

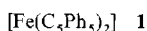
- [8] Die  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen der Thiaselane zeigen eine starke Lösungsmittel- und Konzentrationsabhängigkeit. Die Angabe der  $\delta$ -Werte in den Tabellen 1 und 2 in dieser Genauigkeit ist nur zum Vergleich innerhalb der jeweiligen Gemische sinnvoll.
- [9] D. M. Grant, E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2984–2990.
- [10] M. Baudler, U. M. Krause, J. Hahn, R. Rieckhof-Böhmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *543*, 35–44.
- [11] R. R. Smardzewski, M. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 3197.
- [12] H. Schmidt, R. Steudel, D. Sülzle, H. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 941–944.

## Decaphenylferrocen und Decaphenylferroceniumtetrafluoroborat\*\*

Herbert Schumann\*, Alexander Lentz,  
Roman Weimann und Joachim Pickardt

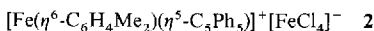
In memoriam J. J. Zuckerman

Decaphenylferrocen **1** wurde erstmals 1983 von Slocum et al. beschrieben<sup>[1]</sup>, doch konnte die für dieses Metallocen postulierte symmetrische Sandwichstruktur bis heute nicht bewiesen werden. Masters et al. interpretierten die NMR-Spektren des von ihnen aus  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  und  $\text{C}_5\text{Ph}_5\text{Br}$  erhaltenen **1** im Sinne eines zwitterionischen Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{Fe}]^+[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_5\text{Ph}_4)^-]$ <sup>[2]</sup>, aber auch dieser Strukturvorschlag konnte nicht durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Eines der für



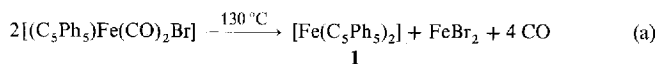
diese zwitterionische Struktur sprechenden Argumente geht von der Annahme aus, daß durch den erheblichen Raumbedarf von fünf Phenylgruppen deren coplanare Anordnung um das Cyclopentadienylanion verhindert wird, und diese wie in Decaphenylstannocen<sup>[3]</sup> propellerartig angeordnet sind. Damit sollte aber der kurze Fe-Cp<sub>z</sub>-Abstand von 170 pm<sup>[4]</sup> (Cp<sub>z</sub> = Zentrum des Cyclopentadienylliganden), der sich für eine zusätzliche  $\pi$ -Bindungsstabilisierung der Ligand-Eisen-Bindungen in symmetrischen Sandwichverbindungen als notwendig erwiesen hat, nicht mehr einzuhalten sein. Gut erfüllt ist dagegen diese Bedingung bei dem um nur zwei Phenylgruppen ärmeren Octaphenylferrocen<sup>[5]</sup>, beim erst kürzlich beschriebenen Pentaphenylferrocen<sup>[6]</sup> sowie bei Decabenzylferrocen<sup>[7,8]</sup>, bei dem im Gegensatz zu allen anderen bisher bekannten Pentabenzylcyclopentadienylmetall-Komplexen<sup>[9]</sup> alle Benzylgruppen vom Metall wegeward sind.

Unsere Untersuchungen bestätigten zunächst das Bindungslängenkriterium. So entsteht aus  $[(\text{C}_5\text{Ph}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ <sup>[10]</sup> in Xylol bei 80 °C und anschließender Hydrolyse mit konz. HCl nur das orangefarbene Salz **2**, das eine Komplexbildung enthält, in dem

