

ÜBER 6,6'-DIPHENYLFULVEN- π -KOMPLEXE DES KOBALTS, RHODIUMS UND IRIDIUMS

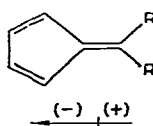
ERNST OTTO FISCHER UND BERND-JÜRGEN WEIMANN

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 6. Oktober 1966)

I. EINLEITUNG

Fulvene, die um die Jahrhundertwende erstmals von Thiele¹ durch Kondensation von monomerem Cyclopentadien und aliphatischen oder aromatischen Aldehyden oder Ketonen in Gegenwart von Basen dargestellt wurden, nehmen zwischen olefinischen und cyclisch konjugierten Verbindungen eine Mittelstellung ein. Diese wird gekennzeichnet durch die Mesomerieenergie von ~ 12 Kcal/Mol, die etwa $\frac{1}{3}$ von der des Benzols² ausmacht, sowie durch ein relativ großes Dipolmoment.



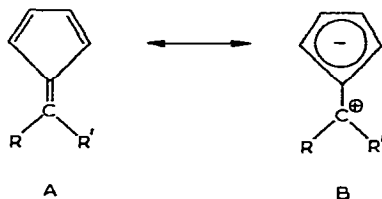
Berechnungen ergaben hierfür Werte zwischen 1.5–2 Debye, die mit den experimentell ermittelten sehr gut übereinstimmen³. So wurden z.B. für nachstehende Fulvene die folgenden Dipolmomente gefunden:

6,6'-Dimethylfulven $\mu = 1.48$ D

6,6'-Diäthylfulven $\mu = 1.44$ D

6,6'-Diphenylfulven $\mu = 1.34$ D

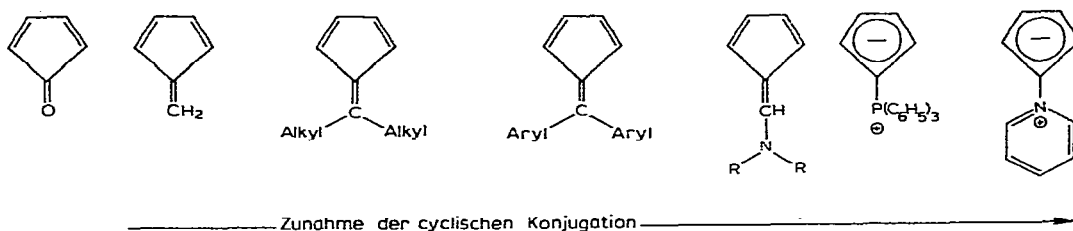
Der Bindungszustand in Fulvenen läßt sich qualitativ durch die mesomere Überlagerung der kovalenten Struktur A mit der dipolaren Struktur B beschreiben.



Die Beteiligung der dipolaren Struktur B an der Mesomerie beträgt nach Abschätzungen aus den Dipolmomenten nur etwa 5–10%. Sie nimmt jedoch in den Anregungszuständen zu, wodurch eine Senkung der Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszuständen und die besonders langwellige Lichtabsorption der Fulvene bedingt sind.

Die dipolare Struktur B erhält auch umso größeres Gewicht, je stärker der

Elektronendonorcharakter der an der exocyclischen Doppelbindung außenständigen Substituenten ist. Durch Variation der Substituenten am C-Atom 6 kann daher der Bindungszustand der Fulvene mehr nach der olefinischen oder cyclisch konjugierten Seite verschoben werden. Damit lassen sich dann z.B. auch Fulvene in Abhängigkeit ihres Polarisationsgrades in einer Reihe einordnen.



II. BIS(6,6'-DIPHENYLFULVEN)-KOMPLEXE DES Co, Rh UND Ir

In der Literatur findet man verschiedene Fulven-Metall- π -Komplexe beschrieben, die entweder AgClO_4 -Addukte⁴ darstellen oder aber als stabilisierenden Zweitliganden Kohlenmonoxyd enthalten^{5,6,7}. Reine Bisfulven-Metall- π -Komplexe sind demgegenüber mit Ausnahme des von uns in einer Notiz bereits kurz charakterisierten Bis(6,6'-diphenylfulven)kobalt(I)-Kations⁸ bis heute unbekannt geblieben. Inzwischen gelang es uns, durch Umsetzung der wasserfreien, in Äther suspendierten Metallhalogenide CoCl_2 , RhCl_3 , IrCl_3 mit Isopropyl-Grignardreagens in Gegenwart von 6,6'-Diphenylfulven und anschließende oxydative Aufarbeitung die homologe Reihe der Bis(6,6'-diphenylfulven)-Metall- π -Komplexe mit Co(I), Rh(I) und Ir(I) der allgemeinen Formel $[(\text{C}_{18}\text{H}_{14})_2\text{M}]^+$ darzustellen und vergleichend zu untersuchen.

