

ZUR VERWENDUNG VON FERRICENIUM-KATIONEN ALS SELEKTIVEM OXIDATIONSMITTEL IN DER METALLORGANISCHEN CHEMIE

HANS SCHUMANN

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

(Eingegangen den 23. Oktober 1985)

Summary

The use of ferricenium cations $[(C_5H_5)_2Fe]X$ ($X = BF_4, PF_6, SbF_6$) as one-electron oxidizing agents for organometallic complexes is demonstrated. Sandwich compounds $M(C_5H_5)_2$ ($M = Cr, Co, Ni$) and $Cr(C_6H_6)_2$ are oxidized in nearly quantitative yield to the corresponding cations $[M(C_5H_5)_2]BF_4$ and $[(C_6H_6)_2Cr]BF_4$. The metal-metal bond in the dinuclear organometallic complexes $[DienylM(CO)_n]_2$ ($M = Mo$ ($n = 3$), Fe ($n = 2$), Ni ($n = 1$)) and $Co_2(CO)_8$ is fissioned by $(C_5H_5)_2Fe^+$ in the presence of neutral ligands L to form the corresponding cationic compounds $[DienylM(CO)_nL_m]X$ ($M = Mo$ ($n = 2$), Fe ($n = 2$), Ni ($n = 0$)) and $[Co(CO)_3L_2]BF_4$ ($L = VB$ and VIB donor ligands) in high yields.

The practical applications of ferricenium cations are discussed in comparison with other methods for the preparation of cationic organometallic complexes.

Zusammenfassung

Die Anwendung von Ferriceniumkationen $[(C_5H_5)_2Fe]X$ ($X = BF_4, PF_6, SbF_6$) als Einelektronen-Oxidationsmittel für metallorganische Verbindungen wird dargestellt: Sandwichverbindungen $M(C_5H_5)_2$ ($M = Cr, Co, Ni$) und $Cr(C_6H_6)_2$ werden in nahezu quantitativer Ausbeute zu den entsprechenden Kationen $[M(C_5H_5)_2]BF_4$ und $[Cr(C_6H_6)_2]BF_4$ oxidiert. Die Metall-Metall-Bindung in den dinuklearen metallorganischen Komplexen $[DienylM(CO)_n]_2$ ($M = Mo$ ($n = 3$), Fe ($n = 2$), Ni ($n = 1$)) und $Co_2(CO)_8$ wird in Gegenwart von Neutralliganden L durch $(C_5H_5)_2Fe^+$ unter Bildung der entsprechenden kationischen Verbindungen $[DienylM(CO)_nL_m]X$ ($M = Mo$ ($n = 2$), Fe ($n = 2$), Ni ($n = 0$)) und $[Co(CO)_3L_2]BF_4$ ($L = VB$ und VIB Donorliganden) in hohen Ausbeuten gespalten.

Die praktischen Anwendungen von Ferriceniumkationen werden im Vergleich mit anderen Methoden für die Darstellung von kationischen metallorganischen Komplexen diskutiert.

Einleitung

Für die Synthese kationischer metallorganischer Verbindungen stehen nach der Literatur eine Reihe von Verfahren zur Verfügung (Tabelle 1, [1]).

Alle Verfahren unterliegen jedoch aufgrund der Natur des Oxidationsmittels, des Reaktionsmediums sowie der Reaktionsbedingungen relativ engen Grenzen in ihrer Anwendbarkeit und führen nicht immer selektiv zum gewünschten Produkt. Im Rahmen unserer Versuche zur Darstellung kationischer metallorganischer Verbindungen fanden wir nun, dass das Ferricenium-Kation sich als selektives Oxidationsmittel nicht nur für die oxidative Spaltung von $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ [16] eignet, sondern sich generell als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel in der präparativen metallorganischen Chemie verwenden lässt*.

Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese kationischer Sandwichkomplexe erfolgte bislang meist mittels klassischer Oxidationsmittel wie Halogen, Fe^{3+} und Sauerstoff [19]. Die Ausbeuten und Reinheiten variieren je nach Metall, Darstellungsmethode und Gegenion sehr stark; für eine detaillierte Untersuchung am Ferricenium-System vergleiche Lit. 20a.

Dagegen gelingt die Synthese entsprechender kationischer Sandwichkomplexe in praktisch quantitativer Ausbeute und hoher Reinheit bei Verwendung von Ferriceniumsalzen als Oxidationsmittel (Gl. 1).

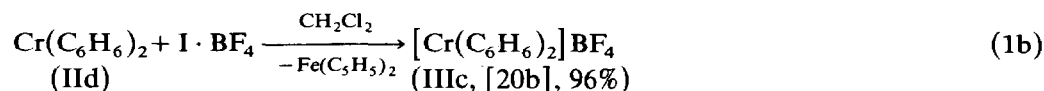
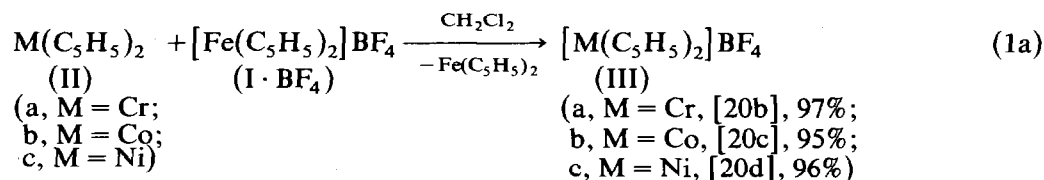


