

EINE EFFIZIENTE METHODE ZUR DARSTELLUNG NEUER KOMPLEXE DES KATIONS [(DICARBONYL)(LIGAND)(η^5 -CYCLOPENTADIENYL)-EISEN]⁺ *

ECKHART K.G. SCHMIDT* und CHRISTIAN H. THIEL

Organische Chemie I, Ruhr-Universität, Postfach 10 21 48, D 4630 Bochum 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 9. Oktober 1980)

Summary

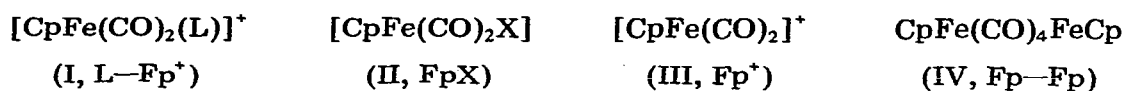
A simple new method is described for the generation of the (dicarbonyl)-(η^5 -cyclopentadienyl)iron cation (Fp^+). This coordinatively unsaturated species forms complexes of the type $[\text{L}-\text{Fp}]^+$ with various neutral ligands L (L = olefins, dienes, ketones, aldehydes, esters, nitriles, nitro compounds, acetic acid, tetrahydrofuran, dimethylformamide, dimethylsulfoxide, and triphenylphosphine).

Zusammenfassung

Eine neue einfache Methode zur Darstellung des (Dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen-Kations (Fp^+) wird beschrieben. Diese koordinativ ungesättigte Spezies bildet mit einer Reihe neutraler Substratmoleküle L Komplexe des Typs $[\text{L}-\text{Fp}]^+$ (L = Olefine, Diene, Ketone, Aldehyde, Ester, Nitrile, Nitroverbindungen, Essigsäure, Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid und Triphenylphosphan).

Einleitung

Die Chemie kationischer und neutraler Komplexe des Typs I ($\text{L}-\text{Fp}^+$; $\text{Fp} = (\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$; L = CO, Amine, Phosphine, Olefine, u.a.) bzw. II (X = koordinierendes Anion) wird seit geraumer Zeit intensiv untersucht (vergl. die in [1] zitierte Lit.). In letzter Zeit war besonders das Verhalten der schon seit langem



* Diese Ergebnisse sind Teil der Dissertationsarbeit von C.H. Thiel, Bochum 1980.

bekannten Olefin-Fp⁺-Komplexe [2] Gegenstand eingehender mechanistischer und synthetischer Untersuchungen, da das durch den Fp⁺-Rest aktivierte Olefin bereitwillig mit Nucleophilen reagiert unter Knüpfung beispielsweise neuer C—C-Bindungen [3,4,5].

Wir hatten uns vorgenommen, festzustellen ob eine ähnliche Erhöhung der Reaktivität bei C=O-Funktionen in Aldehyden, Ketonen, Estern und Säuren durch Komplexierung mit Fp⁺ stattfindet. Da jedoch bis 1979 nur ein Komplex dieses Typs charakterisiert werden konnte [6], standen wir zunächst vor der Aufgabe, eine einfache Methode zur Darstellung solcher Komplexe zu entwickeln. *

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung der Komplexe

Es gibt eine Reihe von Verfahren, Komplexe mit der Struktur von I zu erhalten [3,4]. Die allgemeinste und älteste Methode besteht darin, aus II bzw. IV intermediär das koordinativ ungesättigte III zu erzeugen, das dann mit verschiedenen Liganden L zu reagieren vermag. Über die Bildung von III bei der oxidativen Spaltung von IV berichteten erstmals Piper, Cotton und Wilkinson [7]. Fischer und Fichtel postulierten das Auftreten von III bei der Umsetzung von II (X = Br) mit AlBr₃ [8]. Reger, Coleman und McElligott gelang es schliesslich, das Kation bei der Reaktion von II (X = I) mit AgBF₄ als einen in Methylenchlorid beständigen Solvat-Komplex spektroskopisch und chemisch nachzuweisen [9].

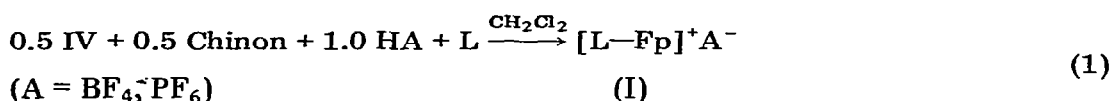
Die Synthesen von I direkt aus IV sind deshalb vorteilhaft, weil IV leicht in grösseren Mengen aus Eisenpentacarbonyl und dimerem Cyclopentadien zugänglich ist [10]. So wurde IV nach verschiedenen Methoden oxidativ (Chinon in Ether [7]; elektrochemisch [11]; O₂/H⁺ [7,12,13]; (C₆H₅)₃C⁺ BF₄⁻ [13]; Ag⁺ [6,13]; Fe^{III}, Ru^{III}, [CpFe(CO)₄]⁺ [14,15] zu III gespalten. Die freie Koordinationsstelle des 16e-Komplexes wird durch neutrale Basen und Olefine unter Bildung von I durch koordinierende Anionen zu II abgesättigt.

