

PRELIMINARY COMMUNICATION

$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\{(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]\}$ - ein neuer Fe und W enthaltender Zweikernkomplex

Henri Brunner*, Rainer Lukas und Annamaria Woditsch

Institut für Chemie der Universität Regensburg (Deutschland)

(Eingegangen den 26. September 1978)

Summary

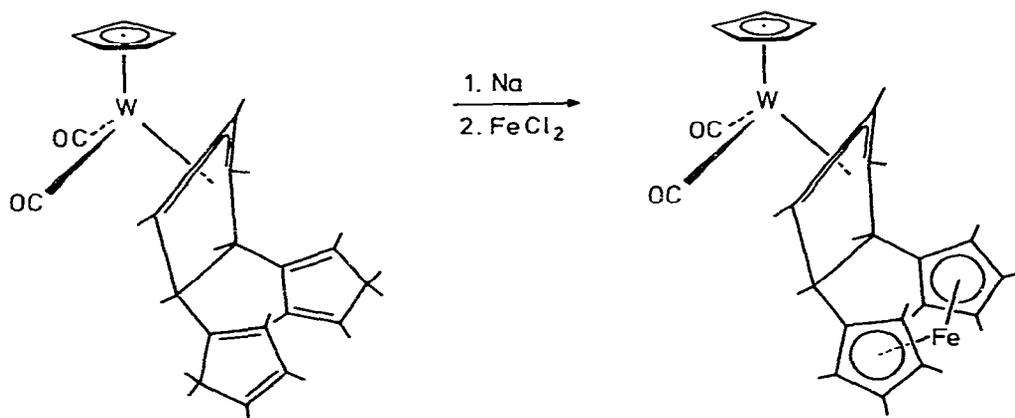
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\{(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}$ I, containing two tilted five-membered rings, is converted into the bridged ferrocene derivative $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\{(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]\}$ II by successive reaction with Na and FeCl_2 .

Bei der Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MoCl}_3$ mit NaC_5H_5 in THF in Gegenwart von NaBH_4 entsteht die gelbe Verbindung $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MoC}_{15}\text{H}_{15}$ ¹⁾. Für die analoge Wolfram-Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{WC}_{15}\text{H}_{15}$ I wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt²⁾. Danach ist die Verbindung $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{WC}_{15}\text{H}_{15}$ I ein Cyclopentadienyl-dicarbonyl- π -enyl-Komplex. Das π -Enyl-System ist Bestandteil eines Cyclopent-enyl-Liganden, dessen zwei tetraedrische C-Atome durch je einen C_5H_5 -Ring und ein H-Atom substituiert sind. Die beiden C_5H_5 -Ringe sind cis-ständig und vom W-Atom weg orientiert. Sie unterscheiden sich durch die Lage der Doppelbindungen. Während sich in einem C_5H_5 -Ring das tetraedrische C-Atom in 2-Position befindet, ist es im anderen Ring in 3-Position lokalisiert.

Es liegt nahe, $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\{(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}$ I durch Aromatisierung der cis-ständigen Fünfringe und Eiseneinlagerung zwischen die gekippten Ringe in das verbrückte Ferrocenderivat $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\{(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)[(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]\}$ II zu überführen. Dies gelingt durch Umsetzung von I mit Na-Staub in THF und anschließende Zugabe von FeCl_2 (Schema).

II bildet orange, luftempfindliche Kristalle, die in Ether und Benzol gut, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen mäßig löslich sind. II lässt sich durch Chromatographie an SiO_2 mit Benzol reinigen.