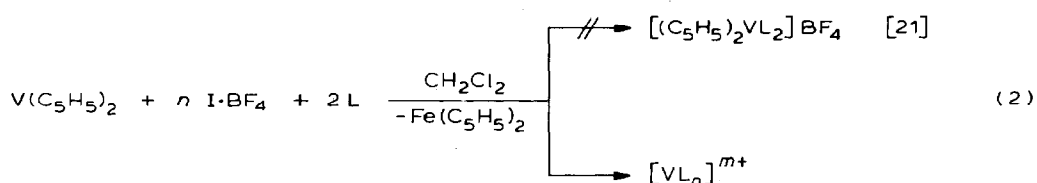
TABELLE 1

EINE AUSWAHL DER AM $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$ -SYSTEM VERWENDETEN OXIDATIONSMITTEL

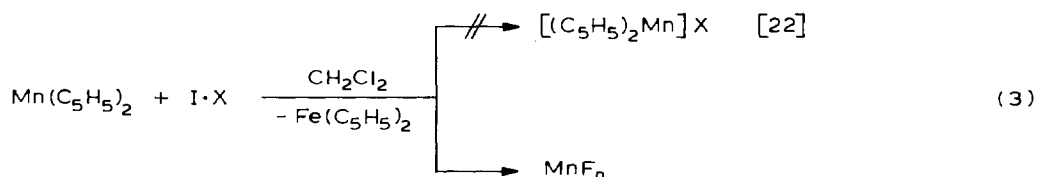
Chinone	[2] AgX	[9,10]
$\text{Fe}^{3+}/\text{Ru}^{3+}$	[3] H^+ /Solvens	[11]
$[\text{NO}]\text{PF}_6$	[4] $[\text{RNO}_2\text{H}]\text{BF}_4$	[12,13]
Elektrochem. Oxidation	[5] SO_2Cl_2	[14]
O_2	[6] $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$	[15]
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]\text{BF}_4$	[7] $[\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{X}$	[16,17]
DMSO	[8]	

* Zur Anwendung von Ferricenium-Kationen als Oxidationsmittel übergangsmetallhaltiger Proteine vergl. Lit. 18.

Entsprechende Versuche mit Vanadocen und Manganocen führen nicht zu den gewünschten Produkten (Gl.2,3).



(L = P(CH₃)₃, P(i-C₃H₇)₃, P(t-C₄H₉)₃; n ≥ 4)



(X = BF₄, PF₆, SbF₆; n = 2, 3)

Trotz Variation der Versuchsbedingungen und des Gegenions gelang es bisher nicht, stabile kationische Derivate des Vanadocens und des Manganocens zu erhalten. Der Primärschritt der Oxidation erfolgt bei beiden Metallocenen sehr schnell, aber die entsprechenden Verbindungen des V^{III/IV} bzw. des Mn^{III} besitzen, wie aus der Literatur bekannt [21,22] nur geringe Stabilität: Im Falle des Vanadiums erfolgt unter Eliminierung der Cyclopentadienylgruppen die Bildung anorganischer Phosphan-Komplexe mit nichtkoordinierenden Anionen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter charakterisiert worden sind. Dagegen abstrahiert Mangan Fluorid-Ionen aus den verwendeten Anionen unter Abspaltung beider Cyclopentadienylgruppen. Analytische Untersuchungen ergeben für die Zersetzungsprodukte kein einheitliches Bild, so dass Disproportionierungsreaktionen während der Reaktion nicht auszuschließen sind.

Die Spaltung von Metall-Bindungen innerhalb dinuklearer metallorganischer Komplexe erfolgte nach der Literatur auf sehr verschiedenen Wegen [23]. Infolge der Reaktivität der angewendeten Oxidationsmittel bzw. durch Sekundärschritte wie Halogenabstraktion mittels Silbersalze nichtkoordinierbarer Anionen [24] sind die erhaltenen Ausbeuten stark metallabhängig.

Im Gegensatz zu diesen Methoden erlaubt die Spaltung von Metall-Metall-Bindungen mittels Ferricenium-Kationen (I) in durchweg hohen Ausbeuten die Darstellung reiner kationischer metallorganischer Komplexe im "Eintopfverfahren" (Gl. 4-7).

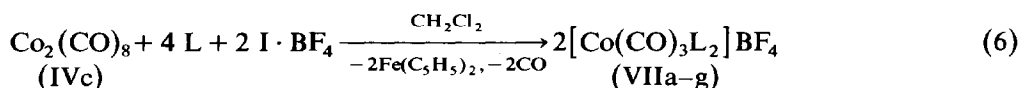
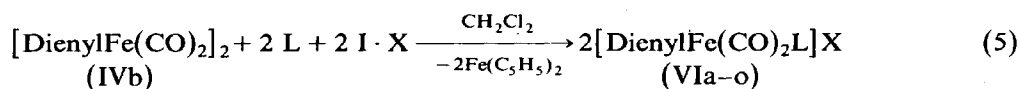
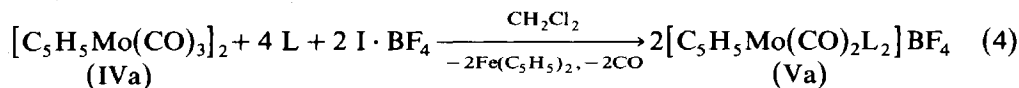
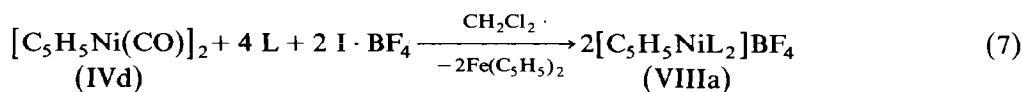


TABELLE 2

ÜBERSICHT ÜBER DIE DURCH OXIDATIVE SPALTUNG DER METALL-METALL-BINDUNG IN DINUKLEAREN METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