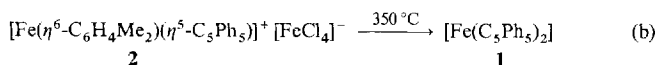


ein sterisch weniger anspruchsvolles Xylolmolekül den zweiten  $\text{C}_5\text{Ph}_5$ -Liganden ersetzt<sup>[11]</sup>. Auch ließen sich die zur Synthese

von Decaphenylstannocen erfolgreichen Methoden der Metathese oder der Atomverdampfung nicht auf Decaphenylferrocen übertragen. Erhitzt man dagegen  $[(\text{C}_5\text{Ph}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$  zwei Tage in siedendem Xylol [Gl. (a)], entsteht **1**, das in 30 % Aus-



beute als rosafarbenes, in allen gängigen Lösemitteln unlösliches, mikrokristallines Pulver isoliert werden konnte. Das gegen 0.1 N HCl inerte und bis 400 °C stabile **1** entsteht auch beim Erhitzen von **2** auf 350 °C [Gl. (b)].



Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen winzigen Kristalle von **1** (Abb. 1)<sup>[12]</sup> konnte nur bis auf  $R = 0.159$  verfeinert werden, sodaß eine eingehende Diskussion der Bin-

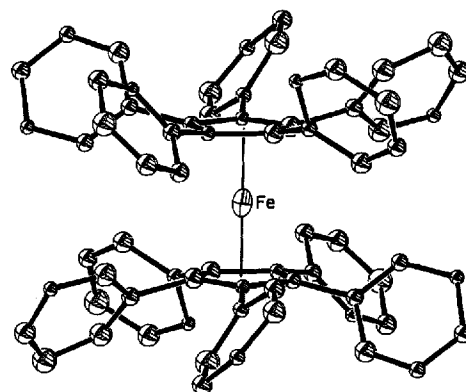
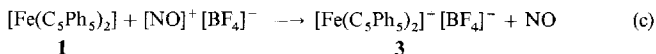


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Moleküls von **1** (Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der mittlere Abstand des Fe-Atoms zu den C-Atomen des Cp-Liganden beträgt 211 pm.

dungsverhältnisse ausgeschlossen ist. Aber auch diese Strukturanalyse belegt gemeinsam mit den  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR- und den IR- und Raman-Spektren<sup>[13]</sup>, daß ein dem Decaphenylstannocen isostruktureller symmetrischer Sandwichkomplex vorliegt<sup>[14]</sup>. Bei der Oxidation von **1** mit  $\text{NOBF}_4$  erhält man das in polaren Lösemitteln hervorragend lösliche Decaphenylferroceniumtetrafluoroborat **3** als dunkelrotbraune Kristalle in 81 % Ausbeute [Gl. (c)].



Cyclovoltammetrische Untersuchungen (Abb. 2) zeigen, daß **3** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  reversibel zu **1** reduziert wird, wobei ein Niederschlag von auch in  $\text{CH}_3\text{CN}$  schwerlöslichem **1** festzustellen ist. Das Redoxpotential [mV] für die Einelektronenoxidation von **1** beträgt +743 (Ag/AgCl). Es liegt damit in der gleichen Größenordnung wie das der Stammverbindung Ferrocen (+493<sup>[15]</sup>) und +433<sup>[16]</sup> in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , +593 in  $\text{THF}$ <sup>[16]</sup>, Decabenzylferrocen (+333 in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , +563 in  $\text{THF}$ )<sup>[16]</sup>, Pentabenzylferrocen (+443 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )<sup>[16]</sup> oder Benzylferrocen (+403 in  $\text{CH}_3\text{CN}$ )<sup>[17]</sup> (jeweils vs. Ag/AgCl).

Das Salz **3** kristallisiert aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit zwei Molekülen Lösemittel im Kristallgitter<sup>[18]</sup>. In der Elementarzelle befinden sich zwei unabhängige  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Ph}_5)_2]^+$ -Ionen, in denen die jewei-

[\*] Prof. Dr. H. Schumann, Dr. A. Lentz, Dr. R. Weimann, Prof. Dr. J. Pickardt  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/314-22168

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB „Anisotrope Fluide“) und dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ gefördert.

