

Preliminary Communication

Hochsubstituierte Decabenzylmetallocene: Synthese
und Strukturaufklärung von Deca(4-acetylbenzyl)ferrocen
 $\text{Fe}[\text{C}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_5]_2$

Herbert Schumann *, Klaudia Sühling, Roman Weimann

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Deutschland

Eingegangen den 24. Februar 1995

Abstract

Decabenzylferrocene reacts with acetyl chloride in the presence of Al_2Cl_6 to form Deca(4-acetylbenzyl)ferrocene $\text{Fe}[\text{C}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_5]_2$ (**2**). The X-ray structure confirms the all-*para*-substitution of the ten benzyl ligands by the acetyl group. **2** crystallizes in the space group $\text{P}2_1/n$ with $a = 1479.8(3)$ pm, $b = 1700.9(4)$ pm, $c = 1618.7(8)$ pm, $\beta = 89.99(2)^\circ$ and $V = 4074(2) \times 10^{-30}$ m³. The final refinement resulted in $R = 0.0936$ for 3983 observed reflections with $F_o \geq 2\sigma(F_o)$.

Zusammenfassung

Decabenzylferrocen reagiert mit Acetylchlorid in Gegenwart von Al_2Cl_6 zu Deca(4-acetylbenzyl)ferrocen $\text{Fe}[\text{C}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_5]_2$ (**2**). Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die all-*para*-Substitution der zehn Benzyl liganden durch Acetylgruppen. **2** kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P}2_1/n$ mit $a = 1479.8(3)$ pm, $b = 1700.9(4)$ pm, $c = 1618.7(8)$ pm, $\beta = 89.99(2)^\circ$ und $V = 4074(2) \times 10^{-30}$ m³ ($R = 0.0936$ für 3983 beobachtete Reflexe mit $F_o \geq 2\sigma(F_o)$).

Keywords: Iron; Ferrocene; Bulky ligands; Friedel–Crafts-Acylation

1. Einleitung

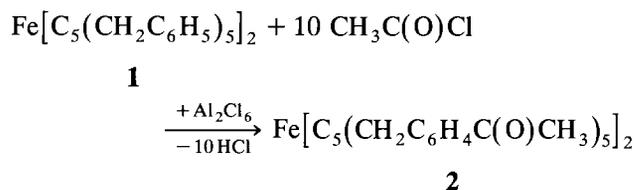
In unserem Bestreben, diskotische metallorganische Flüssigkristalle darzustellen, die als wesentliches Strukturprinzip zwei, durch ein Metall verbrückte Cyclopentadienylringe enthalten, konnten wir neben den "Grundkörpern" Decaphenylferrocen [1], Decabenzylferrocen [2] und Decabenzylgermanocen [3,4] -stannocen [4] und -plumbocen [4] kürzlich einige Derivate des Octaphenylferrocens [5] erhalten, in denen durch *para*-Substituenten an den Phenylresten eine Vergrößerung der "Fläche" der Cyclopentadienyl-Sandwichdeckel möglich wurde. Die ausschließlich in *para*-Position erfolgende Substitution konnte durch Röntgenstrukturanalysen an den Beispielen $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_4]$ [C₅H(C₆H₄C(O)CH₃)₃(C₆H₅)] und $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2$ gesichert werden [6]. All-*para*-substituierte Komplexe des Pentaphenylcyclopentadiens konnten wir von Natrium [7,8], Indium [8] und Thallium [7,8], sowie Vollhardt et al. von Zinn und Blei [9] und Field et al. von Eisen erhalten und im Falle von $[\text{C}_5\text{H}_5]\text{Fe}[\text{C}_5(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_5]$ auch durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisieren [10]. Mesogene Phasen konnten jedoch bisher bei keinem dieser Komplexe beobachtet werden.