Ausgangsverb.	L ^a	X	Produkt	Ausbeute (%)	Literatur ^b
IVa	PMe ₃	BF ₄	Va	95	(-; [25])
IVb	CH ₃ CN	BF ₄	VIa	94	(66; [26])
IVb	C ₅ H ₅ N	BF ₄	VIb	94	(53; [27])
IVb	P(i-Prop) ₃	BF ₄	VIc	92	(-; -)
IVb	P(t-Bu) ₃	BF ₄	VIId	96	(-; -)
IVb	PPh ₃	BF ₄	VIe	97	(98; [28])
IVb	AsPh ₃	BF ₄	VIIf	92	(85; [28])
IVb	SbPh ₃	BF ₄	VIIf	90	(89; [28])
IVb	Aceton	BF ₄	VIh	93	(75; [29])
IVb	THF	BF ₄	VIi	96	(94; [30])
IVb	SMe ₂	BF ₄	VIj	99	(94; [31])
IVb	SMe ₂	PF ₆	VIk	95	(-; -)
IVb	SeMe ₂	BF ₄	VII	98	(93; [31])
IVb	SeMe ₂	PF ₆	VIIIm	97	(-; -)
IVb	TeMe ₂	BF ₄	VIIIn	92	(95; [31])
IVb	TeMe ₂	PF ₆	VIIIo	94	(-; -)
IVb	P(i-Prop) ₃	BF ₄	VIIIp	86	(-; -)
IVc	PPh ₃	BF ₄	VIIa	96	(-; [32])
IVc	AsPh ₃	BF ₄	VIIb	94	(-; [32])
IVc	SbPh ₃	BF ₄	VIIc	94	(-; -)
IVc	SMe ₂	BF ₄	VIIId	- ^d	(-; -)
IVc	SeMe ₂	BF ₄	VIIe	- ^d	(-; -)
IVc	TeMe ₂	BF ₄	VIIIf	91	(-; -)
IVc	Diphos	BF ₄	VIIIf	67	(-; -)
IVd	PPh ₃	BF ₄	VIIIa	88	(90; [33])

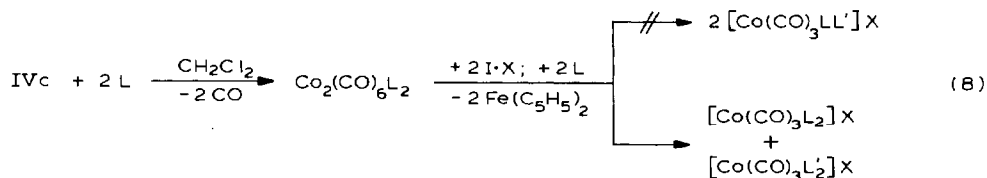
^a Verwendete Abkürzungen: Me = CH₃; i-Prop = i-C₃H₇; t-Bu = t-C₄H₉; Ph = C₆H₅; Diphos = [(C₆H₅)₂PCH₂]₂. ^b Höchste bisher erzielte Ausbeute (%) und Literaturzitat. ^c Dienyl = Indenyl. ^d Vergl. Experimenteller Teil.



(Dienyl = Cyclopentadienyl, Indenyl)

Eine vergleichende Übersicht über die dargestellten Komplexe gibt Tabelle 2

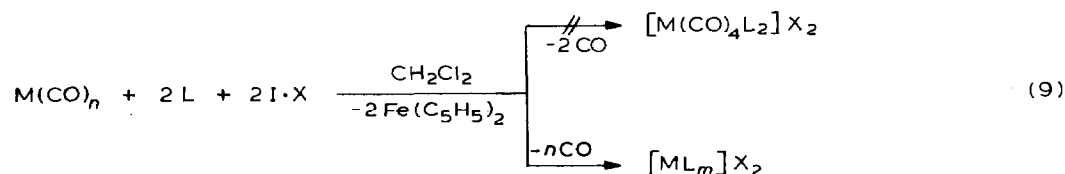
Alle Versuche, ausgehend von IVc gemischsubstituierte kationische Tricarbonylnickel-Verbindungen des Typs [tr-(CO)₃CoLL']BF₄ gemäss Gl.8 zu erhalten, schlugen fehl:



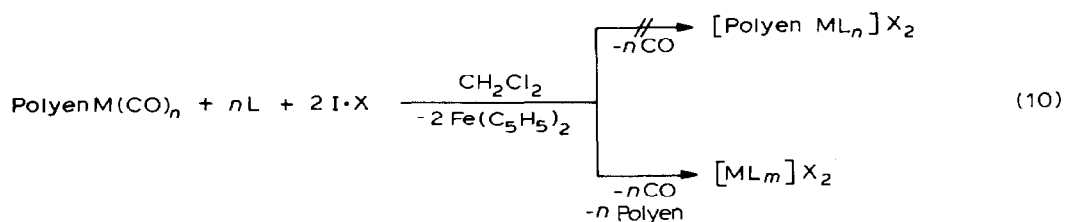
(L = L' = E(C₆H₅)₃, E = P, As, Sb;
X = BF₄, PF₆, SbF₆)

Es wurden stets 1 : 1-Gemische der symmetrischen kationischen Tricarbonylkobalt-Verbindungen erhalten.

Die Synthese bisher unbekannter metallorganischer Verbindungen höherer Oxidationsstufen mittels Oxidation niedervalenter Carbonyl- bzw. Polyen-Carbonyl-Metallkomplexe gelingt nicht unter Erhalt der CO- bzw. Polyen-Metallbindungen (Gl. 9, 10).



