

Preliminary communication

KOMPLEXCHEMIE REAKTIVER ORGANISCHER VERBINDUNGEN

XVIII*. HALOGENCYCLOPENTADIENYL—EISEN-KOMPLEXE VOM TYP $(\eta\text{-C}_5\text{H}_{5-n}\text{X}_n)\text{Fe}(\text{CO})_2(\sigma\text{-C}_3\text{F}_7)$.

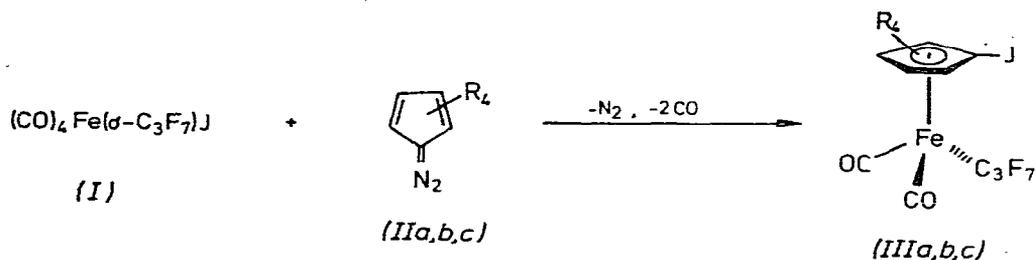
WOLFGANG A. HERRMANN* und MICHAEL HUBER

Chemisches Institut der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, D-8400 Regensburg 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 1. Juni 1977)

Die erfolgreiche Synthese verschiedener Halogencymantrene, $(\eta\text{-C}_5\text{H}_{5-n}\text{X}_n)\text{-Mn}(\text{CO})_3$ ($n = 1, 3, 5$; $X = \text{Cl, Br, J}$), aus leicht zugänglichen Diazoverbindungen [1,2] veranlasste uns zur Ausdehnung dieses mechanistisch interessanten und präparativ leistungsfähigen Synthesprinzips auf Verbindungsklassen, die durch die herkömmlichen Methoden der direkten Substitution π -gebundener Cyclopentadienyl-Liganden nicht zugänglich sind.

Tetracarbonyl (σ -perfluoro-*n*-propyl)jodeisen (I) bildet mit Diazocyclopentadien (IIa), 1, 2, 3, 4-Tetrachlor-diazocyclopentadien (IIb) bzw. 1, 2, 3, 4-Tetrabrom-diazocyclopentadien (IIc) in siedendem Benzol die η -Halogen-cyclopentadienyl-Derivate IIIa, IIIb bzw. IIIc; die Ausbeuten liegen zwischen 76 und 95%. Die Jodcyclopentadienyl-Verbindung IIIa ist ein schwach luftempfindliches braungelbes, im Kugelrohr unzersetzt destillierbares Öl; die Tetrachlorjod- und Tetrabromjodcyclopentadienyl-Komplexe IIIb bzw. IIIc sind gelbe, kristalline, vollkommen luftstabile Substanzen. Zusammensetzung und Konstitution der neuen Verbindungen folgen aus den Elementaranalysen,



| | | | |
|---|---|----|----|
| | a | b | c |
| R | H | Cl | Br |

*XVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE I
ANALYTISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER EISEN-KOMPLEXE IIIa, IIIb UND IIIc ^{a,c}

| Formel | Molmasse (Gef. (ber.)) | Analytische Daten (Gef. (ber.)) (%) | | | | | | IR-Daten ^b $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) |
|---|---------------------------|-------------------------------------|----------------|----------------|------------------|------------------|----------------------------------|--|
| | | C | H | N | F | Fe | R | |
| IIIa $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{F}_7\text{Fe}_2\text{O}_2$ (R = H) | 482 (471,9) | 25,78 (25,45) | 1,51 (0,85) | 0,00 (0,00) | 28,09 (28,18) | 26,95 (26,89) | 2048, 2003 | |
| IIIb $\text{C}_{10}\text{Cl}_4\text{F}_7\text{Fe}_2\text{O}_2$ (R = Cl) | 618 (609,7) | 19,67 (19,70) | 0,24 (0,00) | 0,00 (0,00) | 22,01 (21,81) | 8,69 (9,16) | 2062, 2023 (23,41 (23,26)) | |
| IIIc $\text{C}_{10}\text{Br}_4\text{F}_7\text{Fe}_2\text{O}_2$ (R = Br) | 785 (787,5) | 15,38 (15,25) | 0,21 (0,00) | 0,00 (0,00) | 17,06 (16,89) | 6,71 (7,09) | 2058, 2020 (40,62 (40,59)) | |

^aMolekülmassen osmometrisch in Chloroform; die Elementaranalysen wurden bei A. Bernhardt, Elbach/Engelskirchen, und im Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Regensburg durchgeführt. ^bIn CCl_4 ; beide Banden sehr intensiv und gleich stark; Halbwertsbreiten ca. 5–10 cm^{-1} ; Beckmann IR-Spektrometer 4240. ^c¹H-NMR-Spektrum von IIIa (CDCl_3 ; Int.-TMS): C_6H_4 : $\tau(\text{H}_\alpha)$ 4,82 ppm; $\tau(\text{H}_\beta)$ 5,07 ppm (Kopplungskonstanten im 60-MHz-Spektrum kleiner als Peakbreite).

den osmometrischen Molekülmassebestimmungen, den IR-, $^1\text{H-NMR}$ - bzw. $^{13}\text{C-NMR}$ sowie aus den Massenspektren. Letztere weisen neben dem Molekülpeak und den $[\text{M} - n \text{CO}]^+$ -Signalen ($n = 1, 2$) zahlreiche Peaks für $\text{J}-\text{C}_5\text{X}_m-\text{Fe}$ wie auch $\text{J}-\text{C}_5\text{X}_m$ -Fragmente auf ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}; m = 1, 2 \dots 4$), jedoch keine $\text{C}_3\text{F}_7-\text{C}_5\text{X}_m-\text{Fe}$ - bzw. $\text{C}_3\text{F}_7-\text{C}_5\text{X}_m$ -Ionen. Dies beweist, dass ausschliesslich der Halogen-Ligand, nicht aber die Perfluoropropyl-Gruppe auf den Cyclopentadienyl-Baustein übertragen worden ist.

