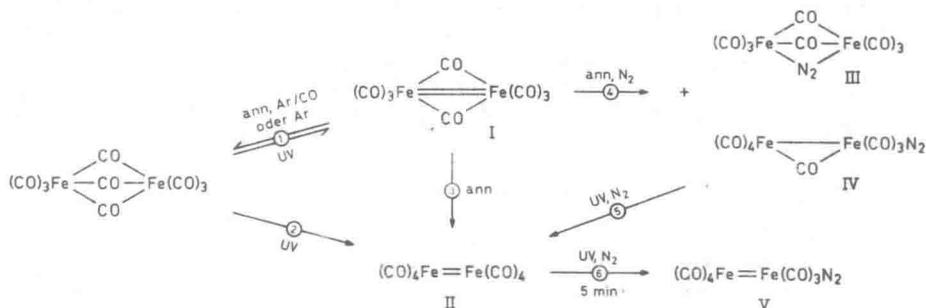
Allgemeine Literatur:

J.K. Burdett, Matrix Isolation Studies on Transition Metal Carbonyls and Related Species, *Coord. Chem. Rev.* **27** [1978] 1/58.

J.J. Turner, J.K. Burdett, R.N. Perutz, M. Poliakoff, Matrix Photochemistry of Metal Carbonyls, *Pure Appl. Chem.* **49** [1977] 271/85.

$\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ bildet sich sehr leicht bei der Photolyse von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Ar-, Ar/CO(20%) - oder N_2 -Matrizes bei 20 K [3, 5]. Bestrahlt wird mit Licht der Wellenlängen 365.0 und 435.8 nm; Energieaufnahme erfolgt wahrscheinlich über die an festem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ schwach erkennbare Absorption bei 395 nm (vgl. [1]). Bei Einstrahlung der Wellenlänge 333.4 nm entsteht kein $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ photolysiert in Matrizen so leicht, daß zur Aufnahme seines IR-Spektrums Filter verwendet werden müssen [5].

Die Reaktionen und die dabei auftretenden Produkte nach [3] sind im folgenden Schema zusammengefaßt („ann“ bedeutet kurzzeitiges Erwärmen auf 35 K; die Matrix ist nur angegeben, falls die Reaktion nicht in allen Medien abläuft):



Bestrahlung in Ar/CO (20%) für 15 s führt zur vollständigen Umwandlung des $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$, das hierbei in den isomeren Formen I und II anfällt. Beim Erwärmen auf 35 K geht die verbrückte Form I in die nicht verbrückte Form II und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ über (Reaktionen 3 bzw. 1). Bestrahlung von 5 min Dauer und Erwärmen auf 33 K (Reaktion 3) führt ausschließlich zur Form II [3], die thermodynamisch stabiler ist [5].

In reinem Argon laufen die gleichen Prozesse ab, jedoch tritt beim Erwärmen die Rückreaktion der Form I zu $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gegenüber der Isomerisierung (3) in den Hintergrund.

Die Zuordnung der IR-Banden zu den beiden Isomeren erfolgte durch Vergleich mit den entsprechenden Formen des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [2] sowie über Beobachtung der synchronen Zu- und Abnahme der Banden bei den verschiedenen Reaktionen [3]. Für die verbrückte Form I wird eine Struktur mit zwei CO-Brücken und C_{2v} -Symmetrie in Analogie zu $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ vorgeschlagen, obwohl weniger als die fünf zu erwartenden Schwingungen der endständigen CO-Gruppen auftreten, wie aus der folgenden Zusammenstellung der $\nu(\text{CO})$ -Banden (in cm^{-1}) hervorgeht [3]:

Verbrückte Form I in				Unverbrückte Form II in			
Ar	Ar/CO	N ₂	Co ₂ (CO) ₈	Ar	Ar/CO	N ₂	Co ₂ (CO) ₈
—	—	—	2112	—	2113	—	2107
2058	2055	2057	2071	2042	2038	2040	2069
—	—	—	2059	—	—	2014?	—
2034	2033	2033	2044	2009	2006	2008	2042
2024	2022.5	2025	2031	1987	1979	1981	2031
—	—	2014?	2001	1979	1969	1973	2023
1867	—	—	1886	—	—	—	1991
1826	1816	1821	1857	—	—	—	—