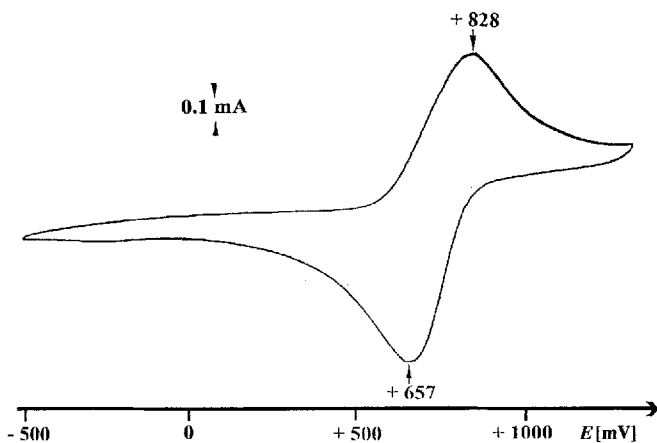


Abb. 2. Cyclovoltammogramm von  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Ph}_5)_2]/[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Ph}_5)_2]^+[\text{BF}_4]^-$  [4.4 mg 3 pro mL Lösungsmittel  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Leitsalz 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ , Pt/Pt-Elektroden ( $0.56 \text{ cm}^2$ ), Referenzelektrode  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (Metrohm), Stromschlüssel Agar-Agar/ges. KCl-Lösung, Potentialvorsprung  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , Raumtemperatur,  $E_0 = +743 \text{ mV}$  ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )]. Wir danken Herrn Dr. Miklautz, Schering AG, Berlin, für die cyclovoltammetrischen Messungen.

ligen Fe-Positionen mit einem kristallographischen Inversionszentrum zusammenfallen. Wie in Abbildung 3 am Beispiel eines der beiden Kationen zu erkennen ist, liegen bezogen auf die

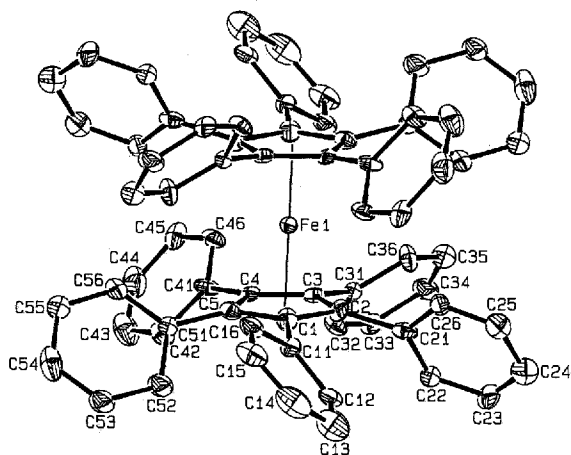


Abb. 3. ORTEP-Darstellung eines der beiden Kationen von 3 (Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen, Auslenkungen [pm] und Interplanarwinkel [°]: Fe-C1 217(1), Fe-C2 215(1), Fe-C3 213(1), Fe-C4 216(1), Fe-C5 221(1), Cp-C11 18(6), Cp-C21 34(6), Cp-C31 23(6), Cp-C41 19(6), Cp-C51 24(6); Cp-Ph1 43.7(7)°, Cp-Ph2 57.6(6)°, Cp-Ph3 47.2(7)°, Cp-Ph4 50.9(7)°, Cp-Ph5 48.8(7)°.

Cyclopentadienylliganden symmetrische Sandwicheinheiten vor. Zwischen den um 358.6 (Fe1) und 358.0 pm (Fe2) voneinander entfernten Cyclopentadienylliganden sind die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen um 6.7 (Fe1) und 4.7 pm (Fe2) von der Ringmitte weg verschoben. Die an den planaren Cyclopentadienylliganden gebundenen Phenylsubstituenten sind sowohl windradartig aus der Ebene der Cyclopentadienylliganden herausgedreht und weisen vom Metallzentrum weg, so daß sich die beiden Cyclopentadienylliganden  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen nähern können. Zwar ist der Interplanarabstand gegenüber dem in Decabenzylferrocen ( $331.3 \text{ pm}^{[17]}$ ) zwar um 27 pm aufgeweitet, er ist jedoch deutlich kleiner als der im Decaphenylstannocen ( $480.2 \text{ pm}^{[13]}$ ), bei dem eine Stabilisierung des Moleküls über  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem zentralen Zinnatom und den Cyclopentadienylliganden nicht möglich, aber auch nicht nötig ist.

