

164. «Tripeldecker-Sandwiches» aus Ferrocen und Nickelocen

von Ernst Schumacher und Richard Taubenest

(13. VI. 64)

1. FRIEDMAN, IRSA & WILKINSON haben kurz nach der Entdeckung der Sandwich-Verbindungen vom Typus des Ferrocens über die Massenspektren der Bis-cyclopentadienide von Mg^{II} , V^{II} , Cr^{II} , Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Ru^{II} und Re^{II} berichtet [1]¹⁾. Diese Arbeit hat in so vielen Einzelheiten abschliessenden Charakter, dass bisher unseres Wissens keine weitere Publikation über Massenspektren von Metallocenen der vorliegenden Gruppe von Elementen erschienen ist. Neben den Molekelionen MCp_2^{\oplus} ($Cp = C_5H_5^{\ominus}$), die mit Ausnahme von $M = Mg^{2+}$, Mn^{2+} die intensivsten Linien des Spektrums ergeben, werden die Fragmente MCp^{\oplus} und M^{\oplus} gefunden. Trotz besonderer Aufmerksamkeit konnten in keinem Fall Assoziate mit m/e -Werten über den Molekelionen beobachtet werden.

In dieser Notiz möchten wir mitteilen, dass neben den bisher gefundenen Ionen und Fragmenten im Massenspektrum des Ferrocens bzw. Nickelocens auch bi-metallische Teilchen auftreten.

2. Ferrocen besitzt bei Zimmertemperatur nach KAPLAN, KESTER & KATZ [2] einen Dampfdruck von 10^{-2} Torr (aus der Sublimationsdruckkurve der Autoren extrapoliert). Dieser reicht für die Aufnahme eines Massenspektrums mit Hilfe eines Direktinlass-Systems aus, so dass Heizen der Probe [1] unterbleiben kann. Dabei treten die Molekeln unter Molekularstrahlbedingungen in die Ionisationsregion der Ionenquelle ein. Mit dem doppelfokussierenden CEC 21-110 Massenspektrometer, ausgerüstet mit Elektronenstoss-Ionenquelle und Photoplattendetektor, können durch längere Exposition bei Simultanregistrierung aller Massen auch Intensitäten beobachtet werden, welche man beim normalen elektrometrischen «scanning» übersehen könnte. Aus einer grösseren Zahl von unter variierten Bedingungen aufge-

Tabelle 1. *Massenspektrum von Ferrocen*Probe bei $\sim 25^\circ$; Ionenquellentopf $1 \cdot 10^{-5}$ Torr; Exposition Nr. 67/6, $0,5 \cdot 10^{-9}$ Coul (ILFORD Q₂)

Teilchen	m/e	% Σ_{56} (20 eV)	% Σ_{56} FRIEDMAN <i>et al.</i> [1] (50 eV)
$^{56}Fe^{\oplus}$	56	12,0	16,6
$^{56}FeCp^{\oplus}$	121	25,0	22,3
$^{56}FeCp_2^{\oplus}$	186	63,0	61,1
$^{56}Fe_2CpC_3H_3^{\oplus}$	216	> 0	—
$^{56}Fe_2Cp_2^{\oplus}$	242	0,01	—
$^{56}Fe_2Cp_2C_3H_3^{\oplus}$	281	> 0	—
$^{56}Fe_2Cp_3^{\oplus}$	307	0,06	—

% Σ_{56} in % der Intensitäten der angegebenen Teilchen mit ^{56}Fe .

1) Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1529.

nommenen Spektren geben Tabelle 1 für Ferrocen und Tabelle 2 für Nickelocen die Intensitäten der einfachsten Metall-haltigen Teilchen an.

Tabelle 2. *Massenspektrum von Nickelocen*

Probe bei $\sim 25^\circ$; Ionenquellentopf $2 \cdot 10^{-5}$ Torr; Exposition Nr. 68/5, $2 \cdot 10^{-8}$ Coul (ILFORD Q₂)

Teilchen	m/e	% Σ_{58} (20 eV)	% Σ_{58} FRIEDMAN <i>et al.</i> [1] (50 eV)
$^{58}\text{Ni}^\oplus$	58	20,4	18,9
$^{58}\text{NiCp}^\oplus$	123	23,9	34,6
$^{58}\text{NiCp}_2^\oplus$	188	54,6	46,4
$^{58}\text{Ni}_2\text{CpC}_3\text{H}_2^\oplus$	219	0,038	—
$^{58}\text{Ni}_2\text{Cp}_2^\oplus$	246	0,22	—
$^{58}\text{Ni}_2\text{Cp}_2\text{C}_3\text{H}_3^\oplus$	285	0,099	—
$^{58}\text{Ni}_2\text{Cp}_3^\oplus$	311	0,04	—

% Σ_{58} in % der Intensitäten der angegebenen Teilchen mit ^{58}Ni .

