

ÜBER AROMATENKOMPLEXE VON METALLEN XCIV* ÜBER KONKURRIERENDE FRIEDEL-CRAFTS-ACETYLIERUN- GEN AN π -CYCLOPENTADIENYL-METALL-KOMPLEXEN

ERNST OTTO FISCHER, MARTIN VON FOERSTER, CORNELIUS G. KREITER UND KARL
E. SCHWARZHANS

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen, den 6. April 1966)

EINLEITUNG

Ferrocen und seine Homologen Ruthenocen und Osmocen, sowie eine Anzahl anderer π -Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe lassen sich nach Friedel-Crafts acetylieren (Für einen Übersichtsartikel siehe Ref. 2). Die Acetylierung von Gemischen dieser Komplexe, sowie von Gemischen aus Komplexen und organischen Aromaten mit nachfolgender Analyse der Reaktionsprodukte erlaubt daher die Aufstellung einer Reaktivitätsreihe. Die so gewonnenen Reaktivitäten gelten streng allerdings nur für die Bedingungen der Konkurrenzacetylierung.

Vor allem Ferrocen wurde deshalb schon frühzeitig des öfteren konkurrierenden Acetylierungen unterworfen. Dabei erwies es sich als deutlich reaktiver als z.B. Anisol³, Pentamethylbenzol, Mesitylen und Benzol⁴, als etwa gleich reaktiv wie Phenol³ und weniger reaktionsfreudig als das Thiophen-System⁵. Ferrocen, Ruthenocen und Osmocen zeigen bei elektrophiler Substitution eine in der angegebenen Reihenfolge abnehmende Reaktivität^{6,7,8}. Die Solvolyse von Methylmetallocenyl-carbinyl-acetaten in wässrigem Aceton ergab die höchste Reaktionsgeschwindigkeit für die Osmiumverbindung, die kleinste für die Eisenverbindung. Zur Erklärung wird eine Stabilisierung der als Zwischenstufen gebildeten Carboniumionen durch das Zentralmetall angenommen⁹. Die in letzter Zeit untersuchte säurekatalysierte Spaltung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung in den Trimethylsilyl-Verbindungen des Ferrocens, Ruthenocens und Osmocens erwies sich als besonders leicht erfolgend bei der Rutheniumverbindung, gefolgt von der Osmium- und Eisenverbindung¹⁰. Die Reaktion ist wie die Friedel-Crafts-Acylierung als elektrophile Substitution zu klassifizieren¹¹. Eingehendere Konkurrenzacylierungen von Cyclopentadienylmangan-tricarbonyl und Benzol, Cyclopentadienylmangan-tricarbonyl und Methylcyclopentadienylmangan-tricarbonyl sowie Methylcyclopentadienylmangan-tricarbonyl und Anisol ergaben folgende Reaktivitätsabstufung: Anisol > Methylcyclopentadienylmangan-tricarbonyl > Cyclopentadienylmangan-tricarbonyl > Benzol¹². Die Analyse des jeweiligen Gemisches erfolgte dabei nach Trennung der Reaktionsprodukte.

* XCIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

¹H-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Wir fanden nun, daß sich die destillative oder säulenchromatographische Auftrennung des Produktengemisches, wie es bei der konkurrierenden Acylierung anfällt, sehr elegant vermeiden läßt, wenn man mit Hilfe der PMR-Spektroskopie unmittelbar die Zusammensetzung des Gemisches bestimmt. Die Fünfringprotonen von Di-cyclopentadienyl-Komplexen sind meist verschieden abgeschirmt¹³.

Für unsere Untersuchungen wurden zunächst für eine Anzahl von Komplexen

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER PROTONEN VON FÜNFRING—METALL- π -KOMPLEXEN IN τ -WERTEN

Die nachherwähnten Verbindungen wurden nach dem angegebenen Verfahren synthetisiert und analytisch gesichert.