(M = Fe (n = 5), W (n = 6); L = PR₃ (R = CH₃, i-C₃H₇, t-C₄H₉)
X = BF₄, PF₆, SbF₆)



(M = Fe: n = 3; Polyen: Cycloheptatrien, Cyclohexadien, Butadien-1,3;
M = Cr: n = 3; Polyen: Mesitylen, Hexamethylbenzol;
L = PR₃ (R = CH₃, i-C₃H₇, t-C₄H₉, N(CH₃)₂); X = BF₄, PF₆)

In guten Ausbeuten (bei Verwendung der geeigneten Stöchiometrie M/L in praktisch quantitativer Ausbeute) erhält man die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersuchten anorganischen Phosphan-Komplexe dieser Metalle [34].

Untersuchungen zur Kinetik am System I · X/[C₅H₅Fe(CO)₂]₂/L führten trotz breiter Variation der Reaktionsbedingungen sowie verschiedener Liganden L nicht zur Bestimmung der kinetischen Parameter, da alle verwandten Methoden zur Reaktionsverfolgung (¹H-NMR; IR (ν(CO))) Trotz Messungen bei verschiedenen Temperaturen zu langsam waren für die Verfolgung des Elektronentransfers von den zu oxidierenden metallischen Zentren zu I⁺ [35].

Für die praktische Anwendung von I⁺ als Oxidationsmittel für metallorganische Systeme lassen sich im Vergleich zu anderen Verfahren (vergl. Tabelle 1) folgende Feststellungen treffen:

(i) Der Elektronentransfer $M^{+n}L_m + I^+ \rightarrow M^{+(n+1)}L_m + (C_5H_5)_2Fe$ erfolgt unabhängig von der Reaktionstemperatur in polaren Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂, CH₃CN, (CH₃)₂CO und CH₃NO₂ bezogen auf I⁺ quantitativ. Es ist allerdings notwendig, dass mindestens eine der beiden beteiligten Komponenten gelöst vorliegt; all Versuche zur Oxidation in Suspension führten nur zur Isolation der Ausgangsverbindungen.

(ii) Ist der verwendete Ligand L nicht in der Lage, die Elektronendichte am metallischen Zentrum während der Oxidation genügend zu erhöhen, so erfolgt trotz

Reaktion in homogener Lösung keine Umsetzung: So gelingt z.B. die Oxidation von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (IVa) in Gegenwart von $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ selbst unter drastischen Reaktionsbedingungen (Rückfluss, hoher Überschuss an L) nicht.

(iii) Im Gegensatz zu den meisten verwendeten Oxidationsmitteln ist es mit I^+ möglich, metallische Zentren, die über mehrere stabile Oxidationsstufen verfügen, in Gegenwart geeigneter Neutralliganden stufenweise zu oxidieren. Über diese Ergebnisse wird demnächst berichtet werden.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in Schlenkgefässen unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden gereinigt, absolutiert und unter Argon gelagert.

Die Ausgangsverbindungen $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$) [36], [Indenyl- $\text{Fe}(\text{CO})_2$] $_2$ [37] und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})]_2$ [38] wurden gemäss der Literatur dargestellt. Alle weiteren Ausgangsverbindungen und Liganden wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

Verwendete Geräte. ^1H -NMR: JEOL PMX 60 Si (60 MHz), Bruker WH 270 (270 MHz) und Bruker WM 300 (300 MHz). ^{13}C -NMR: Bruker WM 300 (75.5 MHz) und Bruker AM 400 (100.6 MHz). ^{31}P -NMR: Bruker WP 80 WG (32 MHz); Standard: 85% D_3PO_4 in D_2O . ^{125}Te -NMR: Bruker WM 300 (94.7 MHz); Standard: 15% $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ in Toluol- d_8 .

Verwendete Abkürzungen. d Dublett; m Multipllett; q Quartett; s Singulett; t Triplett; br breit; J in Hz; IR: Perkin-Elmer 397; Vermessen als CH_2Cl_2 -Lösung zwischen KBr-Platten. Die Eichung des Gerätes erfolgte mit einem Polystyrolstandard.

1. $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]X$ (I ; $X = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{SbF}_6$)

50 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 (HX ca. 95% $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [12], Reaktionszeit 1 h; 60% HPF_6 in Wasser (Aldrich), Reaktionszeit 12–16 h; 65% HSbF_6 in Wasser (Alfa), Reaktionszeit 16 h). Die Farbe der Reaktionslösung schlägt dabei von rot zu tiefblau um. Nach Abziehen der Lösungsmittel, viermaliger Extraktion des Rückstandes mit je 100 ml Pentan und Rühren mit Ether erhält man $\text{I} \cdot X$ verunreinigt mit geringen Mengen HX. Zur Reinigung der Rohprodukte (insbesondere $X = \text{PF}_6, \text{SbF}_6$) nimmt man diese in 200 ml warmen CH_3CN auf, filtriert durch wasserfreies Na_2SO_4 in 1000 ml Ether, wobei die Produkte als tiefblaue mikrokristalline Feststoffe anfallen, die nach HV-Trocknung analysenrein erhalten werden.

Ausbeuten: $\text{I} \cdot \text{BF}_4$ 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%.

$\text{I} \cdot \text{PF}_6$ 72%. Gef.: C, 36.35; H, 3.07; Fe, 16.2; $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{FeP}$ (331.0) ber.: C, 36.29; H, 3.05; Fe, 16.0%.

$\text{I} \cdot \text{SbF}_6$ 22%. Gef.: C, 28.52; H, 2.46; Fe, 13.3; $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{FeSb}$ (421.8) ber.: C, 28.45; H, 2.37; Fe, 13.2%.

2. $[(\text{C}_n\text{H}_n)_2\text{M}]\text{BF}_4$ (III)

10 mmol $\text{M}(\text{C}_n\text{H}_n)_2$ (II) werden in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 9.8 mmol $\text{I} \cdot \text{BF}_4$

versetzt. Unmittelbar nach Zugabe von I^+ schlägt die Farbe der Lösung von der neutralen Sandwichkomplexe zur Farbe der entsprechenden oxidierten Verbindungen III um. Die erhaltenen Lösungen werden filtriert, auf 1/5 des Volumens eingengt und mit Ether versetzt. Nach Umkristallisation des so erhaltenen Niederschlages aus CH_3CN /Ether (1/3) und Trocknung im HV erhält man die Verbindung analysenrein.