Die Intensitäten wurden, wie üblich, durch Densitometrie des Photoplattenspektrums, Ermittlung der Schwärzungskurve anhand einer Expositionsreihe mit elektrometrisch integrierter Gesamtintensität, Schwärzungskorrektur und z -Dispersionskorrektur erhalten. An den Daten ist keine Korrektur angebracht für die Empfindlichkeitsabhängigkeit der Emulsion von Masse und chemischer Beschaffenheit der auftretenden Ionen. Die dazu notwendigen Informationen sind nicht bekannt. Für die Molekelionen-Häufigkeit wird gemäss der kleineren Elektronenenergie in unserem Fall ein etwas grösserer Relativwert gefunden als von den früheren Autoren.

Im Gegensatz zu FRIEDMAN *et al.* finden wir mit gut messbarer Intensität bimetallische Teilchen $\text{Fe}_2\text{Cp}_2^\oplus$ (0,01%), $\text{Fe}_2\text{Cp}_3^\oplus$ (0,06%), bzw. $\text{Ni}_2\text{Cp}_2^\oplus$ (0,22%) und $\text{Ni}_2\text{Cp}_3^\oplus$ (0,04%). Für die Identifikation genügen der gemessene m/e -Wert der scharfen Linien und die isotope Verteilung von Fe_2 bzw. Ni_2 vollständig; es ist ausgeschlossen, dass es sich z. B. bei m/e 242 um eine Ladungsaustauschlinie $\text{FeCp}_2^\oplus \xrightarrow{e^-} \text{FeCp}^\oplus$ handeln könnte.

3. Das Massenspektrum von Ferrocen ergibt die folgenden Befunde:

- $\text{FeCp}_2^\oplus \rightarrow \text{FeCp}^\oplus + \cdot\text{Cp}$ ($186^\oplus \rightarrow 121^\oplus + 65$, m^* beobachtet bei m/e 78,8).
- $\text{FeCp}^\oplus \rightarrow \text{Fe}^\oplus + \cdot\text{Cp}$ ($121^\oplus \rightarrow 56^\oplus + 65$; m^* beobachtet bei m/e 25,8).
- $\text{FeCp}_2^\oplus \rightarrow \text{Fe}^\oplus + 2 \cdot \text{Cp}$ ($186^\oplus \rightarrow 56^\oplus + 2 \cdot 65$; m^* beobachtet bei m/e 16,9).
- $\text{FeCp}^\oplus + \text{FeCp}_3^\oplus \rightarrow \text{Fe}_2\text{Cp}_3^\oplus$.

Die Ionenintensitäten von FeCp^\oplus und $\text{Fe}_2\text{Cp}_3^\oplus$ folgen exakt parallelen Ionisationsausbeutekurven für die zwischen ca. 12 und 20 eV variierte Elektronenenergie. Sie haben deshalb das gleiche Erscheinungspotential, nämlich dasjenige von FeCp^\oplus . Für die Bildung der bimetallischen $\text{Fe}_2\text{Cp}_3^\oplus$ -Teilchen ist somit eine Ion-Molekel-Assoziation anzunehmen. Dimere Gasmolekeln $\text{Fe}_2\text{Cp}_4^\oplus$ sind nicht bekannt [3], und wir sehen weder $\text{Fe}_2\text{Cp}_4^\oplus$ noch zu der Reaktion $\text{Fe}_2\text{Cp}_4^\oplus \rightarrow \text{Fe}_2\text{Cp}_3^\oplus + \cdot\text{Cp}$ gehörige metastabile Maxima. Eine weitere experimentelle Stütze für die Annahme einer Ion-Molekel-Reaktion zur Bildung von $\text{Fe}_2\text{Cp}_3^\oplus$ böte die quadratische Druckabhängigkeit der Intensität bei m/e 307, welche aber ebenso bei Fragmenten aus Dimeren beobachtet würde.