Schema



Im IR-Spektrum (KBr) unterscheidet sich der neu dargestellte Komplex $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\{(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]\}$ II nur wenig von der Ausgangsverbindung $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\{(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}$ I. Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich finden sich die beiden aufgespaltenen $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1955, 1935 und bei 1870, 1850 cm^{-1} . Weitere IR-Absorptionen: 3100-2910, 1260 (m), 1095 (w) und 820 (s). Im Massenspektrum von II treten neben dem Molekülpeak $[\text{M}]^+$ ($m/e = 554$, bezogen auf 184 W) die um jeweils 28 Masseneinheiten ärmeren Peaks $[\text{M}-\text{CO}]^+$ ($m/e = 526$) und $[\text{M}-2\text{CO}]^+$ ($m/e = 498$) auf, die durch sukzessive Abspaltung der beiden Carbonyl-Gruppen entstehen. Maxima weiterer Peaks: $m/e = 437, 408$ und 377 . Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Ausgangsmaterials I enthält ein scharfes Signal bei $\tau 5.25$ ppm für die $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Gruppe und 4 stark verbreiterte Signalgruppen bei $\tau 3.3, 6.3, 6.7$ und 7.4 ppm (Toluol- d_3). Die 3 Signale im Cyclopentadienylbereich des neuen Ferrocenderivats II bei $\tau 5.33, 5.44, 5.54$ ppm können dem an das Wolfram gebundenen $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Ring sowie den Protonen des Ferrocenteils des Moleküls zugeordnet werden. Darüberhinaus finden sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von II im Bereich zwischen $\tau 6.0$ bis 9.0 ppm zahlreiche gegeneinander nicht abgegrenzte, stark verbreiterte Signalgruppen (Toluol- d_3).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre unter Verwendung absoluter Lösungsmittel durchgeführt.

1. $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{I}^3)$

1.5 g (3.6 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{WCl}_3^{4-6)}$ werden in 75 ml THF suspendiert und bei 0°C unter Rühren mit einer Lösung von 2.1 g (23.8 mmol) NaC_5H_5 in 50 ml THF versetzt. Zu der entstehenden dunkelroten Lösung gibt man 1.7 g NaBH_4 und rührt 16 Stunden bei Raumtemperatur. Danach entfernt man das Lösungsmittel, versetzt den Rückstand mit 100 ml Benzol und filtriert über Natriumsulfat. Das gelbe Filtrat wird auf einige ml eingengt und an SiO_2 mit Benzol chromatographiert. Es tritt nur eine schnellaufende, gelbe Zone auf. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels nimmt man den verbleibenden Rückstand in 5 ml Ether auf und versetzt mit 20 ml Pentan. Aus der Lösung kristallisiert bei -80°C hellgelbes $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{I}$ aus. Ausbeute 750 mg (40 % d. Th.). Fp. $105\text{-}111^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{W}$ (500.3)

Gef. (ber.) C 52.61 (52.32) H 4.25 (4.03) %.

2. $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\{(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]\}^7)$

Zu einer Lösung von 1.1 g (2.1 mmol) $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{I}$ in 50 ml THF tropft man unter Eiskühlung langsam eine Suspension von 0.5 g Na-Staub in 50 ml THF zu. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur gibt man zur dunkelgelben Lösung 0.6 g FeCl_2 zu und rührt eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wird über SiO_2 abfiltriert. Das auf einige ml eingengte Filtrat wird an SiO_2 mit Benzol chromatographiert. Dabei entwickelt sich zunächst eine schmale gelbe Zone, die aus nicht umgesetztem Ausgangsmaterial besteht, und anschließend eine breite orangefarbene Zone. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in möglichst wenig Ether gelöst und mit Pentan versetzt. Aus dieser Lösung erhält man bei -90°C ein orangefarbenes Kristallpulver. Ausbeute 40 mg (3.5 % d. Th.). Fp. 95°C (Zers.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{FeO}_2\text{W}$ (554.1)

Gef. (ber.) C 47.74 (47.69) H 3.63 (3.27) %.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft für Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1) H. Brunner und R. Lukas, J. Organometal. Chem., 90 (1975) C25.
- 2) J. L. Atwood, R. D. Rogers, W. E. Hunter, I. Bernal, H. Brunner R. Lukas und W. Schwarz, J.C.S. Chem. Comm., (1978) 451.
- 3) W. J. Schwarz, Zulassungsarbeit, Universität Regensburg, 1977.
- 4) M. L. H. Green und W. E. Lindsell, J. Chem. Soc. A, (1967) 686.
- 5) R. J. Haines, R. S. Nyholm und A. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. A, (1966) 1606.
- 6) J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, J. S. Field, R. J. Haines und M. McMahon, J. Organometal. Chem., 153 (1978) C19.
- 7) A. Woditsch, Zulassungsarbeit, Universität Regensburg, 1978.