## Experimentelles

1: Eine blaue Lösung von 2.5 g (3.9 mmol)  $[(\text{C}_5\text{Ph}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$  in 100 mL Xylol wird 48 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird mit Eiswasser und konz.  $\text{HCl}$  auf pH 1 angesäuert, der rotbraune Niederschlag zusammen mit der aus dem Filtrat abgetrennten organischen Phase eingeengt und der erhaltene Feststoff anschließend 24 h mit Toluol, 2 d mit THF und 5 h mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Das dann als Rückstand erhaltene 1 wird bei  $10^{-3}$  Torr getrocknet. Korrekte C,H-Analyse. MS (70 eV,  $370^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%): 948 (32)  $[\text{M}^+ + \text{H}]$ , 947 (56)  $[\text{M}^+]$ , 946 (100)  $[\text{M}^+ - \text{H}]$ , 501 (23)  $[\text{M}^+ - \text{C}_5\text{Ph}_5]$ , 446 (2)  $[\text{C}_5\text{Ph}_5^+]$ .

3: Zu einer Suspension von 0.60 g (0.63 mmol) 1 in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man schnell 0.12 g (1.0 mmol)  $\text{NOBF}_4$ . Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert, die Lösung mit 20 mL Ether versetzt und auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt. Es kristallisieren 0.53 g (81%) rotbraunes 3 aus; Zersetzung bei  $315^\circ\text{C}$ ; korrekte C,H-Analyse;  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS):  $\delta = 5.9 - 6.6$  (Ph-H); MS (70 eV,  $360^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%): 948 (15)  $[\text{M}^+ + \text{H}]$ , 947 (33)  $[\text{M}^+]$ , 946 (44)  $[\text{M}^+ - \text{H}]$ , 502 (13)  $[\text{M}^+ - \text{C}_5\text{Ph}_5 + \text{H}]$ , 501 (25)  $[\text{M}^+ - \text{C}_5\text{Ph}_5]$ , 446 (13)  $[\text{C}_5\text{Ph}_5^+]$ .

Eingegangen am 8. Februar,  
veränderte Fassung am 21. April 1994 [Z 6677]