Um zu klären, ob auch auch bei Pentabenzylcyclopentadien und dessen Sandwichkomplexen mit Haupt- und Nebengruppenelementen eine Friedel–Crafts-Acylierung ausschließlich in *para*-Stellung am Phenylring oder auch in den, wegen der dazwischen geschalteten Methylengruppe hier sterisch weniger abgeschirmten *ortho*-Positionen möglich ist, haben wir Decabenzylferrocen (**1**) in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Acetylchlorid umgesetzt und aus dem

Um zu klären, ob auch auch bei Pentabenzylcyclopentadien und dessen Sandwichkomplexen mit Haupt- und Nebengruppenelementen eine Friedel–Crafts-Acylierung ausschließlich in *para*-Stellung am Phenylring oder auch in den, wegen der dazwischen geschalteten Methylengruppe hier sterisch weniger abgeschirmten *ortho*-Positionen möglich ist, haben wir Decabenzylferrocen (**1**) in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Acetylchlorid umgesetzt und aus dem

* Corresponding author.

säulenchromatographisch aufgetrennten Reaktionsprodukt Deca(acetylbenzyl)ferrocen (**2**) erhalten.



Das luftstabile, in polaren Lösemitteln gut lösliche decaacylierte Decabenzylferrocen zeigt im Massenspektrum den Molpeak sowie den Peak des fünffach acylierten Liganden in Verbindung mit Eisen sowie deren kleinere Fragmente. Das IR-Spektrum weist neben den für Decabenzylferrocen charakteristischen Banden [2] ein sehr starkes Signal für die Carbonylschwingungen bei $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1682 \text{ cm}^{-1}$ auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der säulenchromatographisch gereinigten Probe werden neben den für das ausschließlich in *para*-Position acylierte Decabenzylferrocen erwarteten Signalen auch solche für ganz oder teilweise in *ortho*-Position der Phenylringe substituierte Decabenzylferrocene im Verhältnis 1:9 (*ortho*:*para*) gefunden. Eine säulenchromatographische Auftrennung von all-*para*- und teilweise *ortho*-substituierten Decabenzylferrocenen ist wohl aufgrund ähnlicher Wechselwirkungen der unterschiedlichen Moleküle mit dem Säulenmaterial nicht gelungen. Eine statistische Betrachtung läßt jedoch einen Anteil von mindestens 35% ausschließlich all-*para*-substituierten Decabenzylferrocens erwarten.

Aufgrund seiner ausgeprägten Symmetrie kristallisiert all-*para*-decaacyliertes Decabenzylferrocen schon nach wenigen Tagen bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Lösung in Chloroform als rötlich-gelbe Kristalle. In der Elementarzelle liegen zwei Formeleinheiten von decaacyliertem Decabenzylferrocen vor. Das zentrale Eisenatom besetzt dabei das molekulare Inversionszentrum der symmetrischen Sandwichverbindung. Abb. 1 zeigt, daß in **2** wie im Grundkörper Decabenzylferrocen alle zehn Phenylgruppen vom Eisen wegorientiert sind. Sie ermöglichen so die für eine starke kovalente Bindung des Eisens zu den Cyclopentadienylsystemen notwendigen kurzen Abstände zum Cyclopentadienylzentrum (165.9 pm) sowie zu den einzelnen Kohlenstoffatomen (205.6 pm). Diese stimmen mit den Werten für Decabenzylferrocen (165.8 pm, 205.8 pm) innerhalb der Fehlergrenzen überein [2]. Die Strukturgeometrie zeigt, daß je Cyclopentadienylring drei Methylengruppen aus der Cyclopentadienylebene vom Eisen abgewandt (C(11), C(31), C(51); (1.0–9.8 pm)) und zwei dem Eisen zugewandt sind (C(21), C(41); (9.1–12.2 pm)). Vier Diederwinkel der Phenylringe zur Cyclopentadienylringebene variieren zwischen 77.7° und 86.8° . Der fünfte Diederwinkel beträgt 53.0° . Abb. 2 zeigt die staggered-Konformation der beiden Cyclopentadienylringe und die "Windrad"-Anordnung der daran gebun-

