

Preliminary communication

ZUR OXIDATIVEN SPALTUNG VON METALL–METALL-BINDUNGEN IN METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN MITTELS FERRICENIUMKATIONEN

HANS SCHUMANN

*Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg; Lotharstrasse 1;
D-4100 Duisburg 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 22. April 1985)

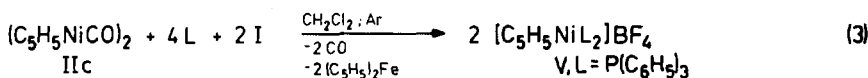
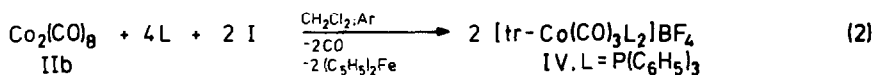
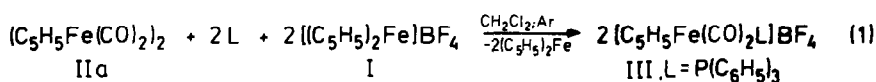
Summary

The dinuclear organometallic compounds $((C_5H_5Fe(CO)_2)_2$, $Co_2(CO)_8$ and $(C_5H_5NiCO)_2$) are oxidized by $[(C_5H_5)_2Fe]X$ ($X = BF_4, PF_6$) in the presence of neutral ligands L to form the cationic organometallic complexes $[C_5H_5Fe(CO)_2L]X$, $[trans-Co(CO)_3L_2]X$ and $[C_5H_5NiL_2]X$ in high yield.

Zur Synthese kationischer metallorganischer Verbindungen stehen nach der Literatur eine Reihe von Agenzien wie Chinone [1], Fe^{3+}/Ru^{3+} [2], $NOPF_6$ [3], O_2 [4], $SOCl_2$ [5], AgX [6] sowie Methoden wie die elektrochemische Oxidation [7] zur Verfügung. Alle Verfahren unterliegen jedoch aufgrund der Natur des Oxidationsmittels, des Reaktionsmediums und der Reaktionsbedingungen relativ engen Grenzen in ihrer Anwendbarkeit und führen nicht immer selektiv zum gewünschten Produkt. Im Rahmen unserer Untersuchungen an kationischen Metallocenen [8,9] fanden wir nun, dass das Ferricenium-Kation (I) sich als selektives Agens für die oxidative Spaltung von Metall–Metall-Bindungen in metallorganischen Verbindungen eignet*.

Dinukleare metallorganische Verbindungen wie $(C_5H_5Fe(CO)_2)_2$ (IIa), $Co_2(CO)_8$ (IIb) und $(C_5H_5NiCO)_2$ (IIc) werden in Gegenwart zweier Äquivalente $(C_5H_5)_2Fe^+$ (I [11]), das als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel fungiert, zu den bereits auf anderen Wegen dargestellten Kationen III–V [12,13,14] unter oxidativer Spaltung der in den Verbindungen II enthaltenen Metall–Metall-Bindungen umgesetzt. Die kationischen Produkte III–V (Gl. 1–3) werden nach diesem Verfahren in sehr guten Ausbeuten erhalten; die Abtrennung von Ferrocen und überschüssigem Ligand L bereitet keine Schwierigkeiten.

*Vergl. hierzu auch [10].



Nebenprodukte wurden bei diesem Verfahren nicht gefunden. Als Liganden L dienten in diesen Versuchen Alkyl- bzw. Aryl-substituierte Phosphine, Arsine und Stibine sowie im Falle von IIa auch $\text{E}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) und Solvenzien wie Aceton, THF, DMSO und Acetonitril [15]. Im experimentellen Teil wird die Synthese der Kationen III–V am Beispiel der Triphenylphosphin-Komplexe beschrieben.

Über die Anwendung von I als Oxidationsmittel für Metallocene, $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_n$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$) und Hauptgruppenelement-Verbindungen wird demnächst berichtet.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in Schlenkgefäßen unter Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den gängigen Methoden absolutiert, entgast und unter Argon gelagert. Die eingesetzten Agenzien $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$; 54% $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; 60% HPF_6 aq.; $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2$ (IIa) und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (IIb) sowie alle eingesetzten Liganden wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet. $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO})_2$ (IIc) wurde nach einer Literaturvorschrift erhalten [16].