Unsere Versuche ergaben, dass die Mehrzahl der bisher angewendeten Darstellungsmethoden ausgehend von IV entweder nur geringe Ausbeuten an I liefern, sich als umständlich in der praktischen Durchführung erweisen oder kostspielige Reagenzien (Ag, Ru) erfordern. Letzteres gilt auch für die ansonsten sehr bequemen Methoden zur Synthese von I, die von II (X = I, Br) ausgehen und das intermediäre III durch Reaktion mit AgBF₄ bzw. AgPF₆ freisetzen [1,9].

Wir fanden nun, dass die Oxidation von IV mit Chinon in Methylenchlorid in Gegenwart eines Liganden (L = neutraler Heteroligand; Tab. 1) und HBF₄- bzw. HPF₆-Etherat zu guten Ausbeuten der Komplexe L—Fp⁺ führt, die als Salze der entsprechenden Anionen isoliert werden. Bei diesem Eintopfverfahren werden die Edukte bei Raumtemperatur unter Inertgas zur Reaktion gebracht und nach beendeter Oxidation die Komplexe I durch Zugabe von Diethylether kristallin

* Parallel zu unseren wurden in einem anderen Arbeitskreis Untersuchungen über Darstellung und Eigenschaften von C=O—Fp⁺-Komplexen durchgeführt [1].

ausgefällt (Gl. 1):



Hierbei hat die Verwendung von HPF₆ den Vorteil, dass die Salze meist besser kristallisieren als die Tetrafluorborate und daher bessere Ausbeuten liefern. Ebenso führt der Einsatz eines Überschusses an Ligand (≈ 4 -fache Menge) zu einer merklichen Erhöhung der Ausbeute. Eine weitere Reinigung der Komplexe kann durch erneutes Lösen in CH₂Cl₂ und Ausfällen mit Ether erfolgen. Die Komplexe der Essigsäure, des Tetrahydrofurans und des Acetons werden am bequemsten in diesen Solventien ohne Zusatz von Methylenchlorid hergestellt. Die in Tab. 1 angeführten Ausbeuten beziehen sich auf umkristallisierte Substanzen. Der für die Darstellung von Olefinkomplexen wertvolle Tetrahydrofuran-Komplex (67%) ist aber bereits in 86%iger Ausbeute beim ersten Ausfällen erhältlich und rein genug für weitere Syntheseschritte.

In all jenen Fällen, wo L ein Heteroligand der Art ist, wie in Tab. 1 angegeben, scheint uns die Chinon-Methode die billigste und einfachste Variante zur Synthese der Komplexe I zu sein. Für die in Tab. 2 aufgeführten, nach dieser Methode erhältlichen Olefinkomplexe gilt das nicht in gleichem Masse. Die Ausbeuten sind nicht sehr hoch, und man muss 2 Moläquivalente Chinon einsetzen, weil ein Teil mit dem entstehenden Hydrochinon als schwerlösliches Chinhydron ausfällt, das ähnliche Löslichkeitseigenschaften aufweist wie die Olefinkomplexe und nur durch wiederholte Kristallisation abgetrennt werden kann. Im polaren Reaktionsmedium CH₂Cl₂-Heteroligand fällt kein Chinhydron aus.

Da der nach unserer Methode besonders einfach zugängliche Komplex des Tetrahydrofurans unter sehr milden Bedingungen einen Ligandenaustausch mit Olefinen eingeht, also als Synthone für die Olefinkomplexe dienen kann, wird der Nachteil, diese Komplexe bei direkter Reaktion nur in mässigen Ausbeuten erhalten zu können, mehr als aufgewogen*.

Die Verbindungen sind intensiv gefärbt: gelb (L = Nitril, Dimethylsulfoxid), gelb-orange (Essigsäure, Olefin), orange (Nitromethan), rot (Ketone, Aldehyde, Butyrolacton) und tiefrot (Nitrobenzol). Da die Komplexe alle mehr oder weniger stark zum Ligandenaustausch neigen (Gl. 2), bieten die Farben oft eine einfache qualitative Methode zur Beurteilung des Reaktionsfortschritts*.



Struktur der Komplexe

Die Struktur der Komplexe als 1/1-Addukte von Ligand und Fp⁺ folgt aus den in Tab. 3 angeführten Analysendaten sowie aus den spektralen Eigenschaften. Im IR-Spektrum treten die für Dicarbonyl-Komplexe zu erwartenden zwei starken C≡O-Valenzschwingungen auf, im ¹H-NMR-Spektrum erkennt man jeweils ein dem freien Liganden zwar ähnliches jedoch deutlich unterschiedliches Absorptionsmuster. Die Massenspektren zeigen nebeneinander die Zerfallsreihen der Liganden, des bei der Zersetzung entstehenden Ferrocens

(Fortsetzung s. S. 378)

* Wir werden über die von uns durchgeführten Austauschreaktionen an anderer Stelle berichten.