Ausbeuten: $[(C_5H_5)_2Cr]BF_4$ (IIIa) 97%, tiefblaues paramagnetisches Pulver. Gef.: C, 44.70; H, 3.73; Cr, 19.3; $C_{10}H_{10}BCrF_4$ (269) ber.: C, 44.61; H, 3.72; Cr, 19.3%.

$[(C_5H_5)_2Co]BF_4$ (IIIb) 95%, gelbgrünes Pulver 1H -NMR (Aceton- d_6): $\delta(C_5H_5)$ 5.61 (s); ^{13}C -NMR (Aceton- d_6): $\delta(C_5H_5)$ 85.91 (s). Gef.: C, 43.55; H, 3.69; Co, 21.4; $C_{10}H_{10}BCoF_4$ (275.9) ber.: C, 43.49; H, 3.63; Co, 21.3%.

$[(C_5H_5)_2Ni]BF_4$ (IIIc) 96%, braunes paramagnetisches Pulver. Gef.: C, 43.51; H, 3.64; Ni, 21.3; $C_{10}H_{10}BF_4Ni$ (277.7) ber.: C, 43.52; H, 3.63; Ni, 21.3%.

$[(C_6H_6)_2Cr]BF_4$ (IIIId) 96%, hellgrünes paramagnetisches Pulver. Gef.: C, 48.88; H, 4.85; Cr, 17.7; $C_{12}H_{12}BCrF_4$ (295) ber.: C, 48.81; H, 4.88; Cr, 17.6%.

3. $[C_5H_5Mo(CO)_2(P(CH_3)_3)_2]BF_4$ (Va)

2.0 g (4 mmol) IVa wird in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 18 mmol $P(CH_3)_3$ versetzt. Unter heftiger CO-Entwicklung bildet sich $[C_5H_5Mo(CO)_2P(CH_3)_3]_2$, zu dem nach Beendigung der CO-Entwicklung 8 mmol $I \cdot BF_4$ gegeben werden. In einer exothermen Reaktion schlägt die Farbe dann von rot zu gelborange um. Anschliessend wird die Lösung filtriert, auf 1/3 des Volumens eingengt und mit 100 ml Ether versetzt. Das erhaltene Rohprodukt wird zur Abtrennung von IVa und $(C_5H_5)_2Fe$ mehrmals gründlich mit Ether und Pentan gewaschen und anschliessend aus CH_2Cl_2 /Ether (1/2) umkristallisiert und im HV getrocknet.

Ausbeute: 95%, gelboranger kristalliner Feststoff. 1H -NMR (CD_3NO_2): $\delta(CH_3)$ 1.79 (XAX' -Spinsystem; $|J(PH)|$ 6.6; $|J(P'H)|$ 3.8 [39]; $\delta(C_5H_5)$ 5.52 (t; $J(PH)$ 1.3); ^{13}C -NMR (CD_3NO_2): $\delta(CH_3)$ 20.81 (XAX' -Spinsystem; $|J(PP')|$ 16.3; $|J(PC)|$ 45.6; $|J(P'C)|$ -11); $\delta(C_5H_5)$ 93.97 (s); $\delta(CO)$ 234.81 (t; $J(PCO)$ 28.2); ^{31}P -NMR (CD_3NO_2): +21.0; IR($\nu(CO)$) 1958; 1875 cm^{-1} . Gef.: C, 34.29; H, 4.01; $C_{13}H_{18}BF_4MoO_2P_2$ (456) ber.: C, 34.21; H, 3.95%.

4. $[C_5H_5Fe(CO)_2L]X$ (VIa-o)

2.0 g (5.6 mmol) IVb, gelöst in 30 ml CH_2Cl_2 , werden in Gegenwart von 14 mmol L (bei L = CH_3CN , Pyridin, Aceton und THF wird die Reaktion in CH_2Cl_2 /Ligand 1/1 durchgeführt) mit 11 mmol $I \cdot X$ versetzt. Die Farbe schlägt momentan von rotbraun (IVb) zur Farbe der Kationen VI um. Nach Filtrierung der Reaktionslösung, Einengung auf 1/3 des Volumens und Fällung mit Ether/Pentan (3/1) können die Kationen nach gründlicher Behandlung mit Ether und Pentan und anschliessender HV-Trocknung analysenrein erhalten werden.

Ausbeuten: $[C_5H_5Fe(CO)_2CH_3CN]BF_4$ (VIa) 94%, gelbbrauner Feststoff. 1H -NMR(CD_2Cl_2): $\delta(CH_3)$ 2.40(s); $\delta(C_5H_5)$ 5.43 (s); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta(CH_3)$ 4.74 (s); $\delta(C_5H_5)$ 86.84 (s); $\delta(CN)$ 136.56 (s); $\delta(CO)$ 208.24 (s); IR ($\nu(CO)$) 2078; 2030 cm^{-1} . Gef.: C, 35.54; H, 2.65; $C_9H_8BF_4FeNO_2$ (304.8) ber.: C, 35.43; H, 2.65%.