- $$\left. \begin{array}{l} \text{Fe}_2\text{Cp}_3^\oplus \rightarrow \text{Fe}_2\text{Cp}_2^\oplus + \cdot\text{Cp}; \\ \text{FeCp}_2 + \text{FeCp}^\oplus \rightarrow \text{Fe}_2\text{Cp}_2^\oplus + \cdot\text{Cp} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{mit den vorhandenen Beobachtungen} \\ \text{nicht unterscheidbar.} \end{array}$$

4. Das Massenspektrum von Nickelocen zeigt die gleichen Einzelheiten wie dasjenige von Ferrocen; darüber hinaus sind aber eine Reihe weiterer Fragmentierungs- und Assoziations-Reaktionen besser beobachtbar (b, d, g, h):

- a) $\text{NiCp}_2^\oplus \rightarrow \text{NiCp}^\oplus + \cdot\text{Cp}$ ($188^\oplus \rightarrow 123^\oplus + 65$; m^* bei 80,6 und 82,2).
- b) $\text{NiCp}^\oplus \rightarrow \text{NiC}_3\text{H}_3^\oplus + \text{C}_2\text{H}_2$ ($123^\oplus \rightarrow 97^\oplus + 26$; m^* bei 76,6 und 78,3).
- c) $\text{NiCp}^\oplus \rightarrow \text{Ni}^\oplus + \cdot\text{Cp}$ ($123^\oplus \rightarrow 58^\oplus + 65$; m^* bei 26,4 und 27,8).
- d) $\text{NiC}_3\text{H}_3^\oplus \rightarrow \text{Ni}^\oplus + \cdot\text{C}_3\text{H}_3$ ($97^\oplus \rightarrow 58^\oplus + 39$; m^* bei 34,7 und 38,2).
- e) $\text{NiCp}^\oplus + \text{NiCp}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{Cp}_3^\oplus$. Ion-Molekel-Assoziation wie bei Ferrocen.
- f) $\text{Ni}_2\text{Cp}_3^\oplus \rightarrow \text{Ni}_2\text{Cp}_2^\oplus + \cdot\text{Cp}$
 $\text{NiCp}^\oplus + \text{NiCp}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{Cp}_2^\oplus + \cdot\text{Cp}$ } nicht unterscheidbar.
- g) $\text{NiC}_3\text{H}_3^\oplus + \text{NiCp}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{CpC}_3\text{H}_2^\oplus + \text{HCp}$ oder
 $\text{NiCp}^\oplus + \text{NiCp}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{CpC}_3\text{H}_2^\oplus + \cdot\text{Cp} + \text{C}_2\text{H}_4$.
- h) $\text{Ni}_2\text{Cp}_3^\oplus \rightarrow \text{Ni}_2\text{Cp}_2\text{C}_3\text{H}_3^\oplus + \text{C}_2\text{H}_2?$ oder
 $\text{NiC}_3\text{H}_3^\oplus + \text{NiCp}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{Cp}_2\text{C}_3\text{H}_3^\oplus$.

$\text{C}_3\text{H}_3^\oplus$ ist im Massenspektrum von Cyclopentadien fast gleich häufig wie das Hauptfragment $\text{C}_3\text{H}_4^\oplus$. Als Hauptfragment des Liganden $\text{C}_5\text{H}_5^\oplus$ tritt jedoch fast ausschliesslich das Cyclopropenium-Ion $\text{C}_3\text{H}_3^\oplus$ auf. Die gegenüber Ferrocen stark erhöhte Tendenz des Nickelocens, C_3H_3 -haltige Teilchen zu bilden (vgl. Rkt. b, h) wird im Abschnitt 6. diskutiert.

5. Zur Überprüfung des Auftretens bimetallischer Teilchen haben wir Mischkristalle von Ferrocen-Nickelocen neben einem Gemenge dieser beiden Stoffe massenspektrometriert. Alle bei Ferrocen und Nickelocen erwähnten binuclearen Teilchen werden auch als gemischte FeNi-Ionen beobachtet. Für die $\text{M}_2\text{Cp}_3^\oplus$ -Häufigkeiten gibt Tabelle 3 alle Daten.

Tabelle 3. *Massenspektrum des Gemisches von Ferrocen und Nickelocen*
 Probe bei $\sim 25^\circ$; Ionenquellentopf 10^{-5} Torr; Exposition Nr. 69/2, 20 eV

Teilchen	<i>m/e</i>	Rel. Häufigkeit ²⁾		% $\Sigma\text{M}_2\text{Cp}_3$
$^{56}\text{Fe}_2\text{Cp}_3^\oplus$	307	100	$\text{Fe}_2\text{Cp}_3^\oplus$	46,5
$^{56}\text{Fe}^{58}\text{NiCp}_3^\oplus$	309	64	FeNiCp_3^\oplus	39
$^{58}\text{Ni}_2\text{Cp}_3^\oplus$	311	17	$\text{Ni}_2\text{Cp}_3^\oplus$	14,5