TABELLE 1. [L-Fp]⁺ A⁻-KOMPLEXE DURCH OXIDATION VON IV MIT CHINON

L [Ref.]	A	Aus- beute (%) ^a	Zers.- punkt (°C)	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm ⁻¹) ^b	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm ⁻¹) ^b	¹ H-NMR-Resonanz Cp(5 H, s)
Acetonitril [19]	PF ₆	84.9	150	2077 2033	—	5.30
Acetonitril	BF ₄	65.6	111	2077 2033	—	5.30
Propionitril	PF ₆	75.1	109	2079 2036	—	5.57
Benzonitril [16]	PF ₆	76.7	128	2082 2037	—	5.38
Cyanessigsäuremethylester	PF ₆	62.9	64	2080 2038	1756 (1754) (C=N): 2300	5.35
Acrylnitril [17]	BF ₄	47.6	143	2079 2037	—	5.36
Malonsäuredinitril	BF ₄	36.4	123	2086 2040	—	5.36
Cyclopentanon	PF ₆	67.2	115	2070 2023	1677 (1737)	5.37
Cyclohexanon [1]	PF ₆	63.8	45	2072 2024	1641 (1707)	5.33
2-Methylcyclohexanon	PF ₆	23.7	97	2072 2025	1638 (1707)	5.33
Campher	PF ₆	30.4	138	2070 2024	1671 (1737)	5.45
Crotonaldehyd	PF ₆	75.0	100	2074 2028	1612 (1688)	5.32
Mesityloxid	PF ₆	58.6	103	2070 2024	1635 (1685)	5.37
Benzalacetone	PF ₆	41.7	129	2071 2025	— ^e	5.66
Benzaldehyd	PF ₆	46.7	117	2075 2030	1625 (1700)	5.38
Acetophenon	PF ₆	29.4	114	2073 2029	— ^e	5.73
Benzophenon	PF ₆	23.8	90	2078 2030	— ^e	5.61
Propiophenon	PF ₆	29.4	90	2072 2028	— ^e	5.62
Dibenzalacetone	PF ₆	38.0	92	2070 2023	— ^e	5.42
γ -Butyrolacton	PF ₆	55.9	97	2072 2027	1689 (1774)	5.26
Dimethylformamid [1]	PF ₆	73.2	77	2073 2021	1648 (1677)	5.47
Aceton [6]	PF ₆	67.1	78	2072 2025	1658 (1711)	5.34
Essigsäure	BF ₄	72.7	83	2068 2018	1600 (1758, 1712)	5.10
Nitromethan [3]	PF ₆	59.0	108	2075 2030	—	5.30
Nitrobenzol	PF ₆	30.6	101	2077 2034	—	5.51
Dimethylsulfoxid [23]	PF ₆	79.3	162	2078 ^f 2037	—	5.81
Triphenylphosphan [20]	BF ₄	28.5	—	2057 ^g 2012	—	5.66 (d, 1.6)
Tetrahydrofuran [3,22,23]	BF ₄	67.0	78	2066 2020	—	5.31

^a Isolierte kristalline Substanz; bezogen auf 0.5 IV. ^b in CH₂Cl₂: Nitrilbanden zu wenig intensiv um eine sichere Zuordnung zu erlauben; Werte im Klammern sind die Carbonylfrequenzen des freien Liganden.

^c Bei 38°C; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett. ^d A = Aceton-d₆, C =

$(\delta, \text{ppm}), (\text{Kopplungskonstanten } J(\text{Hz}))^c$	Lösungs- mittel d
2.35 (3 H)	C
2.35 (3 H)	C
2.79 (2 H, q, 7), 1.30 (3 H, tr)	A
7.6 (5 H, m)	N
3.80 (2 H, s), 3.71 (3 H, s)	N
6.1—5.5 (3 H, m)	N
4.04 (2 H, s)	N
2.8—1.8 (8 H, m)	C
2.35 (4 H, m), 1.75 (6 H, m)	C
2.8—1.3 (9 H, m), 0.86 (3 H, d, 6)	C
2.4—1.0 (7 H, m), 0.93 (3 H, s), 0.80 (3 H, s), 0.68 (3 H, s)	C
8.87 (CHO, d, 8.3), 7.30 (1 H, dq, 15.3, 6.6), 2.09 (3 H, dd, 6.6, 1.4), 6.12 (1 H, ddq, 15.3, 8.3, 1.4)	C
6.13 (1 H, m), 2.26 (3 H, s), 2.01 (3 H, s), 1.99 (3 H, s)	C
7.87 (1 H, d, 16), 7.05 (6 H, m), 6.89 (1 H, d), 2.57 (3 H, s)	A
9.41 (CHO, s), 7.7 (5 H, m)	C
8.1—7.3 (5 H, m), 2.85 (3 H, s)	A
8.0—7.3 (10 H, m)	A h
8.4—7.4 (5 H, m), 3.38 (2 H, q, 7), 1.10 (3 H, tr)	A h
7.67 (2 H, 16), 7.5 (10 H, m), 6.93 (2 H, d)	C
4.68 (2 H, tr, 7), 2.4 (4 H, m)	C
7.51 (CHO, s), 3.01 (3 H, s), 2.74 (3 H, s)	A
2.29 (6 H, s)	C
1.95 (3 H, s), CO ₂ H nicht zu sehen	C
4.28 (3 H, s)	N
8.3—7.5 (5 H, m)	A
2.58 (6 H, s)	A
7.7 (15 H)	A
3.36 (4 H, m), 1.71 (4 H, m)	C