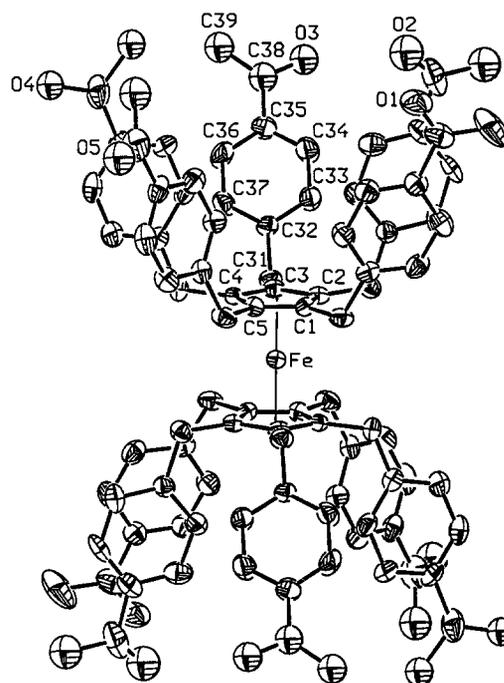


Abb. 1. ORTEP-Darstellung [11] von **2** (Ellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit zeigt nur ein Benzylsubstituent exemplarisch das Atomnummerschema. Ausgewählte Bindungslängen, Auslenkungen [pm] und Interplanarwinkel [°] mit Standardabweichungen in Klammern [12]: Fe–C(1) 206(7), Fe–C(2) 206(7), Fe–C(3) 207(7), Fe–C(4) 205(8), Fe–C(5) 205(8); Cp–C(11) 5.1(12), Cp–C(21) –12.2(13), Cp–C(31) 9.8(13), Cp–C(41) –9.1(13), Cp–C(51) 1.0(13); Cp–Ph(1) 77.7(3), Cp–Ph(2) 86.8(3), Cp–Ph(3) 53.0(4), Cp–Ph(4) 83.9(6), Cp–Ph(5) 84.7(3).

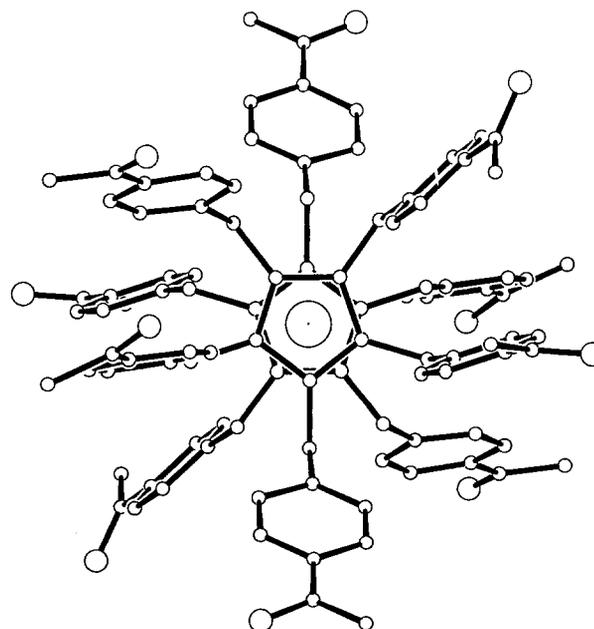


Abb. 2. PLUTON-Plot [15] von **2** senkrecht zu den Cyclopentadienylringebenen.

denen Benzylgruppen. Alle Carbonylgruppen sind im Mittel, bezüglich der lokalisierten Fehlordnung, nur wenig aus der Ebene der zugehörigen Phenylringe herausgedreht, was auf eine nur geringe Störung der Überlappung der Elektronensysteme der Carbonylgruppen mit den delokalisierten π -Elektronensystemen der Phenylringe durch sterische Einflüsse hinweist.