- [1] D. W. Slocum, S. Johnson, M. Matusz, S. Duraj, I. L. Cmarik, K. M. Simpson, D. A. Owen, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1983**, *49*, 353–357; D. W. Slocum, S. Duraj, M. Matusz, I. L. Cmarik, K. M. Simpson, D. A. Owen in *Metal Containing Polymeric Systems* (Hrsg.: J. E. Sheats, C. E. Carraher, C. U. Pittmann), Plenum, New York, **1985**, S. 59.
- [2] K. N. Brown, L. D. Field, P. A. Lay, C. M. Lindall, A. F. Masters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 408–410.
- [3] M. J. Heeg, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4259–4261.
- [4] D. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 1068–1074; Yu. T. Struchkov, V. G. Andrianov, T. N. Salnikova, I. R. Lyatifov, R. B. Materikova, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 213–223; D. P. Freyberg, J. L. Robbins, K. N. Raymond, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 892–897; J. Okuda, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1899–1905.
- [5] M. P. Castellani, J. M. Wright, S. J. Geib, A. L. Rheingold, W. C. Trogler, *Organometallics* **1986**, *5*, 1116–1122.
- [6] M. J. Aroney, I. E. Buys, G. D. Dennis, L. D. Field, T. W. Hambley, P. A. Lay, A. F. Masters, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2051–2056.
- [7] H. Schumann, C. Janiak, R. D. Köhn, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *365*, 137–150.
- [8] M. D. Rausch, W. M. Tsai, J. W. Chambers, R. D. Rogers, H. G. Alt, *Organometallics* **1989**, *8*, 816–821.
- [9] C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, *33*, 291–393.
- [10] S. McVey, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4312–4318.
- [11] A. Lentz, Dissertation, Technische Universität Berlin, **1993**.
- [12]  $\text{C}_{70}\text{H}_{30}\text{Fe}$  1:  $M = 947.01$ , Kristallgröße:  $0.03 \times 0.03 \times 0.23 \text{ mm}^3$ , monoklin,  $P2_1/n$  (Nr. 14);  $a = 2115.7(8)$ ,  $b = 1313.9(8)$ ,  $c = 941.4(8) \text{ pm}$ ,  $\beta = 114.22(6)^\circ$ ,  $V = 2386(3) \times 10^{-30} \text{ m}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.32 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 6.03 \text{ cm}^{-1}$ , Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ , Graphit-Monochromator,  $T = 230 \text{ K}$ ,  $1^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ , 3992 gemessene Reflexe, davon 1794 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0447$ ), 1231 beobachtete Reflexe mit  $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ , Lösung mit direkten Methoden und Strukturverfeinerung mit SHELX76, Absorptionskorrektur (DIFABS, min. 0.785, max. 1.265)  $R = 0.159$ ,  $R_w = 0.166$  ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ), Verfeinerung des Schweratoms anisotrop, alle anderen Nichtwasserstoffatome isotrop, die Lagen der H-Atome wurden berechnet [18b].
- [13] Im IR- und Raman-Spektrum erscheinen neben den typischen Banden für die  $\text{C}_5\text{Ph}_5$ -Liganden nur drei weitere Banden:  $\nu_{\text{as}}(\text{FeCp}_2)$   $425 \text{ cm}^{-1}$  (IR),  $\nu_s(\text{FeCp}_2)$   $290 \text{ cm}^{-1}$  (IR),  $\delta(\text{FeCp}_2)$   $170 \text{ cm}^{-1}$  (Raman) [11].
- [14] M. J. Heeg, R. H. Herber, C. Janiak, J. J. Zuckerman, H. Schumann, W. F. Manders, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, 321–332.
- [15] S. P. Gubin, S. A. Smirnova, L. I. Denisovich, A. A. Lubovich, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 243–255.
- [16] P. Zanello, A. Cinquantini, S. Mangani, G. Opromolla, L. Pardi, C. Janiak, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; C. Janiak, Persönliche Mitteilung.
- [17] G. L. K. Hob, W. E. McEwen, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3949.
- [18] a)  $\text{C}_{70}\text{H}_{30}\text{BF}_4\text{Fe} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  3:  $M = 1203.68$ , Kristallgröße:  $0.23 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$ , triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 1346.7(7)$ ,  $b = 1732.2(5)$ ,  $c = 1322.1(3) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 107.00(2)^\circ$ ,  $\beta = 100.80(3)^\circ$ ,  $\gamma = 74.00(4)^\circ$ ,  $V = 2815(2) \times 10^{-30} \text{ m}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.42 \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu = 4.51 \text{ cm}^{-1}$ , Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 71.069$ , Graphit-Monochromator,  $T = 190 \text{ K}$ ,  $1^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ , 7681 gemessene Reflexe, davon 6131 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0280$ ), 3756 beobachtete Reflexe mit  $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ , Lösung mit direkten Methoden und Strukturverfeinerung mit SHELX76, Absorptionskorrektur (DIFABS, min. 0.744, max. 1.369)  $R = 0.086$ ,  $R_w = 0.094$  ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ), Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome mehrheitlich anisotrop, sonst isotrop, die Lagen aller H-Atome