CD₂Cl₂. N = Acetonitril-*d*₆. e Wegen der Vielzahl der Banden keine Zuordnung möglich. f In Aceton. g In Nitromethan. h Bei 0°C gemessen, da sonst sehr rascher Ligandenaustausch.

TABELLE 2

[(Olefin)Fp]⁺ A⁻-KOMPLEXE DURCH OXIDATION VON IV MIT CHINON ^{a-h}

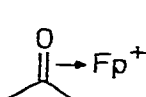
Olefin [Ref.]	A ⁻	Aus- beute (%) ^a	Zers- punkt (°C)	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm ⁻¹) ^b	¹ H-NMR-Resor Cp (5 H, s)
Cyclopenten [3]	BF ₄	39.2	126	2068, 2031	5.48
Cyclohexen [2]	BF ₄	24.6	128	2068, 2032	5.78
1,5-Cyclooctadien [3]	BF ₄	8.9	142	2068, 2031	5.45
1-Buten [3,24]	BF ₄	6.6	110	2075, 2037	5.81
cis-Buten [2,3]	BF ₄	14.4	84	2069, 2031	5.46
trans-Buten [3]	BF ₄	2.2	113	2068, 2031	5.82
3,3-Dimethylpentadien-1,4 (η^2)	PF ₆	≈9	—	2074, 2036	5.85
3,3-Dimethylpentadien-1,4 (η^4)	PF ₆	≈9.5	127	2022	5.22

^{a-h} Anmerkungen s. Tabelle 1.

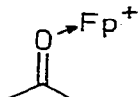
sowie anderer aus Fp⁺ und den komplexen Anionen BF₄⁻ bzw. PF₆⁻ her-rührender Bruchstücke [16].

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, variieren die Werte für die C=O-Streckschwingung bei den neu erhaltenen Komplexen nur unwesentlich mit wechselnden L. Da-gegen sprechen die im Vergleich zum freien Carbonylliganden erheblich ernie-drigten C=O-Frequenzen für eine Lockerung der Bindung und eine Komplex-ierung über den Carbonylsauerstoff. In einigen Fällen (Benzophenon, Propio-phenon, Acetophenon, Benzalacetone und Dibenzalacetone) wird die C=O-Bande durch die Komplexierung in den Bereich der Aromaten- bzw. Doppel-bindungsfrequenzen verschoben und lässt sich daher nicht eindeutig identifi-zieren. Die Erniedrigung der C=O-Frequenz in den Komplexen des Crotonal-dehyds und Mesityloxids gegenüber der im freien Liganden ist von ähnlicher Grössenordnung wie bei normalen Carbonylen (Aceton, Cyclohexanon, Benzal-dehyd). Wir schliessen daraus, dass auch bei α,β -ungesättigten Carbonylen die Komplexierung offenbar am Sauerstoff und nicht mit der elektronenverarmten C=C-Bindung erfolgt.

Diese Infrarotdaten lassen keine Entscheidung darüber zu, ob Fp⁺ eine π -oder σ -Bindung eingeht (V, VI). Tieftemperatur ¹H-NMR-Messungen an den Komplexen von Campher und 2-Methylcyclohexan zeigten, dass bis -80°C ausser der durch zunehmende Viskosität bedingten Linienverbreiterung keine Veränderung im Spektrum auftraten, somit ein "Ausfrieren" möglicher Iso-