Die unverbrückte Form II besteht wahrscheinlich aus zwei Fe(CO)₄ Einheiten, in denen die trigonal-bipyramidal koordinierten Eisenatome durch Bindung in axialer Position verknüpft sind. Die drei bis vier schwachen Banden und besonders die Bande bei 2110 cm⁻¹ zeigen eine Erniedrigung der D_{3d}-Symmetrie zu C_{3v} an. Die exakte Struktur kann jedoch wegen ungenügender Daten nicht abgeleitet werden [3].

Bestrahlung in einer N₂-Matrix liefert ebenfalls ein Gemisch von I und II, die IR-Banden sind jedoch stärker aufgespalten. Beim Erwärmen auf 35 K (Reaktion 4) bilden sich aus der verbrückten Form I mehrere N₂-haltige Spezies neben vernachlässigbaren Mengen Fe₂(CO)₉ (Reaktion 1), wie das Auftreten von drei neuen Brücken-CO-Schwingungen zeigt: 1796, 1840, 1861 und ν(CO) bei 1965 bis 1980, 2021, 2027, 2050, 2061 cm⁻¹. N=N-Streckschwingungen konnten wegen der geringen Konzentrationen nicht beobachtet werden. Die Produkte sind wahrscheinlich als III und IV zu formulieren. Bei kurzer Photolyse verschwinden diese beiden Produkte und gehen in die unverbrückte Form II des Fe₂(CO)₈ über (Reaktion 5). Länger anhaltende Bestrahlung überführt II in ein weiteres N₂-haltiges Produkt, wahrscheinlich V. Die IR-Banden von V bei 1965, 1991, 2001, 2011, 2021, und 2082 cm⁻¹ ändern sich beim Erwärmen auf 35 K oder bei Bestrahlung nicht [3].

Bei der Bestrahlung von Fe(CO)₅ in einer CH₄-Matrix bei 20 K und hohen Konzentrationen wird ebenfalls die Bildung von Fe₂(CO)₈ neben Fe₃(CO)₁₂ beobachtet, ohne daß die IR-Banden den einzelnen Spezies zugeordnet werden [7]. Bei größerer Verdünnung werden keine zweikernigen Produkte erhalten [6].

Fe₂(CO)₈ ist möglicherweise Zwischenstufe bei der photolytischen Bildung von Fe₃(CO)₁₂ aus Fe(CO)₅ in Cyclohexan [4, 9]. Verschiedene Beobachtungen bei der Phosphinsubstitution von Eisencarbonylen sprechen ebenfalls für das Auftreten von Fe₂(CO)₈ in Lösung [8], vgl. „Eisen-Organische Verbindungen“ B 2, S. 4. Seine Bildung ist auch bei der Zersetzung von Na[HFe₂(CO)₈] anzunehmen [10].

Literatur:

[1] R.K. Sheline (J. Am. Chem. Soc. **73** [1951] 1615/8). — [2] K. Noack (Helv. Chim. Acta **47** [1964] 1555/63). — [3] M. Poliakoff, J.J. Turner (J. Chem. Soc. A **1971** 2403/10). — [4] E. Koerner von Gustorf (persönliche Mitteilung nach [3]). — [5] M. Poliakoff, J.J. Turner (5th Intern. Conf. Organometal. Chem., Moskau 1971, Bd. 2, Abstr. 253).

[6] M. Poliakoff, J.J. Turner (J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1973** 1351/7). — [7] M. Poliakoff, J.J. Turner (J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1974** 2276/85). — [8] I. Fischler, K. Hilbrand, E. Koerner von Gustorf (Angew. Chem. **87** [1975] 35/7, Angew. Chem. Intern.

Ed. Engl. **14** [1975] 54/5). – [9] J.J. Turner, J.K. Burdett, R.N. Perutz, M. Poliakoff (Pure Appl. Chem. **49** [1977] 271/85). – [10] J.P. Collman, R.G. Finke, P.L. Matlock, R. Wahren, R.G. Komoto, J.I. Brauman (J. Am. Chem. Soc. **100** [1978] 1119/40).