Die als schwerlösliche Hexafluorophosphate ausgefällt, recht beständigen, diamagnetischen Komplexionen lösen sich gut in Aceton, Methanol, Nitrobenzol und flüssigem SO_2 . Die Farbe der Verbindungen hellt sich vom Kobalt zum Iridium hin von Gelb über Beige nach Farblos auf. Während die Ausbeuten vom Co zum Ir hin sehr stark abnehmen, steigt die thermische Stabilität in eben dieser Reihenfolge.

TABELLE 1

NMR-SIGNALE DER $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{MPF}_6$ -VERBINDUNGEN NEBST ZUORDNUNG (τ -Werte, relativ zu externem TMS).

Signal	Intensität	$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{CoPF}_6$	$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{RhPF}_6$
H_1, H_1'	20	3.39	3.35
H_2, H_2'	4	5.21	5.0
H_3, H_4	2/2	5.63, 5.79	5.32, 5.7

In den NMR-Spektren der Verbindungen des Co und Rh (die Ausbeuten an Ir-Komplex reichten hierfür nicht aus), die in flüssigem SO_2 mit Tetramethylsilan als äußerem Standard aufgenommen wurden, treten jeweils 4 Protonensignale mit den

relativen Intensitäten 20:4:2:2 auf (Tabelle 1, Fig. 1). Das Signal bei τ 3.39 (Co), 3.35 (Rh) ordnen wir den Phenylprotonen H_1 , H_1' zu. Das Signal bei τ 5.21 (Co), 5.0 (Rh) entspricht den von den exocyclischen Doppelbindungen entfernt stehenden Protonen H_2 , H_2' , während die Signale bei τ 5.63 und 5.79 (Co) bzw. 5.32 und 5.7 (Rh) den ihnen benachbarten Protonen H_3 und H_4 zukommen. Ebenso plausibel wäre eine Zuordnung der Protonensignale des einen π -gebundenen Fulvenrings bei τ 5.21 (Co), 5.0 (Rh), während die beiden Signale bei τ 5.63 und 5.79 (Co), bzw. 5.32 und 5.7 (Rh) von den Protonen des zweiten Fünfrings herrühren. Die verschiedenen Zuordnungen ergeben eine formal unsymmetrische Bindung der beiden Fulvenliganden an das Zentralmetall. Wir möchten jedoch eine Valenztautomerie zwischen beiden Ligandensystemen bezüglich der Bindung zum Metallatom nicht ausschließen.

TABELLE 2

IR-ABSORPTIONEN DER $[C_{36}H_{28}M]PF_6$ -VERBINDUNGEN (IN CM^{-1})

$C_{36}H_{28}CoPF_6$	$C_{36}H_{28}RhPF_6$	$C_{36}H_{28}IrPF_6$
3425 m	3415 m	3401 s
3135 m	3333 m	3174 s
	3119 m	3115 s
3062 w	3062 m	3030 m
2941 m	2960 m	
2805 w	2878 m	
1965 w	1965 w	1964 w
1736 w	1893 w	1886 w
	1821 w	1845 w
1603 m	1606 m	1605 m
1585 m	1588 m	1584 m
1497 s	1500 s	1497 s
1453 s	1455 s	1453 s
1402 m	1394 m	1412 s
1385 w		1402 s
1359 s	1371 m	
1344 s	1334 w	
1296 w	1296 w	1298 m
1190 w	1188 w	1228 w
1172 w	1171 w	1175 m
1160 m	1158 w	1158 m
1082 m	1084 m	1082 w
1064 w	1064 w	1066 w
1048 w	1047 w	1046 w
1033 m	1033 m	1023 m
1003 w	1004 m	1004 w
939 m	938 m	938 m
913 w	911 m	911 m
890 m		
872 ss	847 ss	847 ss
837 ss		
819 ss		
795 w	765 m	
751 ss	748 ss	753 ss
746 ss	740 ss	742 ss
710 ss	706 ss	710 ss
701 ss	701 ss	702 ss

Für einen derartigen Bindungswechsel ist allerdings aus den PMR-Spektren kein Hinweis zu entnehmen.