V



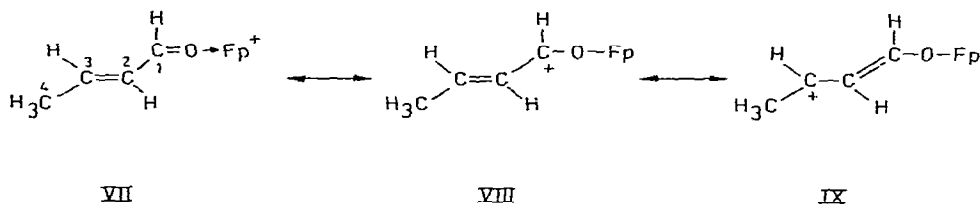
VI

mere von π - oder σ -Komplexen nicht beobachtet wird. Die kürzlich durchge-führte Röntgenstrukturanalyse an einem Ketonkomplex zeigt, dass zumindest

$(\delta, \text{ ppm})$ (Kopplungskonstanten $J(\text{Hz})$) ^c			Lösungs- mittel
komplexierte Doppelbindung			
5.52 (2 H, s, br)	2.30 (4 H)	1.65 (1 H), 0.51 (1 H)	C
			A
5.1 (2 H)	5.55 (2 H)	2.8–1.6 (8 H, m)	C
5.03 (1 H, m), 3.57 (1 H, d, 14.5)	2.47 (1 H, m)	1.67 (1 H, m), 1.15 (3 H, tr, 7)	A
4.04 (1 H, d, 8.3)			
4.99 (2 H, m)		1.70 (6 H, m)	N
4.91 (2 H, m)		1.89 (6 H, m)	A
4.15 (1 H, d)		5.9–5.0 (4 H, m), 1.43 (3 H, s)	A
3.40 (1 H, d, 8.5, 15.5)		1.21 (3 H, s)	
3.04 (2 H, dd, 1.5, 8.0)		1.67 (3 H, s), –0.09 (3 H, s)	N
1.22 (2 H, dd, 1.5, 13.7)			
4.60 (2 H, dd, 8.0, 13.7)			

im Kristall die Fp^+ -Gruppe über ein freies Elektronenpaar am Sauerstoff gebunden ist [1]. Einen weiteren Hinweis, dass auch in unseren Komplexen die O-Bindung auftritt, liefern die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. So beobachtet man für den Komplex des Crotonaldehyds (VII) eine Hochfeldverschiebung der Resonanz des Aldehydprotons (δ 8.85 ppm) gegenüber freiem Crotonaldehyd (δ 9.45 ppm). Der Abschirmungseffekt ist von gleicher Grössenordnung wie für den Komplex des Benzaldehyds (δ 9.41 gegenüber 9.95 ppm; in CD_2Cl_2), was die Vermutung nahelegt, dass auch die Bindungsverhältnisse zwischen Fp^+ und den beiden Liganden ähnlich sind.

Der Abschirmungseffekt kommt nur an C(1), also nahe der Koordinationsstelle voll zur Wirkung und überkompensiert hier die Entschirmung, die mit der Verringerung der Elektronendichte im Enon durch den Akzeptor Fp^+ zu erwarten ist: in VII erscheinen die Wasserstoffatome an C(2), C(3) und C(4) bei tieferem Feld (δ 6.12, 7.30, 2.09 ppm) als im freien Crotonaldehyd (δ 6.03, 6.87, 2.03 ppm). Beiträge von Grenzstrukturen wie VIII und IX könnten dafür verantwortlich sein. Das Gleiche gilt für den Komplex des Benzalace-

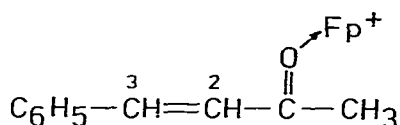


tons (X), dessen Resonanzen gegenüber denen des freien Liganden um 0.27 (CH_3), 0.21 (H(2)) und 0.31 (H(3)) ppm zu tieferem Feld verschoben sind (in Aceton- d_6). Ganz im Gegensatz zu den eben geschilderten spektralen Charakteristika stehen die des einzigen bisher beschriebenen Falls, bei dem die Fp^+ -Gruppe die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung und nicht die dazu konjugierte CO -Funktion komplexiert [3]. Im Komplex des Acroleins (XI) erscheint die $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz gegenüber freiem Acrolein fast unverändert (1685 bzw. 1692 cm^{-1}),

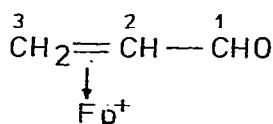
TABELLE 3
ELEMENTARANALYSEN (Gef. (ber.)(%))