2. Arbeitsvorschrift

Sämtliche Arbeiten wurden in getrockneten und entgasteten Lösungsmitteln in reiner Argonatmosphäre durchgeführt. Decabenzylferrocen wurde gemäß Literaturangabe erhalten [2]. NMR-Spektren: Bruker AMX-200 (200 MHz (^1H) bzw. 50.32 MHz (^{13}C)); Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240C-CHN-Analyzer; IR-Spektren: Perkin-Elmer 580 B; Massenspektren: Varian MAT 311 A (Stoßionisation).

2.1. Deca(acetylbenzyl)ferrocen (2)

3.52 g (26.44 mmol) Aluminiumtrichlorid werden in einem Dreihalskolben mit aufgesetztem Blasenähler bei 0°C in 40 ml Dichlormethan vorgelegt und mit 1.63 ml (22.99 mmol) Acetylchlorid, das mit Dichlormethan verdünnt ist, tropfenweise versetzt. Zu der klaren gelblichen Lösung wird portionsweise 0.5 g (0.46 mmol) Decabenzylferrocen gegeben, wobei sich die Lösung spontan rot färbt. Das Gemisch wird 24 h bei starkem Argonstrom bei Raumtemperatur gerührt. Zur Hydrolyse wird das Reaktionsgemisch mit einer Pasteurpipette und mit konzentrierter Salzsäure im Wechsel auf Eis getropft. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen, wobei beim zweiten Mal ein Farbwechsel von rot nach grünlich eintritt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und eingeeignet. Der Rückstand wird im Vakuum bei 10^{-2} mbar getrocknet. Die Auftrennung der unterschiedlichen Acylierungsprodukte erfolgt über eine Mitteldrucksäule (Kieselgel 60, Merck, 35–70 mesh) mit zwei Laufmittelgemischen aufsteigender Polarität: CH_2Cl_2 :Pentan und Essigsäureethylester: Pentan (1:2, 1:1, 2:1, 3:1; 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 1:0). Ausbeute: 0.208 g (30%) **2**, bezogen auf Decabenzylferrocen. Analysen: Gef.: C, 77.92, H, 5.89. $\text{C}_{100}\text{H}_{90}\text{FeO}_{10}$ ber.: C: 79.67, H: 5.89%. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , * = Signale für Komplexe mit *ortho*-substituierten Benzylresten): δ (ppm) = 2.29* (s, 3H, CH_3), 2.43 (s, 30H, CH_3), 4.27 (s, 20H, CH_2), 6.73 (d, 20H, *m*-Ph-H, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz), 6.77* (d, 2H, *m*-Ph-H, $^3J(\text{H,H}) = 6.2$ Hz), 7.35* (d, 2H, *o*-Ph-H, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz), 7.42 (d, 20H, *o*-Ph-H, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CD_2Cl_2 , * = Signale für Komplexe mit *ortho*-

substituierten Benzylresten): δ (ppm) = 26.63 (CH_3), 32.57 (CH_2), 85.03 (C_5), 126.51* (*m*-Ph-C); 128.13 (*o*-Ph-C); 128.33* (*o*-Ph-C); 128.97* (*m*-Ph-C), 129.38 (*m*-Ph-C); 133.56* (*p*-Ph-C), 135.39 (*q*-Ph-C am CO); 144.38 (*q*-Ph-C am CH_2); 197.54 (CO); MS (70 eV, 380°C): m/z (%) = 1508 (0.2) $[\text{Fe}(\text{C}_5(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_5)_2 + \text{H}]^+$, 1507 (0.3) $[\text{Fe}(\text{C}_5(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_5)_2]^+$, 1506 (0.4) $[\text{Fe}(\text{C}_5(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_5) - \text{H}]^+$, 781 (0.2) $[\text{FeC}_5(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_5]^+$, und andere Fragmente; IR (CsI): ν (cm^{-1}) = 3057(w), 3032(w), 3003(w), 1922(w), 1682(s), 1606(s), 1572(m), 1494(w), 1452(m), 1432(m), 1412(m), 1358(s), 1308(m), 1271(s), 1181(m), 1118(w), 1076(m), 1029(m), 1017(m), 957(m), 842(m), 811(m), 695(m), 602(s), 581(s), 469(m), 385(m).