Die IR-Spektren, die von den Hexafluorophosphaten aller drei Komplexkationen im KBr-Preßling vermessen wurden, sind sich sehr ähnlich, was auf den einheitlichen Bau hinweist (Tabelle 2). Charakteristisch ist bei allen die Aufspaltung der Banden der Phenyldeformationsschwingungen, die auf zwei Arten von Phenylgruppen hinweist. Die starken Absorptionen bei 1603 (Co), 1606 (Rh) und 1605 (Ir) sprechen für das Vorliegen einer freien, aliphatisch konjugierten Doppelbindung. Aus den NMR- und IR-Spektren ergibt sich für die 6,6'-Diphenylfulven-Komplexe des Kobalts, Rhodiums und Iridiums eine unsymmetrische Struktur, bei der die Fulvenliganden durch zwei bzw. drei C=C-Doppelbindungen an das Metall gebunden sind. Es wird daher eine Struktur, wie sie Fig. 1 zu entnehmen ist, postuliert.

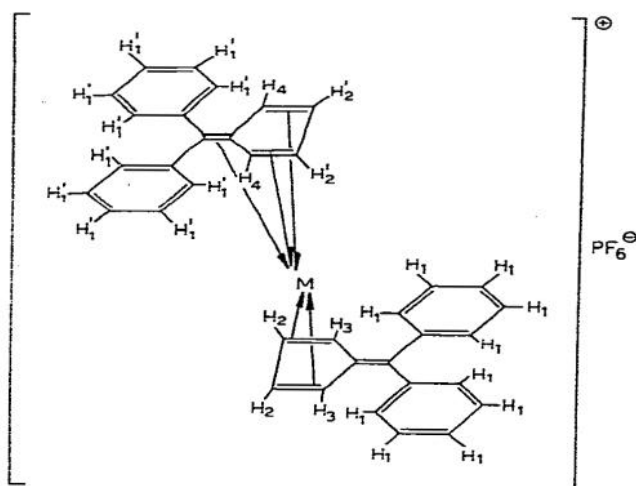


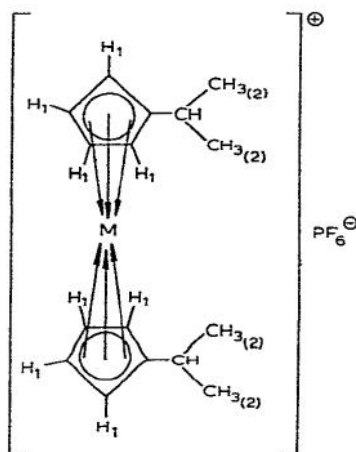
Fig. 1. Strukturvorschlag für Bis(6,6'-diphenylfulven)-Komplexe des Co, Rh und Ir. M = Co, Rh, Ir.

III. BIS(ISOPROPYLCYCLOPENTADIENYL)-KOMPLEXE DES Co UND Rh AUS 6,6'-DIMETHYLFULVEN

Das zuvor beschriebene Verfahren versagt jedoch bei der Darstellung von 6,6'-Dimethylfulven-Metall-Komplexen. Wir fanden, daß das Fulvensystem nicht erhalten bleibt. Im Laufe der Reaktion tritt irreversibel Wasserstoffaddition an das exocyclische C-Atom ein, so daß nur Bis(isopropylcyclopentadienyl)-Metall-Hexafluorophosphate des Co und Rh isoliert werden konnten.

In den NMR-Spektren dieser Verbindungen, vermessen in flüssigem SO_2 , treten zwei Signalgruppen mit den relativen Intensitäten von 8:14 bei τ 5.07 (Co) bzw. τ 4.64 (Rh), und bei τ 9.31 (Co) bzw. τ 9.35 (Rh), relativ zu externem TMS auf. An Hand dieser Spektren kann man entscheiden, daß der Fulvenligand nicht erhalten geblieben ist, sondern sich in das Cyclopentadienylsystem unter Wasserstoffaddition umgelagert hat. Im NMR-Spektrum des freien Fulvenliganden, aufgenommen in CS_2 , treten zwei scharfe Singulets mit den relativen Intensitäten von 4:6 bei τ 3.6 und 7.84 auf. Die beiden Methylgruppen sind in dieser Verbindung äquivalent und

ergeben ein scharfes Signal. In den Spektren der Komplexe zeigen diese Signale eine Aufspaltung von 7 Hz und eine unsymmetrische Form. Die Aufspaltung rührt von der Kopplung der Methylprotonen mit dem tertiären Proton der Isopropylgruppe her. Aus der Signalform folgt, daß die beiden Protonensorten eine geringe chemische Verschiebung voneinander haben, die sich nicht genau bestimmen läßt. Aufgrund dieser Befunde schlagen wir für die $C_{16}H_{22}MPF_6$ -Verbindungen ($M = Co, Rh$) folgende Struktur vor:



Dieses unterschiedliche Verhalten der 6,6'-Alkylfulvene scheint im Gegensatz zu dem der 6,6'-Arylfulvene auf der mangelnden Stabilisierung durch die Alkylgruppen zu beruhen. Altman und Wilkinson⁷ beobachteten bei der Carbonylsubstitution des $Co_2(CO)_8$ durch Fulvene ein ähnliches Verhalten. Während bei dieser Reaktion das 6,6'-Dimethylfulven unter H-Addition in das Isopropylcyclopentadienyl-Anion übergeht, bleibt das 6,6'-Diphenylfulven erhalten und bildet einen dimeren 6,6'-Diphenylfulven-Kobalt-tricarbonyl-Komplex.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(1). $(C_{18}H_{14})_2CoPF_6$

Die Darstellung dieses Komplexes wurde von uns bereits früher beschrieben⁸.

(2). $(C_{18}H_{14})_2RhPF_6$

$RhCl_3$ (1,5 g, 7,25 mMol) und 150 ml Äther werden in einem 1-l-Dreihalskolben vorgelegt. Zu dieser Suspension gibt man eine Grignard-Lösung aus 1,5 g (61,5 mg-Atom) Mg und 6 ml Isopropylbromid in 100 ml Äther. Unter Rühren tropft man nun 3,5 g (14,5 mMol) 6,6'-Diphenylfulven in 50 ml Äther hinzu. Die Reaktionstemperatur beträgt während dieser Zeit 0°. Nach 6-stündigem UV-Bestrahlen solvolytisiert man mit 100 ml Methanol und entfernt das gesamte Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum. Hierauf löst man mit 200 ml Benzol den Komplex aus dem Rückstand heraus, engt ein und chromatographiert an Al_2O_3 (5% H_2O). Unumgesetztes 6,6'-Diphenylfulven wandert als gelbbraune Zone durch die Säule; es hinterbleibt eine braunschwarze Zone, die mit Methanol eluiert wird. Diese Fraktion wird anschlie-

Bend mit Luftsauerstoff oxydiert. Nach Einengung und Reinigung an 0.2 g Aktivkohle fällt man das Kation mit 0.2 g NH_4PF_6 . Wegen des feinen Verteilungszustandes des Fällungsproduktes zentrifugiert man ab, wäscht mehrmals mit Wasser und trocknet die Verbindung im Hochvakuum. Rekristallisation aus Aceton und Äther liefert eine beigefarbene Verbindung. Ausbeute 0.3 g $(\text{C}_{18}\text{H}_{14})_2\text{RhPF}_6$ entsprechend 0.77%, bezogen auf RhCl_3 . (Gef.: C, 61.18; H, 4.80; F, 15.70; Rh, 14.90. $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{PRh}$ ber.: C, 61.03; H, 3.99; F, 16.09; Rh, 14.52%.)

(3). $(\text{C}_{18}\text{H}_{14})_2\text{IrPF}_6$

Eingesetzt werden 6 g (20 mMol) IrCl_3 , 6 g (25 mMol) 6,6'-Diphenylfulven in 150 ml Äther. Grignard-Lösung: 5 g (0.206 g-Atom) Mg und 10 ml Isopropylbromid in 100 ml Äther. Nach 6-stündiger UV-Bestrahlung solvolysiert man mit 100 ml Methanol, evakuiert bis zur Trockne und löst mit 200 ml Benzol die Verbindung aus dem Rückstand. Man engt die Benzolphase auf 10 ml ein und chromatographiert an Al_2O_3 (5% H_2O). Nicht umgesetztes 6,6'-Diphenylfulven wandert durch die Säule; die hinterbleibende, schwarzbraune Zone wird mit CH_3OH eluiert. Das Eluat engt man ein, reinigt an 0.2 g Aktivkohle und fällt mit 0.2 g NH_4PF_6 . Das fein verteilte Fällungsprodukt zentrifugiert man ab, wäscht mehrmals mit Wasser und fällt zur endgültigen Reinigung aus Aceton und Äther um. Nun trocknet man die Verbindung 10 Stunden lang im Hochvakuum. Ausbeute 0.0073 g $(\text{C}_{18}\text{H}_{14})_2\text{IrPF}_6$ entsprechend 0.045%, bezogen auf IrCl_3 . (Gef.: C, 53.25; H, 4.10; Ir, 24.00; P, 3.74. $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{IrP}$ ber.: C, 54.20; H, 3.54; Ir, 24.19; P, 3.88%.)