Arbeitsvorschriften

Tetracarbonyl(σ -perfluoropropyl)iodoeisen, $(\text{CO})_4\text{Fe}(\sigma-\text{C}_3\text{F}_7)\text{J}$, wurde nach King [3] dargestellt und durch wiederholte Hochvakuum-Sublimation bei 40°C gereinigt (Schmp. $68-69^\circ\text{C}$; Lit. [3]: $69-70^\circ\text{C}$). Diazocyclopentadien wurde nach Regitz [4] bereitet und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Akt. II-III)/Benzol gereinigt (l 40 cm, ϕ 2.5 cm bei ca. 2 g Rohprodukt; Säulentemperatur $+10-15^\circ\text{C}$). Dieses Reinigungsverfahren umgeht eine Vakuumdestillation des insbesondere im Dampfzustand explosionsgefährlichen Diazocyclopentadiens. 1, 2, 3, 4-Tetrachlor-diazocyclopentadien wurde durch Oxidation seiner Hydrazon-Vorstufe mit gelbem HgO bereitet [5] und zweimal aus Methanol umkristallisiert. 1, 2, 3, 4-Tetrabrom-diazocyclopentadien wurde nach dem von Cram [6] entwickelten und von uns [1] modifizierten Verfahren bereitet. Die im folgenden beschriebenen Synthesen der Komplexe IIIa, IIIb und IIIc wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Verwendung absolutierter, N_2 -gesättigter Lösungsmittel durchgeführt.

1. *Dicarbonyl(η -jodcyclopentadienyl)(σ -perfluoropropyl)eisen (IIIa)*. 2.27 g (4.9 mMol) $(\text{CO})_4\text{Fe}(\sigma-\text{C}_3\text{F}_7)\text{J}$ werden in 100 ml Benzol gelöst und mit 600 mg (6.5 mMol) Diazocyclopentadien versetzt. Bereits bei der Zugabe der Diazoverbindung setzt eine schwache Gasentwicklung ein. Zur Beschleunigung der Reaktion wird die Lösung langsam zum Sieden gebracht und 2 h am schwachen Rückfluss gehalten. Beim Abziehen des Lösungsmittels sowie unumgesetzten Diazocyclopentadiens bleibt ein braunes Öl zurück, das man durch Kugelrohrdestillation bei $120-135^\circ\text{C}$ (Hochvakuum) reinigt. IIIa ist ein dunkelgelbes, schwach luftempfindliches Öl. Ausb. 1.76 g (76%). Die Ausbeute wird durch Vergrösserung des Ansatzes auf die fünffache Menge nicht beeinträchtigt (Lösungsmittelvolumen 250 ml, Reaktionszeit 2.5 h).

2. *Dicarbonyl(η -tetrachlorjodcyclopentadienyl)(σ -perfluoropropyl)eisen (IIIb)*. 1.16 g (2.5 mMol) $(\text{CO})_4\text{Fe}(\sigma-\text{C}_3\text{F}_7)\text{J}$ und 575 mg (2.5 mMol) Tetrachlor-diazocyclopentadien werden in 100 ml Benzol 2 h unter Rückfluss gekocht. (Gasentwicklung ab ca. 45°C beim Aufwärmen der Reaktionslösung). Das durch Abdampfen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum anfallende gelbbraune Öl wird durch mehrfaches Verreiben mit je 5 ml n-Pentan und Trocknen im N_2 -Strom kristallin und kann dann bei $50-53^\circ\text{C}$ im Hochvakuum sublimiert werden. Orange gelbes Sublimat. Ausb. 1.45 g (95%). Schmp. 61°C (keine Zersetzung).

3. *Dicarbonyl(η -tetrabromjodcyclopentadienyl)(σ -perfluoropropyl)eisen (IIIc)*. 2.32 g (5 mMol) $(\text{CO})_4\text{Fe}(\sigma-\text{C}_3\text{F}_7)\text{J}$ und 2.04 g (5 mMol) Tetrabrom-diazocyclopentadien werden in 100 ml Benzol 2 h unter schwachem Rückfluss

gekocht. Die tiefbraune Reaktionslösung wird nach Filtration (Abtrennung unlöslicher schwarzer Zersetzungsprodukte) im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Umkristallisation des gelbbraunen, meist mikrokristallinen, seltener pulverigen Rückstands aus n-Pentan ($-35/-78^{\circ}\text{C}$) ergibt 3.47 g (88%) orangegelbes IIIc, das bei $95-100^{\circ}\text{C}$ unter starken Verlusten im Hochvakuum sublimiert werden kann.

Die analytische und spektroskopische Daten der Verbindungen IIIa, IIIb und IIIc sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann und M. Huber, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 2 K.J. Reimer und A. Shaver, *J. Organometal. Chem.*, 93 (1975) 239; *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2707.
- 3 R.E. King, S.L. Stafford, P.M. Treichel und F.G.A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3604.
- 4 M. Regitz und A. Liedhegener, *Tetrahedron*, 23 (1967) 2701; vgl. T. Weil und M. Cais, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2472.
- 5 F. Klages und K. Bott, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 735.
- 6 D.J. Cram und R.D. Partos, *J. Org. Chem.*, 85 (1963) 1276.