Dank

Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB "Anisotrope Fluide") finanziell unterstützt.

Literatur und Bemerkungen

- [1] H. Schumann, A. Lentz, R. Weimann, J. Pickardt, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 1827; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 1731.
- [2] H. Schumann, C. Janiak, R.D. Köhn, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) 137.
- [3] H. Schumann, C. Janiak, F. Hahn, J. Loebel, J.J. Zuckerman, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 765; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 773.
- [4] H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, C. Kolax, J. Loebel, M.D. Rausch, J.J. Zuckerman, M.J. Heeg, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 2656.
- [5] M.P. Castellani, J.M. Wright, S.J. Geib, A.L. Rheingold, W.C. Trogler, *Organometallics*, 5 (1986) 1116.
- [6] H. Schumann, A. Kucht, H. Kucht, A. Lentz, L. Esser, R. Weimann, *Z. Naturforsch.*, 48b (1993) 297.
- [7] H. Schumann, H. Kucht, A. Kucht, *Z. Naturforsch.*, 47b (1992) 1281.
- [8] H. Schumann, A. Lentz, *Z. Naturforsch.*, 49b (1994) 1717.
- [9] R.H. Lowack, K.P.C. Vollhardt, *J. Organomet. Chem.*, 476 (1994) 25.
- [10] L.D. Field, A.F. Masters, M. Gibson, D.R. Latimer, T.W. Hambley, I.E. Buys, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 211.
- [11] C.K. Johnson, *ORTEP II*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1976.
- [12] $\text{FeC}_{100}\text{H}_{90}\text{O}_{10}$; Molmasse 1507.56 g mol $^{-1}$, Kristallgröße 0.20 \times 0.20 \times 0.40 mm 3 ; Gitterkonstanten: $a = 1479.8(3)$ pm, $b = 1700.9(4)$ pm, $c = 1618.7(6)$ pm, $\beta = 89.99(2)^\circ$; Zellvolumen: 4074(2) $\times 10^{-30}$ m 3 ; Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/n$ (Nr. 14) mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle; $d_{\text{be}1}$: 1.228 g cm $^{-3}$; linearer Absorptionskoeffizient: 0.241 cm $^{-1}$; $F(000)$: 1592; Meßgerät: Enraf-Nonius CAD-4 Vierkreisdiffraktometer, Mo K α -Strahlung = 71.069 pm, Graphit-Monochromator; Meßtemperatur: 293(2) K; Zahl der gemessenen Reflexe: 5790, Zahl der unabhängigen Reflexe: 4013 [$R(\text{int}) = 0.0754$], davon beobachtet: 3983 mit $F_o \geq 2\sigma(F_o)$; Korrekturen: Lorentz-

Polarisations- und Absorptionseffekte (DIFABS: min.: 0.587, max.: 1.631, mit.: 0.988); Lösung: Direkte Methoden (SHELXS 86) [13], Fourier- und Differenzfouriersynthesen (SHELXL 93) [14]; Verfeinerung: Schweratom und alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffpositionen auf Ideallagen berechnet; Goodness-of-fit on F^2 : 1.251 für 489 verfeinerte Parameter; $R1 = 0.0936$, $wR2 = 0.2235$ mit einer Restelektronendichte von max. $0.628 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, min. $-0.391 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszen-

trum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58908, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [13] G.M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, Deutschland, 1986.
- [14] G.M. Sheldrick, SHELXL-93, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, Deutschland, 1993.
- [15] A.L. Spek, *PLUTON*, University of Utrecht, 1992.