Für das Intensitätsverhältnis der drei bimetallischen Teilchen gilt:

$$I(\text{Fe}_2\text{Cp}_3^\oplus) : I(\text{FeNiCp}_3^\oplus) : I(\text{Ni}_2\text{Cp}_3^\oplus) \\ = a_{\text{Fe}}b_{\text{Fe}}\alpha^2 : (a_2b_{\text{Fe}} + a_2'b_{\text{Ni}}) \alpha : a_{\text{Ni}}b_{\text{Ni}} = A\alpha^2 : B\alpha : 1,$$

- wobei $a_{\text{Fe}}, a_{\text{Ni}}$ Assoziationswahrscheinlichkeit für $\text{FeCp}^\oplus + \text{FeCp}_2$ bzw. $\text{NiCp}^\oplus + \text{NiCp}_2$,
 a_2, a_2' Assoziationswahrscheinlichkeit für die Paare $\text{FeCp}^\oplus + \text{NiCp}_2$ bzw. $\text{NiCp}^\oplus + \text{FeCp}_2$,
 $b_{\text{Fe}}, b_{\text{Ni}}$ Ausbeute der Reaktionen $\text{FeCp}_2 \rightarrow \text{FeCp}^\oplus$ bzw. für Ni,
 α Dampfdruckverhältnis $p_{\text{FeCp}_2}/p_{\text{NiCp}_2}$.

Aus Tabelle 3 erhält man $A\alpha^2 : B\alpha : 1 = 3,2 : 2,7 : 1$.

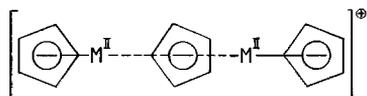
²⁾ Nach Subtraktion der $M+1, M+2$ Isotopenanteile der $\text{C}_{15}\text{H}_{15}$ -Gruppe und Berücksichtigung der Überschneidungen der $\text{Fe}_2\text{Cp}_3^\oplus/\text{FeNiCp}_3^\oplus/\text{Ni}_2\text{Cp}_3^\oplus$ Isotope. *m/e* 309 ist zu 98% eine reine FeNiCp_3^\oplus -Linie.

Das Dampfdruckverhältnis α liegt sehr nahe bei 1 (FeCp_2 und MnCp_2 haben bei 25° denselben Dampfdruck [4]), so dass $A = 3,2$; $B = 2,7$. $I_{\text{FeCp}^\oplus}/I_{\text{FeCp}_2^\oplus}$ und $I_{\text{NiCp}^\oplus}/I_{\text{NiCp}_2^\oplus}$ sind 0,40 bzw. 0,44, also praktisch gleich gross. Da ferner die Erscheinungspotentiale von FeCp_2^\oplus und NiCp_2^\oplus gleich gross sind [1], folgt $b_{\text{Fe}} \simeq b_{\text{Ni}}$. Damit bekommt man

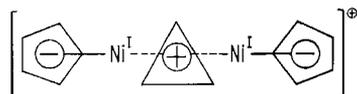
$$\frac{a_{\text{Fe}}}{a_{\text{Ni}}} = 3,2; \frac{1/2(a_2 + a_2')}{a_{\text{Ni}}} = 1,35.$$

Die Assoziationswahrscheinlichkeit für FeCp_2 an FeCp^\oplus ist ca. dreimal grösser und für die Bildung des gemischten binuclearen Teilchens im Mittel 1,3mal grösser als für diejenige von NiCp_2 an NiCp^\oplus .

6. Wir nehmen für $\text{M}_2\text{Cp}_3^\oplus$ die Struktur von «Tripeldecker-Sandwiches»



als die wahrscheinlichste unter den möglichen Varianten an, und für $[\text{Ni}_2\text{Cp}_2\text{C}_3\text{H}_3]^\oplus$



Bis- π -Cyclopentadienyl- μ -cyclopropenium-dinickel(I)-Ion.

PIPER, COTTON & WILKINSON [5] haben als erste ein Tripeldecker-Sandwich in $\pi\text{-CpMo}(\text{CO})_5\text{Mo-}\pi\text{-Cp}$ gefunden, von dessen Typus heute viele analoge Verbindungen (z. T. mit Metall-Metall-Bindung) bekannt sind [3]. All-cyclopentadienyl-tripeldecker-Sandwiches sind unseres Wissens bisher nicht in Substanz dargestellt worden, jedoch hier zum erstenmal massenspektrometrisch nachgewiesen. Der Brückenligand $\text{C}_3\text{H}_3^\oplus$ zeigt stärker ionischen Bindungscharakter zu den beiden CpFe^\oplus -Gruppen, was den Sandwichtypus aber nicht beeinträchtigt. Auch MgCp_2 besitzt eine Sandwichstruktur [3].