Ligand	Formel	C	H
Cyanessigsäuremethylester	$C_{11}H_{10}F_6FeNO_4P$	31.30 (31.38)	2.27 (2.39)
Malonsäuredinitril	$C_{10}H_7BF_4FeN_2O_2$	38.02 (38.65)	2.02 (2.06)
Cyclopentanon	$C_{12}H_{13}F_6FeO_3P$	35.23 (35.50)	3.17 (3.23)
2-Methylcyclohexanon	$C_{14}H_{17}F_6FeO_3P$	39.02 (38.74)	3.67 (3.95)
Campher	$C_{17}H_{21}F_6FeO_3P$	43.73 (43.06)	4.66 (4.46)
Crotonaldehyd	$C_{11}H_{11}F_6FeO_3P$	33.43 (33.70)	2.72 (2.83)
Benzalaceton	$C_{17}H_{15}F_6FeO_3P$	43.40 (43.62)	3.46 (3.23)
Benzaldehyd	$C_{14}H_{11}F_6FeO_3P$	39.01 (39.28)	2.43 (2.59)
Acetophenon	$C_{15}H_{13}F_6FeO_3P$	40.88 (40.75)	3.03 (2.96)
Dibenzalaceton	$C_{24}H_{19}F_6FeO_3P$	52.80 (51.83)	3.37 (3.44)
γ -Butyrolacton	$C_{11}H_{11}F_6FeO_3P$	33.83 (32.38)	2.69 (2.72)
Dimethylsulfoxid	$C_9H_{11}F_6FO_3PS$	26.91 (27.02)	2.89 (2.77)
3,3-Dimethylpentadien-1,4 (η^4)	$C_{13}H_{17}BF_4FeO$	47.76 (47.04)	5.16 (5.16)

die Resonanz des Aldehydprotons (δ 10.45 ppm) liegt um 0.91 ppm tiefer als im freien Liganden, die Protonen an C(2) und C(3) des Acroleins (δ 6.11–6.68 ppm) werden durch die Komplexierung zu höherem Feld verschoben (δ 5.55, 4.70 ppm).



X

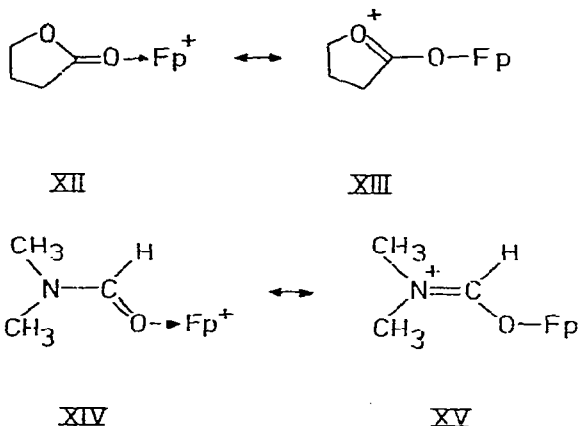


XI

Die intramolekulare Konkurrenzsituation von C=C- und C=O-Funktion wird bei unseren Synthesen immer zugunsten der O-Komplexierung entschieden. Befinden sich Ester- und Nitrilgruppe in einem Molekül, wird dagegen nur die Nitrilgruppe durch Fp^+ komplexiert. Im Komplex des Cyanessigsäuremethylesters findet sich die C=O-Valenzbande bei gleicher Frequenz wie im freien Liganden, während der Wert für die $C\equiv N$ -Bande sich in typischer Weise [16,17,19,21] durch die Komplexierung am freien Elektronenpaar des Stickstoffs von 2260 auf 2300 cm^{-1} erhöht.

Bei γ -Butyrolacton wird offenbar nur der Carbonylsauerstoff als Ligandenstelle akzeptiert (XII); ein Produkt mit Ethersauerstoff-gebundenem Fp^+ fan-

den wir nicht. Möglicherweise steuert die Oxoniumstruktur (XIII) einen nicht unbedeutenden Beitrag zum Grundzustand bei. Ähnliches gilt für den Komplex des Dimethylformamids (XIV), dessen Methylgruppen bei unterschiedlichem Feld im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum absorbieren (wie im freien Liganden auch)



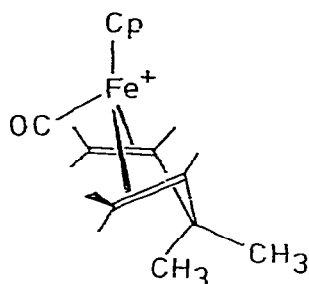
und XV sicherlich den bereits vorhandenen Doppelbindungscharakter der C—N-Bindung erhöht. Eine experimentelle Prüfung mit Hilfe der dynamischen $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ist nicht möglich, da sich der Komplex bereits bei 70°C in Lösung zersetzt, weit unterhalb der Temperatur, bei der die Rotation um die Einfachbindung schnell genug verläuft*. Als Hinweis darauf, dass die Fp^+ -Gruppe am Sauerstoff und nicht über das Elektronenpaar des Stickstoffs komplexiert, mag die wie in Aldehyden auftretende Hochfeldverschiebung des Protons am Carbonylkohlenstoff (0.52 ppm) angesehen werden. Dies wäre im Einklang mit dem Verhalten von Dimethylformamid gegenüber anderen Elektrophilen, die ebenfalls ausschliesslich am Sauerstoffatom binden [18].