Verbindung	Unsubst. 5-Ring	Int.	Subst. 5-Ring				Acetyl- Gruppe	Int.
			α -Sig.	Int.	β -Sig.	Int.		
(C ₅ H ₅) ₂ Fe	5.82	10						
CH ₃ COC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₅ ¹⁴	5.75	5	5.10	2	5.38	2	7.57	3
(CH ₃ COC ₅ H ₄) ₂ Fe ¹⁴			5.23	4	5.52	4	7.63	6
(C ₅ H ₅) ₂ Ru	5.42	10						
CH ₃ COC ₅ H ₄ RuC ₅ H ₅ ⁶	5.36	5	4.87	2	5.39	2	7.70	3
(CH ₃ COC ₅ H ₄) ₂ Ru ⁶			4.82	4	5.10	4	7.73	6
(C ₅ H ₅) ₂ Os	5.26	10						
CH ₃ COC ₅ H ₄ OsC ₅ H ₅ ^{6,15}	5.15	5	4.72	2	5.00	2	7.77	3
C ₅ H ₅ Mn(CO) ₃	5.25	5						
CH ₃ COC ₅ H ₄ Mn(CO) ₃ ^{16,17,12}			4.57	2	5.15	2	7.69	3
C ₅ H ₅ Re(CO) ₃	4.63	5						
CH ₃ COC ₅ H ₄ Re(CO) ₃ ^{18,19}			4.01	2	4.57	2	7.68	3
C ₅ H ₅ V(CO) ₄	4.92	5						
CH ₃ COC ₅ H ₄ V(CO) ₄ ^{20,21,22}			4.43	2	4.83	2	7.70	3
C ₅ H ₅ Cr(CO) ₂ NO	4.92	5						
CH ₃ COC ₅ H ₄ Cr(CO) ₂ NO ²³			4.30	2	4.85	2	7.73	3

die τ -Werte der π -gebundenen Fünfringe bestimmt; als Bezugssignal wurde Chloroform bei τ 2.73 benutzt (Tabelle 1). Im Monoacetylferrocen erscheint das Protonensignal des unsubstituierten Ringes gegenüber dem des freien Ferrocens nach niederen Feldern verschoben^{24,25}. Die Signale der Protonen des acetylierten Ringes erscheinen als typisches A₂B₂-System, wobei plausibel angenommen wird, daß die α -Ringprotonen schwächer abgeschirmt sind als die β -Protonen^{26,27}. Die verschiedene Abschirmung der Protonen der untersuchten Verbindungen erlaubt dann in den meisten Fällen bereits eine eindeutige Analyse von π -Cyclopentadienyl-Komplexgemischen.

Enthält ein Gemisch beispielsweise Ferrocen, Ruthenocen, Monoacetylferrocen und Monoacetylruthenocen, so zeigt das PMR-Spektrum bei τ = 5.82, 5.76, 5.42 und 5.36 vier scharfe Singletts, die den Fünfringprotonen des Ferrocens, denen des unsubstituierten Fünfringes des Monoacetylferrocens, denen des Ruthenocens und denen des unsubstituierten Fünfringes des Monoacetylruthenocens zuzuordnen sind. Die typischen A₂B₂-Signale der Protonen der monoacetylierten Ringe erscheinen als Triplets bei τ = 5.10, 5.38 und 4.87, 5.39. Die ersten beiden stam-

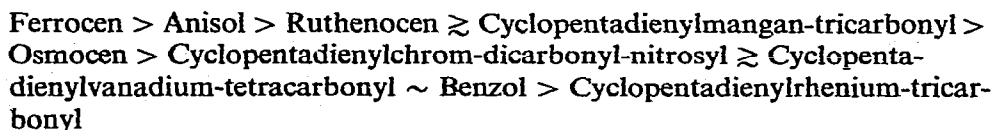
men vom Monoacetylferrocen, die letzten zwei vom Monoacetyl ruthenocen. Schließlich beobachtet man bei $\tau=7.57$ und 7.70 die scharfen Methylprotonensignale des Monoacetylferrocens und des Monoacetyl ruthenocens. Im gewählten Beispiel liegen drei Signale (das Singlett bei $\tau=5.36$ und die Triplets bei 5.38 und 5.39) so eng beisammen, daß eine getrennte Intensitätsbestimmung unmöglich ist. Bei allen übrigen Signalen kann die relative Intensität gemessen werden. Eine Auswertung der Intensitäten liefert dann unmittelbar die prozentuale Zusammensetzung des Gemisches. Zur Festlegung der Reaktivität genügt die Bestimmung des Verhältnisses der acetylierten Produkte der verschiedenen Ausgangsstoffe. Die durchgeführten Konkurrenzacetylierungen wurden meistens an Hand der Methylprotonensignale der Acetylgruppen ausgewertet (Tabelle 2).