Von besonderem Interesse ist die relativ hohe Ausbeute an Cyclopropeniumkomplexen, die sich ganz bevorzugt als Fragmente des $\text{Ni}_2\text{Cp}_3^\oplus$ bilden. (Eine Formulierung mit $\text{C}_3\text{H}_3^\oplus$ und Ni^{II} erscheint wenig wahrscheinlich.) Auch $\text{NiC}_3\text{H}_3^\oplus$ ist relativ langlebig ($> 10^{-5}$ s). Darin wäre sogar Ni^0 enthalten, falls der Ligand als Cyclopropenium-Ion angesprochen werden kann.

Über Bindungsmodelle von Tripeldecker-Sandwiches soll später berichtet werden. Wir versuchen, solche Verbindungen in Substanz herzustellen.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Projektes A 92 durch den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG unterstützt.

SUMMARY

A mass-spectrometric study of ferrocene and nickelocene revealed considerable intensities of ion-molecule associates, e.g. $\text{Fe}_2\text{Cp}_3^\oplus$, $\text{Ni}_2\text{Cp}_3^\oplus$, and FeNiCp_3^\oplus , which have not been found in an earlier investigation [1]. It is proposed that these particles represent tripel-decker sandwiches.

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. FRIEDMAN, A. P. IRSA & G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. 77, 3689 (1955).
 [2] L. KAPLAN, W. L. KESTER & J. J. KATZ, J. Amer. chem. Soc. 74, 5531 (1952).
 [3] Vgl. die Zusammenfassungen G. WILKINSON & F. A. COTTON, Cyclopentadienyl and Arene Compounds, in Progr. inorg. Chemistry (F. A. Cotton ed.) 7, 1–124 (1959); R. PETTIT & G. F. EMERSON in Advances organometallic Chemistry (F. G. A. Stone & R. West ed.) 7, 1–46 (1964); E. O. FISCHER & H. WERNER, Metall- π -Komplexe mit di- und oligoolefinischen Liganden, Verlag Chemie 1963.
 [4] G. WILKINSON, F. A. COTTON & J. M. BIRMINGHAM, J. inorg. nucl. Chemistry 2, 95 (1956); vgl. ferner J. F. CORDES & S. SCHREINER, Z. anorg. allgem. Chem. 299, 87 (1959).
 [5] T. S. PIPER, F. A. COTTON & G. WILKINSON, J. inorg. nucl. Chemistry 7, 165 (1955).

165. Zur Struktur des Sikkimotoxins

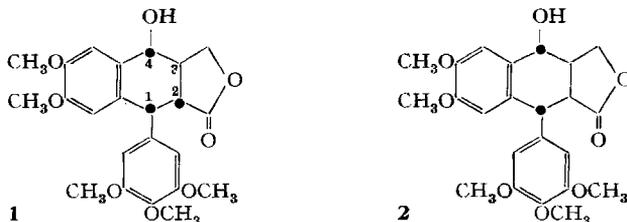
II. Partialsynthese der 6,7-Dimethoxy-Analogen von Podophyllotoxin, Epi-, Neo- und Desoxy-podophyllotoxin

17. Mitteilung über mitoschemmende Naturstoffe [1]¹⁾

von E. Schreier

(16. VI. 64)

Im Verlaufe unserer Arbeiten über Struktur-Wirkungsbeziehungen auf dem Gebiet der Podophyllum-Lignane haben sich Befunde ergeben, die starke Zweifel an der Richtigkeit der für Sikkimotoxin [2], einen Inhaltsstoff von *Podophyllum sikkimensis* CHATTERJEE et MUKERJEE [3], vorgeschlagenen Struktur **1** [4] [5] aufgenommen lassen. In einer ersten Publikation [6] haben wir bereits auf Unterschiede hingewiesen, die zwischen natürlichen und synthetischen Produkten aus der Sikkimotoxin-Reihe festgestellt worden waren. Von den seinerzeit synthetisch hergestellten Lignanlactonen sollte das von uns mit (-)-Pikrosikkimotoxin benannte 6,7-Dimethoxy-Analoge des Pikropodophyllins der gesicherten Struktur **2** mit dem aus natürlichem Sikkimotoxin durch Basenkatalyse gebildeten Epimerisierungsprodukt, dem Isosikkimotoxin von CHATTERJEE & CHAKRAVARTI [4], identisch sein. Beim Vergleich des synthetischen Pikrosikkimotoxins und seines Acetylderivats mit Isosikkimotoxin und Acetylisosikkimotoxin zeigten sich jedoch bedeutende Unter-



¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1555.