Die Oxidation von IV in Gegenwart von 3,3-Dimethyl-1,4-pentadien liefert überraschenderweise zwei Produkte, den erwarteten Dicarbonylkomplex und dessen Decarbonylierungsprodukt, den Monocarbonylkomplex XVI**. Beide Verbindungen sind im kristallinen Zustand stabil, reagieren jedoch in polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder Acetonitril schon bei Raumtemperatur unter Freisetzung des Olefins zum entsprechenden Lösungsmittel-Komplex. Da die Umsetzung der Dicarbonylverbindung rascher verläuft, kann durch Reaktion mit Aceton aus dem Gemisch, das sich durch Kristallisation nicht trennen lässt, der Monocarbonylkomplex rein erhalten werden. Die Verbindung zeigt nur eine Carbonylbande und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer symmetrischen Verbindung mit dem für η^4 -gebundenen Dienen typischen Aufspaltungsmuster (Tab. 2): Die Resonanzen der Vinylprotonen sind gegenüber denen im freien Dien um 1.2–3.7 ppm zu höherem Feld verschoben, besonders stark die endständigen "inneren" (*syn*) Protonen (δ 1.22 ppm). Die Resonanz bei δ -0.09

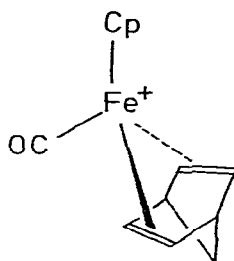
* Der gleiche, vergebliche, Versuch wurde auch von anderer Seite beschrieben [1].

** Über den analogen Komplex mit 1,3-Butadien als Liganden wurde kürzlich berichtet [25].

ppm ordnen wir in Analogie zu einer Reihe von Beispielen der Methylgruppe über den Doppelbindungen zu [26].



XVI



XVII

Aus dem Habitus des Spektrums folgt, dass im Komplex das Dien entweder so koordiniert wie gezeigt oder in einer Form, die das Dien 180° gedreht um die "Fe-Dien-Achse" enthält. Dynamisches Verhalten ist sehr wahrscheinlich nicht für das einfache $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verantwortlich, da der ähnlich strukturierten Norbornadien-Komplex (XVII) eine starre Anordnung des Liganden aufweist [27].

Experimentelles

Alle Versuche und Messungen wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Routineverfahren gereinigt, entgast und unter Argon aufbewahrt. Die Zersetzungspunkte wurden in Glaskapillaren gemessen und sind unkorrigiert. Infrarot-Spektren: Gitterspektrometer 325 (Perkin-Elmer); $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Modell NV 14 (Varian), Locksubstanz und innerer Stand war Tetramethylsilan (δ 0.00 ppm); Massenspektren: Modell Varian CH-5-MAT- bei 70 eV; Elementaranalysen: Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Labor, Mühlheim/Ruhr.

Standardsynthese von (Dicarbonyl) (η^5 -cyclopentadienyl) (O- η^1 -carbonyl)eisen-Komplexen

1.77 g IV (5 mmol) und 0.54 g *p*-Benzochinon (5 mmol) werden mit 40 bis 80 mmol einer Carbonylverbindung (L) in 20 ml Methylenchlorid gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren in einem Schlenk-Rohr tropfenweise mit 2.20 g HPF_6 -Etherat (10 mmol) versetzt. Die Reaktion verläuft unter Aufschäumen und Erwärmung. Nach 16 h (die Reaktion ist allerdings meist schon nach wenigen Stunden beendet) wird unter Rühren langsam mit 150 ml Ether versetzt, worauf sich das Produkt ($[\text{L-Fp}]\text{PF}_6$) als kristalliner Niederschlag, seltener als rasch erstarrendes Öl abscheidet. Die überstehende rote Lösung wird verworfen, der meist schwerlösliche Rückstand in möglichst wenig Methylenchlorid aufgenommen und durch eine Glasfritte filtriert. Erneutes, eventuell zweimaliges, Umfällen aus Methylenchlorid/Ether liefert nach dem Trocknen im Vakuum das Produkt in Form feiner roter Kristalle. Die Ausbeuten hängen ab von der Menge der benutzten Lösungsmittel sowie der Zahl der Reinigungsoperationen, da das Salz aus der Lösung nicht vollständig aus-

gefällt werden kann. In analoger Weise werden die Komplexe des Nitromethans, Triphenylphosphans, Nitrobenzols und Dimethylsulfoxids synthetisiert. Zur Darstellung der Komplexe des Acetons, Tetrahydrofurans und der Essigsäure dient der Ligand als Lösungsmittel bei der Oxidation.