$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{X}$ (I ; $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$). 50.0 g (269 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ werden in 150 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 60 ml CH_3NO_2 versetzt und anschliessend mit 2×30 ml HX versetzt und gerührt ($\text{HX} = 54\% \text{HBF}_4$ in Et_2O (Merck), Reaktionszeit 12 h; ca. 95% $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [8], Reaktionszeit 1 h; 60% HPF_6 in Wasser (Aldrich), Reaktionszeit 12–16 h). Die Farbe der Reaktionslösung schlägt dabei von rot nach tiefblau um. Nach Abziehen der Lösungsmittel, viermaliger Extraktion des Rückstandes mit je 100 ml Petrolether (40–60°C) und Rühren mit Ether erhält man I verunreinigt mit geringen Mengen HX . Zur Reinigung der Rohprodukte nimmt man diese in 150–200 ml CH_3CN auf und filtriert die tiefblaue Lösung in 1000 ml Ether, wobei die Produkte als tiefblaue mikrokristalline Pulver anfallen, die nach HV-Trocknung analysenrein erhalten werden. Ausbeuten: I ($\text{HX} = 54\% \text{HBF}_4$) 78%; ($\text{HX} = 95\% \text{HBF}_4$) 95%. Gef.: C, 44.09; H, 3.63; Fe, 20.6. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BF}_4\text{Fe}$ (272.8) ber.: C, 44.02; H, 3.69; Fe, 20.5%. I ($\text{HX} = 60\% \text{HPF}_6$) 72%. Gef.: C, 36.35; H, 3.07; Fe, 16.7. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{FeP}$ (331.0) ber.: C, 36.29; H, 3.05; Fe, 16.0%.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ (III). 1.0 g (2.8 mmol) IIa werden in 15 ml CH_2Cl_2 zusammen mit 1.57 g (6 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ gelöst und unter inten-

siven Rühren mit 1.47 g (5.4 mmol) I ($X = \text{BF}_4$) versetzt. In einer exothermen Reaktion bildet sich spontan der Komplex III (schneller Farbumschlag von tiefrot zu gelborange), der mit Ether ausgefällt und anschliessend aus CH_2Cl_2 /Ether (2/1) umkristallisiert wird. Nach HV-Trocknung wird III als hellgelber Feststoff in 98% Ausbeute analysenrein erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 ; TMS) δ (C_5H_5) 5.62 (d; $J(\text{PH})$ 1.6); δ (C_6H_5) 7.68/7.53 (m). IR ($\nu(\text{CO})$; CH_2Cl_2) 2058, 2015 cm^{-1} . Gef.: C, 57.22; H, 3.82; Fe, 10.6. $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{FeO}_2\text{P}$ (525.8) ber.: C, 57.06; H, 3.80; Fe, 10.6%.

[*trans*- $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$] BF_4 (IV). 1.0 g (2.9 mmol) IIb werden zusammen mit 3.14 g (12 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst, wobei heftige CO-Entwicklung einsetzt. Anschliessend werden, 1.56 g (5.7 mmol) I ($X = \text{BF}_4$) zugegeben; hierbei hellt sich die Farbe in einer schnellen exothermen Reaktion auf. Nach Zugabe von 60 ml Ether erhält man den Komplex IV als schwachgelbes Pulver in 96% Ausbeute. IR ($\nu(\text{CO})$; CH_2Cl_2) 2010 cm^{-1} . Gef.: C, 62.11; H, 4.03; Co, 7.8. $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{BCoF}_4\text{O}_3\text{P}_2$ (753.9) ber.: C, 62.07; H, 3.98; Co, 7.8%.

[$\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$] BF_4 (V). 1.0 g (3.3 mmol) IIc werden mit 3.70 g (14 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und direkt anschliessend mit 1.75 g (6.4 mmol) I ($X = \text{BF}_4$) versetzt. Unter CO-Entwicklung erfolgt spontane Reaktion unter Bildung des Kations V. Nach Fällung mit 60 ml Ether und anschliessender Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Ether (3/2) erhält man V als gelbes mikrokristallines Pulver in 74% Ausbeute. Die tiefrote Etherphase enthält geringe Mengen von $\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 ; TMS) δ (C_5H_5) 5.37 (br); δ (C_6H_5) 7.63/7.37 (m) Gef.: C, 67.15; H, 4.84; Ni, 8.1. $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{BF}_4\text{NiP}_2$ (734.7) ber.: C, 66.97; H, 4.76; Ni, 8.0%.

Dank. Herrn Prof. Dr. N. Kuhn danke ich für die grosszügige Förderung der vorstehenden Arbeit sowie für eine Reihe von hilfreichen Diskussionen. Herrn Prof. Dr. P. Sartori danke ich für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit.

Literatur

- 1 T.S. Piper, F.A. Cotton und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 165.
- 2 E.C. Johnson, T.J. Meyer und N. Winterton, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1673; M.L. Brown, T.J. Meyer und N. Winterton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 309.
- 3 R.H. Reimann und E. Singleton, *J. Organomet. Chem.*, 32 (1971) C44.
- 4 B.D. Dombek und R.J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 345.
- 5 A.R. Manning, G. McNally, R. Davis und C.C. Rowland, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) C15.
- 6 W.E. Williams und F.J. Lalor, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1329; B.M. Foxman, P.T. Klemarczyk, R.E. Liptrot und M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.*, 187 (1980) 253.
- 7 J.A. Ferguson und T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1025.
- 8 H. Schumann, *Chemiker-Ztg.*, 107 (1983) 65.
- 9 H. Schumann, *Chemiker-Ztg.*, 108 (1984) 289.
- 10 D. Catheline und D. Astruc, *Organometallics*, 3 (1984) 1094.
- 11 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 14, Eisen-Organischen Verbindungen A1, Springer Verlag, 1974.
- 12 N. Kuhn und H. Schumann, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 13 R.D.W. Kemmitt und D.R. Russell in G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 14 P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 1, Academic Press London 1974; P.W. Jolly in G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 15 H. Schumann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 16 G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, Enke Verlag, Stuttgart, 1971.