$[C_5H_5Fe(CO)_2C_5H_5N]BF_4$ (VIb) 94%, gelbbrauner Feststoff. 1H -NMR (Aceton- d_6): $\delta(C_5H_5)$ 5.62 (s); $\delta(H^1)$ 8.85 (dt; J_{12} 5.0; J_{13} 1.6) $\delta(H^2)$ 8.02 (tt; J_{23} 7.5; $J_{22'} \cong 1.5$); $\delta(H^3)$ 7.50 (dd); ^{13}C -NMR (Aceton- d_6): $\delta(C_5H_5)$ 88.57 (s); $\delta(C(1))$

159.95 (s); $\delta(\text{C}(2))$ 127.72 (s); $\delta(\text{C}(3))$ 140.35 (s); $\delta(\text{CO})$ 211.41 (s); IR ($\nu(\text{CO})$) 2067; 2018 cm^{-1} . Gef.: C, 42.11; H, 3.01; $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BF}_4\text{FeNO}_2$ (342.8) ber.: C, 42.01; H, 2.92%.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]\text{BF}_4$ (VIc) 92%, gelbes Pulver $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.33 (dd; $J(\text{HH})$ 7.1; $J(\text{PH})$ 15.5); $\delta(\text{CH})$ 2.48 (m); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.46 (s;br); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3)$ 20.08 (d; $J(\text{PC})$ 1.5); $\delta(\text{CH})$ 29.24 (d; $J(\text{PC})$ 23.2); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 87.05 (s); $\delta(\text{CO})$ 211.37 (d; $J(\text{PCO})$ 22.4); $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton- d_6): +91.7; IR ($\nu(\text{CO})$) 2047; 1996 cm^{-1} . Gef.: C, 45.28; H, 6.14; $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{FeO}_2\text{P}$ (423.8) ber.: C, 45.30; H, 6.13%.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3]\text{BF}_4$ (VIId) 96% gelbes Pulver $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.60 (d; $J(\text{PH})$ 12); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.60 (s;br); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3)$ 32.88 (s); $\delta(\text{q.C.})$ 44.35 (d; $J(\text{PC})$ 8.3); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 89.29 (s); $\delta(\text{CO})$ 214.20 (d; $J(\text{PCO})$ 20.9); $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton- d_6): +125.7 (s); IR ($\nu(\text{CO})$) 2040; 1994 cm^{-1} . Gef.: C, 48.98; H, 6.95; $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{BF}_4\text{FeO}_2\text{P}$ (465.8) ber.: C, 48.95; H, 6.87%.

Die analytischen und spektroskopischen Daten der Kationen VIe–g [28], VIh [40], VIi [30a] und VIj,l,n [31] stimmen mit der Literatur überein. Die Synthese von VIk,m,o führt zu deutlich schwerlöslicheren Verbindungen, deren spektroskopische Daten identisch mit denen der entsprechenden Kationen mit $\text{X} = \text{BF}_4$ sind [31].

5. $[\text{C}_9\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]\text{BF}_4$ (VIp; $\text{C}_9\text{H}_7 = \text{Indenyl}$)

1.0 g (2.2 mmol) IVb (Dienyl = Indenyl) gelöst in 15 ml CH_2Cl_2 , wird mit 6 mmol $\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ versetzt und anschliessend mit 4.3 mmol $\text{I} \cdot \text{BF}_4$ umgesetzt. Unter Farbänderung von tiefbraun (IVb) zu gelborange (VIp) bildet sich der kationische Komplex. Zur Isolation wird filtriert, die Reaktionslösung auf 1/5 des Volumens eingengt und mit 100 ml Ether versetzt, wobei man nach gründlichen Nachwaschen mit Ether und Pentan sowie anschliessender Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ (1/3) und HV-Trocknung VIp analysenrein erhält.

Ausbeute 86%; hellbrauner Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.33 (dd; $J(\text{HH})$ 7.0; $J(\text{PH})$ 15.0); $\delta(\text{CH})$ 2.44 (m); $\delta(\text{Indenyl})$ 4.53 (m;br;1H), 4.87 (m;br;2H), 7.71 (m;br;4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3)$ 17.93 (s); $\delta(\text{CH})$ 29.19 (d; $J(\text{PC})$ 22.6); $\delta(\text{Indenyl})$ 75.13 (s), 95.56 (s), 104.40 (s), 125.70 (s), 132.63 (s); $\delta(\text{CO})$ 212.48 (d; $J(\text{PCO})$ 22.3); $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): +94.8; IR ($\nu(\text{CO})$) 2049; 1997 cm^{-1} . Gef.: C, 50.83; H, 6.01; $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{BF}_4\text{FeO}_2\text{P}$ (473.8) ber.: C, 50.65; H, 5.91%.

6. $[\text{tr-Co}(\text{CO})_3\text{L}_2]\text{BF}_4$ (VIIa–f)

1.0 g (2.9 mmol) IVc werden in Gegenwart von 8 mmol L und 5.7 mmol $\text{I} \cdot \text{BF}_4$ umgesetzt. Die Aufarbeitung dieser Ansätze erfolgt analog 4.

Ausbeuten: $[\text{tr-Co}(\text{CO})_3(\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]\text{BF}_4$, 96% (E = P), 94% (E = As, Sb); gelbe Feststoffe.

$E = \text{P}$ (VIIa). $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.55–7.70 (m); $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta(\text{C}(1))$ 130.24 (d; $J(\text{PC})$ 28.3); $\delta(o\text{-C})$ 133.95 (d, $J(\text{PC})$ 5.6); $\delta(m\text{-C})$ 130.90 (d, $J(\text{PC})$ 11); $\delta(p\text{-C})$ 134.06 (s); $\delta(\text{CO})$ 194.80 (d, $J(\text{PCO})$ 26.6); $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton- d_6): +61.1; IR ($\nu(\text{CO})$) 2013 cm^{-1} . Gef.: C, 62.16; H, 4.05; $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{BCoF}_4\text{O}_3\text{P}_2$ (753.9) ber.: C, 62.08; H, 4.00%.