ERGEBNISSE

Die Reaktivität von Ferrocen, Ruthenocen, Osmocen, Cyclopentadienylmangan-tricarbonyl, Cyclopentadienylrhenium-tricarbonyl, Cyclopentadienylvanadium-tetracarbonyl, Cyclopentadienylchrom-dicarbonylnitrosyl, Benzol und Anisol wurde in echten Konkurrenzacetylierungen quantitativ untersucht. Die relative Reaktionsbereitschaft der einzelnen Komplexe und der Aromaten bei der Friedel-Crafts-Acetylierung konnte eindeutig festgelegt werden. Die Genauigkeit der Intensitätsbestimmung der einzelnen Signale ist $\pm 5\%$, ein Fehler, mit welchem unsere Messungen behaftet bleiben. Die Größe des Fehlers, der von der unterschiedlichen Empfindlichkeit der Ausgangsmaterialien und der acetylierten Verbindungen gegenüber AlCl_3 abhängt, läßt sich nicht genau angeben. Jedoch dürfte er das Ergebnis unserer Untersuchung nicht wesentlich beeinflussen. Abweichend von früheren Untersuchungen³ fanden wir, daß unter den von uns gewählten Bedingungen ein Überschuß an AlCl_3 in einem äquimolaren Gemisch von Ferrocen und Acetylchlorid in Chloroform nicht hauptsächlich 1,1'-Diacetylferrocen liefert, sondern Monoacetylferrocen. Bei der Erstdarstellung¹⁸ von Acetylcyclopentadienylrhenium-tricarbonyl wurde das Reaktionsgemisch mit Methanol solvolysiert, bei der Hydrolyse war die Ausbeute gering. Spätere Untersuchungen¹⁹ ergaben bei einfacher Hydrolyse gute Ausbeuten. Bei der Auswertung der Konkurrenzreaktionen von Cyclopentadienylrhenium-tricarbonyl mit anderen Verbindungen kann deshalb die Hydrolyseempfindlichkeit des Acetylderivats vernachlässigt werden.

Konkurrenzacetylierungen von Anisol, Ferrocen und Ruthenocen mit Benzol ergeben kein Acetophenon.

Aus den Konkurrenzreaktionen ergibt sich folgende Skala mit abnehmender Reaktivität gegenüber der Friedel-Crafts-Acetylierung:



EXPERIMENTELLER TEIL

Jeweils zwei, bei einem Versuch drei, zu acetylierende Verbindungen wurden mit Acetylchlorid in äquimolarer Menge und einem zwei- bis dreifachen Überschuß