2.1.8 Die Anionen $[\text{HFe}_2(\text{CO})_9]^-$ und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ und ihre Salze

$[\text{HFe}_2(\text{CO})_9]^-$
and
 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$
Anions
and Their
Salts

Der Ausdruck „Salz“ dient hier nur zur Vereinfachung und ist mit Vorsicht zu verwenden, da der salzartige Charakter der Verbindungen von der Art und Koordination des Kations abhängt, vgl. [20].

Ein als $[\text{H}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ formuliertes Produkt der Dimerisation von $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ in schwach alkalischem Medium [9, 18, 19] sowie das an gleicher Stelle beschriebene $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ wurden später als $[\text{HFe}_2(\text{CO})_9]^-$ bzw. $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ identifiziert [25].

Die gesamte Literatur für die folgenden beiden Unterabschnitte ist auf S. 15 zusammengefaßt.

2.1.8.1 Darstellung und Charakterisierung der Anionen und Salze

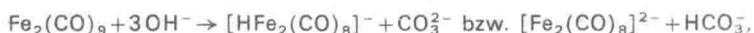
Preparation
and
Characterization
of
the Anions
and
Salts
General
Preparative
Methods

Allgemeine Darstellungsmethoden

Methode I besteht in der Einwirkung von methanolischem KOH auf $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$; das schwerlösliche Carbonyl löst sich dabei in 1-normaler Lösung ziemlich schnell auf:



Wenn die Reaktion in einer Kugelmühle durchgeführt wird (3 h), läßt sich $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ auch schon mit 3 Äquivalenten OH^- in Lösung bringen:



die Lösungen besitzen $\text{pH} = 10$ [25]. Nach Messungen der UV-Spektren enthalten die methanolisch-alkalischen Lösungen etwa je 20% $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ und $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$, die wahrscheinlich durch Disproportionierung von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ entstehen [27]. Aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und KOH/ CH_3OH gewonnene Lösungen sollten aufgrund eines Absorptionsmaximums bei 480 bis 490 nm $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ enthalten [25]; nach späteren Arbeiten [27, 31] ist diese Absorption aber für $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ charakteristisch.

Methode II ist die Einwirkung von organischen N-Basen und NH_3 auf $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Auf ältere Arbeiten darüber, in denen die isolierten Produkte noch nicht ionogen formuliert sind [1 bis 6], wird hier nicht mehr eingegangen. So entsteht aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in wäßrigem $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ bei 40 °C zunächst $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$, das aber bei 90 °C unter der Einwirkung weiterer Base zu $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ abgebaut wird [14, 33]; das freigesetzte CO wird zum Teil zur Carbonylierung der Base verbraucht [33]. Der gleiche Reaktionsablauf ist zwischen $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und flüssigem NH_3 zu beobachten: Bildung von $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ bei –33 °C und Abbau zu $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ beim Abdampfen des NH_3 und längerem Stehen in NH_3 -Atmosphäre bei Zimmertemperatur. Dieser Abbau zu $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ ist keine Disproportionierung unter gleichzeitiger Bildung von $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ [33], wie anfangs bei [13] vermutet. Untersuchungen in flüssigem NH_3 im Einschlußrohr bei 20 °C zeigen, daß der Abbau unter Mitwirkung von freigesetztem CO nach der Gleichung $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-} + 3\text{CO} \rightarrow [\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-} + \text{Fe}(\text{CO})_5$ verläuft [30]. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ reagiert unter gleichen Bedingungen ausschließlich nach $\text{Fe}_2(\text{CO})_9 + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{NH}_4]_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8] + \text{OC}(\text{NH}_2)_2$ [30]. $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ kann auch aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erhalten werden, wenn man es mit Pyridin und gasförmigem NH_3 bei 65 °C umsetzt [13], wobei offensichtlich das Pyridin für die primäre Disproportionierung verantwortlich ist [24].