$E = \text{As}$ (VIIb). $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.55–7.62 (m); $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta(\text{C}(1))$ 132.44 (s); $\delta(o\text{-C})$ 133.02 (s); $\delta(m\text{-C})$ 131.59 (s); $\delta(p\text{-C})$ 131.32 (s); $\delta(\text{CO})$ 194.44 (s); IR ($\nu(\text{CO})$) 2005 cm^{-1} . Gef.: C, 56.79; H, 3.67; $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{As}_2\text{BCoBF}_4\text{O}_3$ (825.7) ber.: C, 56.68; H, 3.63%.

$E = Sb$ (VIIc). $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.64 (m,br); $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta(\text{C}(1))$ 127.66 (s); $\delta(o\text{-C})$ 135.81 (s); $\delta(m\text{-C})$ 131.44 (s); $\delta(p\text{-C})$ 133.33 (s); $\delta(\text{CO})$ 194.55 (s); IR ($\nu(\text{CO})$) 1990 cm^{-1} . Gef.: C, 51.01; H, 3.29; $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{BCoF}_4\text{O}_3\text{Sb}_2$ (919.5) ber.: C, 50.88; H, 3.26%.

Alle Versuche zur Darstellung entsprechender Komplexe mit $E = \text{N}, \text{Bi}$ führten nicht zum Erfolg, da in Gegenwart dieser Liganden keine Oxidation stattfand.

Ausbeuten: $[\text{tr-Co}(\text{CO})_3(\text{E}(\text{CH}_3)_2)_2]\text{BF}_4$; quant. ($E = \text{S}, \text{Se}$; nach IR), 91% ($E = \text{Te}$); rote Öle ($E = \text{S}, \text{Se}$) bzw. braunes, kurzzeitig luftstabiles Pulver. Im Falle der Liganden $L = \text{S}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ sind die Komplexe nur in Lösung stabil. Beim Versuch der Isolierung oder ohne Verwendung eines Überschusses an $\text{E}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{IVc}/\text{E}(\text{CH}_3)_2 = 1/5$) erfolgt rasche Zersetzung.

$E = \text{S}$ (VIIId). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3)$ 2.07 (s); IR ($\nu(\text{CO})$) 2018 cm^{-1}

$E = \text{Se}$ (VIIe). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3)$ 2.17 (s); IR ($\nu(\text{CO})$) 2009 cm^{-1}

$E = \text{Te}$ (VIIIf). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3)$ 2.48 (s); $J(\text{TeH})$ 25.6; $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3)$ -2.71 (s); $\delta(\text{CO})$ 195.43 (s); $^{125}\text{Te-NMR}$: +304.4 (CD_2Cl_2), +324.6 (Aceton- d_6); IR ($\nu(\text{CO})$) 1985 cm^{-1} . Gef.: C, 17.03; H, 2.53; $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{BCoF}_4\text{Te}_2$ (497.9) ber.: C, 16.87; H, 2.41%.

7. $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{Diphos}]\text{BF}_4$ (VIIg)

Analog 6. werden 1.0 g (2.9 mmol) IVc mit 6 mmol Diphos und 5.7 mmol $\text{I} \cdot \text{BF}_4$ umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_2)$ 2.80 (br); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.60–7.70 (m,br); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_2)$ 31.89 (d, $J(\text{PC})$ 20.4); $\delta(\text{C}(1))$ 130.18 (t; $J(\text{PC})$ 41.1); $\delta(o\text{-C})$ 132.11 (d, $J(\text{PC})$ 13.2); $\delta(m\text{-C})$ 129.58 (d, $J(\text{PC})$ 9.6); $\delta(p\text{-C})$ 132.38 (s,br); $\delta(\text{CO})$ nicht lokalisiert; $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): +54.7; +73.7 (s,br); IR ($\nu(\text{CO})$) 2001, 1948 cm^{-1} . Gef.: C, 54.22; H, 3.50; $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{BCoF}_4\text{O}_3\text{P}_2$ (599.9) ber.: C, 54.01; H, 3.33%.

Diese Verbindung zersetzt sich in allen polaren Lösungsmitteln innerhalb kurzer Zeit.

8. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]\text{BF}_4$ (VIIIa)

1.0 g (3.3 mmol) IVd werden zusammen mit 14 mmol $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und direkt anschliessend mit 6.5 mmol $\text{I} \cdot \text{BF}_4$ versetzt. Unter CO-Entwicklung erfolgt spontane Reaktion. Nach Filtrierung und Fällung mit 150 ml Ether sowie anschliessender Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ (3/2) und HV-Trocknung erhält man die Verbindung analysenrein. Die rote Etherphase enthält geringe Mengen an $\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$.

Ausbeute: 88%; gelber Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.62 (t; $J(\text{PH})$ 1.6); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.53, 7.68 (m,br); $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 99.40 (s); $\delta(\text{C}(1))$ 131.59 (t, $J(\text{PC})$ 24.8); $\delta(o\text{-C})$ 134.77 (t, $J(\text{PC})$ 5.8); $\delta(m\text{-C})$ 129.66 (t, $J(\text{PC})$ 5.3); $\delta(p\text{-C})$ 132.09 (s); $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): +39.8. Gef.: C, 67.15; H, 4.84; $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{BF}_4\text{NiP}_2$ (734.7) ber.: C, 66.97; H, 4.76%.