TABELLE 2
 KONKURRENZACETYLIERUNGEN

Reaktionspartner	(mMol)	Zeit (h)	Temp. (°C)	CHCl ₃ -Menge	Acetylierungsverhältnis
1) (C ₅ H ₅) ₂ Fe (C ₅ H ₅) ₂ Ru	0.51 0.51	4	61.3	20 ml	ausschließlich Bildung von Acetylferrocen
2) (C ₅ H ₅) ₂ Ru (C ₅ H ₅) ₂ Os	0.39 0.39	20	61	20 ml	ausschließlich Bildung von Acetylruthenocen
3) (C ₅ H ₅) ₂ Fe (C ₅ H ₅) ₂ Ru (C ₅ H ₅) ₂ Os	0.43 0.43 0.43	18	61	6 ml	Acetylferrocen : Acetylruthenocen : Acetylosmocen = 8 : 1 : 0
4) C ₅ H ₅ Mn(CO) ₃ (C ₅ H ₅) ₂ Fe	1.44 1.44	18	20	10 ml	Acetylferrocen : Acetylcyclopentadienylmangan-tricarbonyl = 2 : 1
5) C ₅ H ₅ Mn(CO) ₃ (C ₅ H ₅) ₂ Ru	1.18 1.18	4	20	10 ml	Acetylruthenocen : Acetylcyclopentadienylmangan-tricarbonyl = 1 : 1
6) C ₅ H ₅ Mn(CO) ₃ (C ₅ H ₅) ₂ Os	0.5 0.5	23	20	5 ml	Acetylcyclopentadienylmangan-tricarbonyl : Acetylosmocen = 4 : 1
7) C ₅ H ₅ Mn(CO) ₃ C ₅ H ₅ V(CO) ₄	1.0 1.0	4	20	5 ml	Cyclopentadienylmangan-tricarbonyl deutlich reaktiver; Zahlenverhältnis wegen Überlagerung der Signale nicht festlegbar.
8) C ₅ H ₅ Mn(CO) ₃ C ₅ H ₅ Cr(CO) ₂ NO	0.5 0.5	4	20	5 ml	Acetylcyclopentadienylmangan-tricarbonyl : Acetylcyclopentadienylchrom-dicarbonylnitrosyl = 3 : 1
9) C ₅ H ₅ Mn(CO) ₃ C ₆ H ₅ OCH ₃	2 2	4	20	5 ml	<i>p</i> -Methoxy-acetophenon : Acetylcyclopentadienylmangan-tricarbonyl = 3 : 1
10) C ₅ H ₅ Mn(CO) ₃ C ₆ H ₆	1 1	4	20	5 ml	ausschließlich Bildung von Acetylcyclopentadienylmangan-tricarbonyl
11) C ₅ H ₅ Re(CO) ₃ (C ₅ H ₅) ₂ Fe	0.5 0.5	6	20	5 ml	ausschließlich Acetylierung von Ferrocen
12) C ₅ H ₅ Re(CO) ₃ (C ₅ H ₅) ₂ Ru	1.02 1.02	4	20	5 ml	ausschließlich Acetylierung von Ruthenocen
13) C ₅ H ₅ Fe(CO) ₃ (C ₅ H ₅) ₂ Os	1 1	18	20	5 ml	Acetylosmocen : Acetylcyclopentadienylrhenium-tricarbonyl = 2 : 1
14) C ₅ H ₅ Re(CO) ₃ C ₅ H ₅ Cr(CO) ₂ NO	0.5 0.5	4	20	5 ml	Cyclopentadienylchrom-dicarbonylnitrosyl wird bevorzugt, Cyclopentadienylrhenium-tricarbonyl nur spurenweise acetyliert
15) C ₅ H ₅ Re(CO) ₃ C ₆ H ₅ OCH ₃	0.5 0.5	4	20	5 ml	nur Anisol wird acetyliert