Methode III besteht in der Reduktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. So entsteht $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Na/Hg in Tetrahydrofuran bei mehrstündiger Bestrahlung [36]; bei Verwendung von C_8K als Reduktionsmittel wird es unabhängig vom Molverhältnis quantitativ gebildet [55]. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ergibt beim Erhitzen mit einer Na-Suspension in Tetrahydrofuran nur $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ [42]. Als Reduktion des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ist auch die Umsetzung mit $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4] \cdot 1.5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (Dioxan) in Tetrahydrofuran aufzufassen, bei der unter heftiger CO-Entwicklung $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8] \cdot x \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (Tetrahydrofuran) ausfällt [70], s. auch [53, 65].

Weitere Angaben zur Bildung der Anionen aus $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ durch Oxidation mit MnO_2 oder CH_3NO_2 [25] treffen nicht zu, da sie auf einer falschen Interpretation der Absorptionsspektren beruhen [27]. Die elektrochemische Reduktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3/[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{ClO}_4$ ergibt nach [50] sowohl $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ als auch $[\text{HFe}_2(\text{CO})_8]^-$. Coulometrische und cyclovoltammetrische Messungen zeigen, daß die Reduktion des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Tetrahydrofuran/ $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{BF}_4$ diffusionskontrolliert und nicht reversibel bei $E = -2.48 \text{V}$ abläuft und nach dem IR-Spektrum der Kathodenlösung nur zu $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ führt [56]. Bei der elektrochemischen Reduktion von Fe^{III} -Acetylacetonat in $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ unter 1 at CO erhält man auch bei geringen Stromdichten nur wenig $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ neben $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ als Hauptprodukt [51].

Homogene Salzlösungen des Anions $[\text{HFe}_2(\text{CO})_8]^-$ können aus $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ in Tetrahydrofuran durch Zugabe einer äquimolaren Menge CH_3COOH und Abzentrifugieren des CH_3COONa erhalten werden; $[\text{DFe}_2(\text{CO})_8]^-$ läßt sich in gleicher Weise mit CD_3COOD herstellen [58, 70], s. auch [12].

Characterization of the Anions

Charakterisierung der Anionen

$[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ ist diamagnetisch; das bei verschiedenen Salzen mit komplexen Fe^{II} -Kationen gemessene magnetische Moment ist allein auf die Kationen zurückzuführen [17, 62].

Das ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum (gemessen am $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ -Salz bei 80 K) zeigt ein Quadrupoldublett mit $\delta = 0.18$ und $\Delta = 2.22 \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Der große Δ -Wert ist in Übereinstimmung mit fünffacher (trigonal-bipyramidaler) Koordination an den beiden gleichwertigen Fe-Atomen [41, 42]; δ ist kleiner als bei $[\text{HFe}_2(\text{CO})_8]^-$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, da die Isomerieverschiebung mit zunehmender Anionenladung absinkt [41]. Die Mössbauer-Daten unterstützen die Ergebnisse einer vorläufigen Strukturuntersuchung bei [71], vgl. Fig. 1.

Das IR-Spektrum von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ weist in Tetrahydrofuran zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1850 und 1920cm^{-1} auf [56]; für Dimethylformamidlösungen werden drei Banden bei 1842 , 1866 und 1916cm^{-1} angegeben [32]. Banden von Brückencarbonyl, die einer eventuell im Gleichgewicht auftretenden verbrückten Form zuzuschreiben wären, werden nicht beobachtet; sie sollten unter Berücksichtigung der Ladung des Anions bei etwa 1700cm^{-1} erscheinen [43].

Im Raman-Spektrum findet man Fe-Fe-Valenzschwingungen im Bereich von 160 bis 180cm^{-1} , der für nicht verbrückte Metall-Metall-Bindungen typisch ist. Nur bei dem Salz mit dem zweifach positiven Kation $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NCH}_3]^{2+}$ ist in Dimethylformamidlösung eine zweite Raman-Linie gefunden worden, die für die Existenz einer verbrückten Form des Anions spricht [59], vgl. dort, S. 7. Weitere Angaben zu den Schwingungsspektren s. bei den einzelnen Salzen.

Literatur s. S. 15