Dank

Prof. Dr. P. Sartori und Prof. Dr. N. Kuhn danke ich für die gewährte Unterstützung und für ihr Interesse an dieser Arbeit. Herrn Dr. Klose (Fa. Hoechst AG, Werk Knapsack) bin ich für die Überlassung von Trimethylphosphoniumchlorid und den Herren Dipl.-Ing. W. Riemer und J. Bitter (Max-Planck-Institut für Strahlenchemie; Mülheim/Ruhr) für die Messung eines Teils der NMR-Spektren zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 E.W. Abel und S.P. Tyfield, *Adv. Organomet. Chem.*, 8 (1970) 117.
- 2 T.S. Piper, F.A. Cotton und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 165.
- 3 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.
- 4 R.H. Reimann und E. Singleton, *J. Organomet. Chem.*, 32 (1971) C44.
- 5 J.A. Ferguson und T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1025.
- 6 D.D. Dombek und R.J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 345.
- 7 P.F. Boyle und K.M. Nicholas, *J. Organomet. Chem.*, 114 (1976) 307.
- 8 S.G. Davies, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) C5.
- 9 W.E. Williams und F.J. Lalor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1329.
- 10 B.M. Foxman, P.T. Klemarczyk, R.E. Liptrot und M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.*, 187 (1980) 253.
- 11 B. Callan und A.R. Manning, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C81.
- 12 H. Schumann, *Chemiker-Ztg.*, 107 (1983) 65.
- 13 H. Schumann, *Chemiker-Ztg.*, 108 (1984) 289.
- 14 A.R. Manning, G. McNally, R. Davis und C.C. Rowland, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) C15.
- 15 T.-Y. Luh, *Coord. Chem. Rev.*, 60 (1984) 255.
- 16 (a) D. Catheline und D. Astruc, *Int. Conf. Coord. Chem.*, Budapest 1982, Abstract FR P41; (b) D. Catheline und D. Astruc, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) C33; 272 (1984) 417 und *Organometallics*, 3 (1984) 1094.
- 17 H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) C34.
- 18 J.R. Pladziewicz und M.J. Casey, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3544; M.J. Casey, J.S. Lesniak, M.D. Likar und J. Pladziewicz, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2565; J.R. Pladziewicz, M.S. Brenner, D.A. Rodeberg und M.D. Likar, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1450 und dort zitierte Literatur.
- 19 M. Rosenblum, *Chemistry of the Iron Group Metallocenes, Part 1*; Wiley and Sons, New York, 1965; H. Rosenberg, in F. Korte (Hrsg.), *Metallocenes Methodicum Chemicum*, Bd. 8; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
- 20 (a) E.W. Neuse, *Hydrophilic Macromolecular Ferricenium Salts. Part 1: Preparative And Spectroscopic Features of Selected Mononuclear Ferricenium Compounds*, in J.E. Sheats, C.E. Carraher, Jr. und C.U. Pittman, Jr. (Eds.), *Metal-containing Polymeric Systems*, Plenum Press, New York, 1985; (b) *Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie; Ergänzungswerk 8. Aufl.*; Bd. 3 Cr-organische Verbindungen; Verlag Chemie, Weinheim, 1971; (c) *Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie; Ergänzungswerk 8. Aufl.*; Bd. 5 Co-organische Verbindungen Teil 1; Verlag Chemie, Weinheim, 1973; (d) *Gmelin-Handbuch der Anorg. Chemie; Ergänzungswerk 8. Aufl.*; Bd. 17 Ni-organische Verbindungen Teil 2; Springer Verlag, Berlin, 1974.
- 21 *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie; Ergänzungswerk 8. Aufl.*; Bd. 2 V-organische Verbindungen; Verlag Chemie, Weinheim, 1971 und dort zitierte Literatur.
- 22 P.M. Treichel in G. Wilkinson (Hrsg.), *Manganese, Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 23 R.B. King, in F. Korte (Hrsg.), *Carbonyl der Übergangsmetalle, Methodicum Chemicum*; Bd. 8; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
- 24 G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews und G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1234.
- 25 R. Davis und L.A.P. Kane-Maguire, in G. Wilkinson (Hrsg.), *Molybdenum Compounds with $\eta^2-\eta^8$ Carbon Ligands* *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 26 E.O. Fischer und E. Moser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 342 (1966) 156; E.O. Fischer und E. Moser, *Inorg. Synth.*, 12 (1970) 35.
- 27 D.D. Dombek und R.J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 345.
- 28 H. Schumann, *Chem. Ztg.*, im Druck.
- 29 W.E. Williams und F.J. Lalor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1329; R.J. Haines und A.L. du Preez, *J. Organomet. Chem.*, 84 (1975) 357; E.K.G. Schmidt und C.H. Thiel, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 373.
- 30 (a) D.L. Reger und C. Coleman, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 153; (b) M. Rosenblum und D. Scheck, *Organometallics*, 1 (1982) 397.
- 31 N. Kuhn und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 55.
- 32 S. Attali und R. Poilblanc, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 475; M. Abs-Halabi und T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 282.

- 33 A. Salzer und H. Werner, *Syn. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 2 (1972) 249.
- 34 (a) C.A. McAuliffe, *Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands*, Macmillan Press, London, 1973; (b) C.A. McAuliffe und W. Leavson, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements (Studies in Inorganic Chemistry (1))*, Elsevier, Amsterdam, 1979.
- 35 J.R. Pladziewicz und J.H. Espanson, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 338; J.R. Pladziewicz und J.H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 56; E.S. Yang, M.-S. Chan und A.C. Wahl, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 2049.
- 36 V: G. Brauer (Hrsg.) *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3; F. Enke Verlag, Stuttgart, 1981. Cr: K. Handlir, J. Holecek und J. Klekorka, *Z. Chem.*, 19 (1979) 265; Co: R.B. King, *Organometallic Synthesis*, Academic Press, New York, 1965; Ni: N. Kuhn, *Chem. Ztg.*, 106 (1982) 146.
- 37 T.C. Forschner und A.R. Cutler, *Inorg. Chim. Acta*, 102 (1985) 113.
- 38 C. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3; F. Enke Verlag, Stuttgart, 1981.
- 39 R.K. Harris, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2275.
- 40 N. Kuhn und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 345.