(4). $(\text{C}_8\text{H}_{11})_2\text{CoPF}_6$

Eingesetzt werden 5 g (38.6 mMol) CoCl_2 , 8.2 g (77.2 mMol) 6,6'-Dimethylfulven in 150 ml Äther. Grignard-Lösung: 3 g (123 mg-Atom) Mg und 12 ml Isopropylbromid in 100 ml Äther. Nach 6-stündiger UV-Bestrahlung wird mit 100 ml CH_3OH methanolysiert und mit Luftsauerstoff oxydiert. Die kationische Lösung wird eingengt, an 0.5 g Aktivkohle gereinigt und mit 0.5 g NH_4PF_6 gefällt. Der Niederschlag wird mehrmals mit H_2O gewaschen, aus Aceton und Äther umgefällt und 12 Stunden lang im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 3 g $(\text{C}_8\text{H}_{11})_2\text{CoPF}_6$ entsprechend 21%, bezogen auf CoCl_2 . (Gef.: C, 46.49; H, 5.68. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{CoF}_6\text{P}$ ber.: C, 45.95; H, 5.30%.)

(5). $(\text{C}_8\text{H}_{11})_2\text{RhPF}_6$

Es wird eine analoge Versuchsvorschrift angewandt. Eingesetzt werden: 1.5 g (7.25 mMol) RhCl_3 , 4 g (38.5 mMol) 6,6'-Dimethylfulven in 150 ml Äther. Grignard-Lösung: 1.5 g (61.5 mg-Atom) Mg und 6 ml iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in 100 ml Äther. Nach Solvolyse mit 100 ml CH_3OH und Oxydation mit Luft wird das Kation mit H_2O aus den H_2O -unlöslichen Rückständen herausgewaschen, eingengt, an 0.2 g Aktivkohle gereinigt und mit 0.2 g NH_4PF_6 gefällt. Der Niederschlag wird mit H_2O gewaschen, aus Aceton und Äther umkristallisiert und 10 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 0.36 g $(\text{C}_8\text{H}_{11})_2\text{RhPF}_6$ entsprechend 10.2%, bezogen auf RhCl_3 . (Gef.: C, 40.86; H, 4.74. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{PRh}$ ber.: C, 41.58; H, 4.79%.)

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen/Rhein für die Förderung dieser Untersuchungen. Herr Dr. C. G. KREITER war uns bei der Diskussion der NMR-Spektren behilflich.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus 6,6'-Diphenylfulven, Metallhalogeniden (CoCl_2 , RhCl_3 , IrCl_3) und Isopropyl-Grignard wurden nach Hydrolyse und Luftoxydation diamagnetische Bis-(6,6'-diphenylfulven)-Metall- π -Komplex-Kationen der allgemeinen Formel $[(\text{C}_{18}\text{H}_{14})_2\text{M}]^+$ ($\text{M} = \text{Co}^I, \text{Rh}^I, \text{Ir}^I$) erhalten. NMR- und IR-Spektren weisen auf eine drei- bzw. zweifache Koordinationsbindung der beiden Fulvensysteme im Verhältnis 1 : 1 hin. Demgegenüber ergab 6,6'-Dimethylfulven und Isopropyl-Grignard mit CoCl_2 und RhCl_3 unter Wasserstoffaddition Bis(isopropylcyclopentadienyl)-Metall-Kationen des Typs $[(\text{C}_8\text{H}_{11})_2\text{M}]^+$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{III}}, \text{Rh}^{\text{III}}$).

SUMMARY

Bis(6,6'-diphenylfulvene)metal cations can be isolated from the reaction between 6,6'-diphenylfulvene, metal halides (CoCl_2 , RhCl_3 , IrCl_3) and isopropyl Grignard after hydrolysis and oxydation with air. The cations may be precipitated with NH_4PF_6 . However, 6,6'-dimethylfulvene and metal halides react with isopropyl Grignard with the addition of hydrogen to form ring-substituted π -cyclopentadienyl-metal cations.

LITERATUR

- 1 J. THIELE, *Ber.*, 33 (1900) 666.
- 2 J. H. DAY UND CH. OESTREICH, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 214.
- 3 G. W. WHELAND UND D. E. MANN, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 264.
- 4 J. M. VEZOSSI, S. BUFFAGNI UND G. PEYRONEL, *Gazz. Chim. Ital.*, 93 (1963) 1462.
- 5 E. WEISS UND W. HÜBEL, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 298.
- 6 E. WEISS UND W. HÜBEL, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1186.
- 7 J. ALTMAN UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1964) 5654.
- 8 E. O. FISCHER UND B. J. WEIMANN, *Z. Naturforsch.*, 21b (1966) 84.

J. Organometal. Chem., 8 (1967) 535-541