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Reaktionspartner	(mMol)	Zeit (h)	Temp. (°C)	CHCl ₃ - Menge	Acetylierungsverhältnis
16) C ₅ H ₅ Re(CO) ₃ C ₆ H ₆	0.5 0.5	6	20	5 ml	Acetophenon : Acetylcyclopentadienyl- rhenium-tricarbonyl = 2 : 1
17) C ₅ H ₅ V(CO) ₄ (C ₅ H ₅) ₂ Fe	1 1	4	20	5 ml	ausschließlich Acetylierung von Ferrocen
18) C ₅ H ₅ V(CO) ₄ (C ₅ H ₅) ₂ Ru	1 1	4	20	5 ml	Acetyl ruthenocen : Acetylcyclo- pentadienylvanadium-tetracarbonyl = 4 : 1
19) C ₅ H ₅ V(CO) ₄ (C ₅ H ₅) ₂ Os	1 1	21	20	10 ml	Acetylosmocen : Acetylcyclopenta- dienylvanadium-tetracarbonyl = 7 : 4
20) C ₅ H ₅ V(CO) ₄ C ₆ H ₅ OCH ₃	1 1	3	20	10 ml	ausschließlich Acetylierung von Anisol
21) C ₅ H ₅ V(CO) ₄ C ₆ H ₆	1 1	4	20	5 ml	Acetylvanadium-tetracarbonyl : Acetophenon = 1 : 1
22) C ₅ H ₅ V(CO) ₄ C ₅ H ₅ Cr(CO) ₂ NO	0.5 0.5	4	20	5 ml	Cyclopentadienylchrom-dicarbonyl- nitrosyl etwas reaktiver als Cyclo- pentadienylvanadium-tetracarbonyl; Zahlenverhältnis wegen Überlagerung der Signale nicht festlegbar
23) C ₅ H ₅ Cr(CO) ₂ NO (C ₅ H ₅) ₂ Fe	1 1	6	20	5 ml	Ferrocen ist elfmal reaktiver als Cyclopentadienylchrom-dicarbonyl- nitrosyl
24) C ₅ H ₅ Cr(CO) ₂ NO (C ₅ H ₅) ₂ Ru	0.5 0.5	3	20	5 ml	Acetyl ruthenocen : Acetylcyclo- pentadienylchrom-dicarbonyl-nitrosyl = 2 : 1
25) C ₅ H ₅ Cr(CO) ₂ NO (C ₅ H ₅) ₂ Os	0.5 0.5	3	20	5 ml	das Zahlenverhältnis ist wegen Über- lagerung der Signale nicht festlegbar; Osmocen reagiert schneller.
26) C ₅ H ₅ Cr(CO) ₂ NO C ₆ H ₆	0.5 0.5	4	20	5 ml	Acetophenon : Acetylcyclopentadienyl- chrom-dicarbonyl-nitrosyl = 1 : 1
27) C ₅ H ₅ Cr(CO) ₂ NO C ₆ H ₅ OCH ₃	0.5 0.5	4	20	5 ml	nur Anisol wird acetyliert.
28) (C ₅ H ₅) ₂ Fe C ₆ H ₅ OCH ₃	1 1	4	20	10 ml	Acetylferrocen : <i>p</i> -Methoxyaceto- phenon = 3 : 1
29) (C ₅ H ₅) ₂ Ru C ₆ H ₅ OCH ₃	1 1	4	20	10 ml	<i>p</i> -Methoxyacetophenon : Acetyl- ruthenocen = 4 : 1
30) (C ₅ H ₅) ₂ Os C ₆ H ₅ OCH ₃	1 1	7	20	10 ml	nur Anisol wird acetyliert
31) (C ₅ H ₅) ₂ Os C ₆ H ₆	1 1	4	20	10 ml	Acetylosmocen : Acetophenon = 8 : 1

an AlCl_3 in alkoholfreiem, absolut trockenem Chloroform unter N_2 -Schutzgasatmosphäre bei den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit Eiswasser versetzt, von der Chloroformphase wurde das PMR-Spektrum aufgenommen. Alle Reaktionen waren mit geringfügiger Zersetzung sowohl der Ausgangsmaterialien als auch der Endprodukte verbunden, da das AlCl_3 neben der katalytischen auch eine zersetzende Wirkung hat²⁸⁻³².

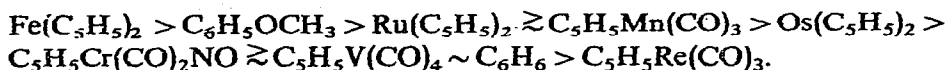
Die PMR-Spektren wurden mit einem VARIAN A 60 aufgenommen; Meßtemperatur 32° .

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft/Bad Godesberg sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG/Ludwigshafen-Rhein für wertvolle Sachbeihilfen zur Durchführung dieser Untersuchungen.