Standardsynthese von (Dicarbonyl) (η^5 -cyclopentadienyl) (N- η^1 -nitril)eisen-Komplexen

1.77 g IV (5 mmol), 0.54 g *p*-Benzochinon (5 mmol) und 10–50 mmol eines Nitrils (L) in 20 ml Methylenchlorid werden im Schlenkrohr bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise mit 2.20 g HPF₆-Etherat (10 mmol) bzw. 3.00 g (10 mmol) 54%igem HBF₄-Etherat in Ether versetzt, wobei sich die Lösung leicht erwärmt. Nach 16 h wird unter Rühren langsam mit 100 ml Ether versetzt, worauf sich das Produkt ([L-Fp]PF₆ bzw. [L-Fp]BF₄) in Form schmutzgelber Kristalle, oder auch als Öl, an den Wandungen absetzt. Der Niederschlag wird in wenig Methylenchlorid aufgenommen, die Lösung zur Entfernung von festen Verunreinigungen durch eine Glasfritte filtriert und durch Zusatz von Ether als feinkristalline gelbe Substanz ausgefällt, die im Vakuum getrocknet wird.

Standardsynthese von (Dicarbonyl) (η^5 -cyclopentadienyl) (η^2 -olefin)eisen-Komplexen

1.77 g (5 mmol) IV und 1.08 g (10 mmol) *p*-Benzochinon werden mit 20 bis 80 mmol eines Olefins (L) in 20 ml Methylenchlorid oder 1,2-Dichlorethan bei Raumtemperatur unter Rühren in einem Schlenk-Rohr tropfenweise mit 2 ml 54%iger HBF₄ in Ether (12.4 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich schwarz, und schwarzgrünes Chinhydron scheidet sich ab. Nach 16 h wird mit 100 ml Ether versetzt, die Niederschlag abfiltriert, in wenig Aceton gelöst und zur Entfernung fester Verunreinigungen filtriert. Zur Abtrennung von noch gelöstem Chinhydron wird 2 bis 4 mal aus Aceton mit Ether umgefällt, die mit Ether gewaschenen gelben Kristalle werden getrocknet.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, der BASF für die Überlassung von Eisenpentacarbonyl.

Literatur

- 1 B.M. Foxman, P.T. Klemarczyk, R.E. Liptrot und M. Rosenblum, *J. Organometal. Chem.*, **187** (1980) 253.
- 2 E.O. Fischer und K. Fichtel, *Chem. Ber.*, **95** (1962) 2063.
- 3 A. Cutler, D. Ehntholt, W.P. Giering, P. Lennon, S. Raghu, A. Rosan, M. Rosenblum, J. Tancrede und D. Wells, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 3495 und dort zit. Lit.
- 4 D.L. Reger und C. Coleman, *J. Organometal. Chem.*, **131** (1977) 153.
- 5 K.M. Nicholas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 3254.
- 6 W.E. Williams und F.J. Lalor, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1329.
- 7 T.S. Piper, F.A. Cotton und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1** (1955) 165.
- 8 E.O. Fischer und K. Fichtel, *Chem. Ber.*, **94** (1961) 1200.
- 9 D.L. Reger, C.J. Coleman und P.J. McElligott, *J. Organometal. Chem.*, **171** (1979) 73.
- 10 R.B. King, in J.J. Eisch und R.E. King (Eds.), *Organometallic Syntheses*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1965, S. 114.
- 11 F.A. Ferguson und T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **10** (1971) 1025.

- 12 B.F. Hallam und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3030.
- 13 P.F. Boyle und K.M. Nicholas, *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) 307.
- 14 E.C. Johnson, T.J. Meyer und N. Winterton, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1673. M.L. Brown, T.J. Meyer und N. Winterton, *Chem. Commun.*, (1971) 309.
- 15 J.N. Braddock und T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 723.
- 16 M. Cais und M.S. Lupin, in F.G.A. Stone und R. West (Eds.), *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Academic Press, New York, 1970, S. 241.
- 17 E.O. Fischer und E. Moser, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 342 (1966) 156.
- 18 R.B. Homer und C.D. Johnson, in S. Patai und J. Zabicky (Eds.), *The Chemistry of Amides*, Interscience Publishers (John Wiley), New York, 1970, S. 187.
- 19 E.O. Fischer und E. Moser, *Z. Naturforsch. B*, 20 (1965) 184.
- 20 P.M. Treichel, R.L. Shubkin, K.W. Barnett und D. Reichhard, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1177.
- 21 P.E. Riley, C.E. Capshaw, R. Pettit und R.E. Davis, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 408.
- 22 W.P. Giering und M. Rosenblum, *Chem. Commun.*, (1971) 441.
- 23 S.G. Davies, *J. Organometal. Chem.*, 179 (1979) C5.
- 24 M.L.H. Green und P.L. Nagy, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 58.
- 25 W. Priester und M. Rosenblum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 26.
- 26 J.M. Khand, P.L. Pauson und W.E. Watts, *J. Chem. Soc. C*, (1969) 2024. H. Müller und G.E. Herberich, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2772. J.W. Fitch und H.F. Herbold, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1926.
- 27 C.H. Thiel und E.K.G. Schmidt, unveröffentlicht.