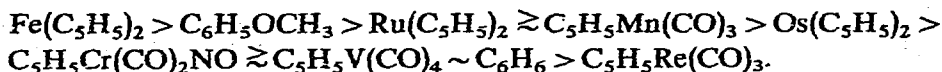
ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Intensitäten der PMR-Signale konnten die relativen Konzentrationen einer Reihe von Cyclopentadienyl-Metall-Komplexen und ihrer Acetylverbindungen bestimmt werden. Aus Konkurrenzacetylierungen ergab sich folgende Skala mit abnehmender Reaktivität gegenüber der Friedel-Crafts-Acetylierung:



SUMMARY

The relative concentrations of a series of cyclopentadienyl metal complexes and their acetyl derivatives have been determined from the intensities of the NMR signals. From competitive acetylation studies the following order of decreasing reactivity towards Friedel-Crafts acetylation has been established:



LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND S. BREITSCHAFT, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 2 K. PLESSKE, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 301, 347.
- 3 G. D. BROADHEAD, J. M. OSGERBY UND P. L. PAUSON, *J. Chem. Soc.*, (1958) 650.
- 4 M. ROSENBLUM, J. O. SANTER UND W. G. HOWELLS, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1450.
- 5 K. SCHLÖGL UND M. PELOUSEK, *Ann. Chem.*, 651 (1962) 1.
- 6 M. D. RAUSCH, E. O. FISCHER UND H. GRUBERT, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 76.
- 7 M. D. RAUSCH, E. O. FISCHER UND H. GRUBERT, *Chem. Ind. (London)*, (1958) 756.
- 8 E. A. HILL UND J. H. RICHARDS, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3840.
- 9 J. H. RICHARDS UND E. A. HILL, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3484.

- 10 G. MARR UND D. E. WEBSTER, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 99.
- 11 C. EABORN, *J. Chem. Soc.*, (1953) 3148.
- 12 J. KOZIKOWSKI, R. E. MAGINN UND M. S. KLOVE, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2995.
- 13 W. STROHMEIER UND R. M. LEMMON, *Z. Naturforsch.*, 14a (1959) 109.
- 14 M. ROSENBLUM UND R. B. WOODWARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5443.
- 15 R. RIEMSCHEIDER, *Monatsh. Chem.*, 90 (1959) 658.
- 16 E. O. FISCHER UND K. PLESSKE, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2719.
- 17 F. A. COTTON UND J. R. LETO, *Chem. Ind. (London)*, (1958) 1368.
- 18 E. O. FISCHER UND W. FELLMANN, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 191.
- 19 A. N. NESMEYANOV, K. N. ANISOMOV, N. E. KOLOBOVA UND L. I. BARYSHNIKOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 154 (1964) 646.
- 20 E. O. FISCHER UND K. PLESSKE, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1006.
- 21 R. RIEMSCHEIDER, O. GOEHRING UND M. KRÜGER, *Monatsh. Chem.*, 91 (1960) 307.
- 22 F. CALDERAZZO, G. REBAUDO UND R. ERCOLI, *Chim. Ind. (Mailand)*, 42 (1960) 52.
- 23 E. O. FISCHER UND K. PLESSKE, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 93.
- 24 G. FRAENKEL, R. E. CARTER, A. MCLACHLAN UND J. H. RICHARDS, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5846.
- 25 M. D. RAUSCH UND V. MARK, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 3225.
- 26 Y. NAGAI, J. HOOZ UND R. A. BENKESER, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37 (1964) 53.
- 27 M. I. LEVENBERG UND J. H. RICHARDS, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2634.
- 28 S. I. GOLDBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3022.
- 29 S. G. COTTIS UND H. ROSENBERG, *Chem. Ind. (London)*, (1963) 860.
- 30 A. N. NESMEYANOV, N. S. KOCHETKOVA, P. V. PETROVSKII UND E. I. FEDIN, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 152 (1963) 875.
- 31 S. G. COTTIS UND H. ROSENBERG, *J. Polymer Sci., B*, 2 (1964) 295.
- 32 R. L. SCHAAF UND C. T. LENK, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 3238.

J. Organometal. Chem., 7 (1967) 113-119