

Preliminary communication

Synthese und Reaktivität von Dienylmetall-verbindungen

XXXII *. Synthese von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{SMe}_2)_3]\text{PF}_6$

Norbert Kuhn* und Edgar Zauder

Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Lotharstr. 1, D-4100 Duisburg (B.R.D.)

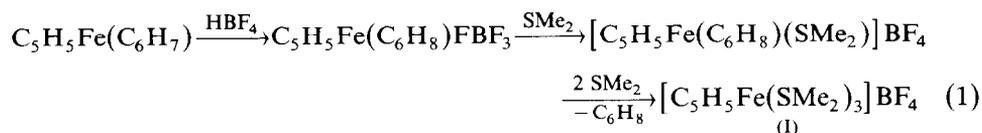
(Eingegangen den 23. November 1987)

Abstract

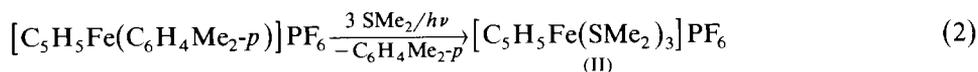
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{SMe}_2)_3]\text{PF}_6$ was prepared by irradiation of $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2\text{-}p)]\text{PF}_6$ in the presence of excess SMe_2 . The reactivity and electron density at the coordination centre indicated by ^{13}C NMR are discussed and assumed to be a consequence of repulsion between the sulfur lone pairs and the metal d electrons.

Die Substitution von SMe_2 -Liganden in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{SMe}_2)_2]\text{BF}_4$ hat sich als nützliches Syntheseverfahren erwiesen [1,2]. Vor kurzem konnten wir dieses Reaktionsprinzip durch die Synthese von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{SMe}_2)_3]\text{BF}_4$ (I, Gl. 1) auch auf die Herstellung carbonylfreier Cyclopentadienyleisen-Komplexe übertragen [3].

Da der Wert dieser Methode beeinträchtigt wird durch die vergleichsweise aufwendige Synthese von I sowie dessen geringe Haltbarkeit in Lösung, haben wir versucht, das Kation in I durch ein Gegenion geringerer Nucleophilie zu stabilisieren. Tatsächlich gelingt die Synthese des Hexafluorophosphats II durch photochemisch induzierten Austausch des Aren-Liganden in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2\text{-}p)]\text{PF}_6$ (Gl. 2); die gegenüber I deutlich erhöhte Stabilität von II gestattet die Durchführung der Synthese bei Raumtemperatur.



(C_6H_7 = Cyclohexadienyl, C_6H_8 = 1,3-Cyclohexadien)



* XXXI. Mitteilung: see ref. 12

Tabelle 1

¹³C-NMR-Daten der Kationen [CpFe(CO)_{3-n}L_n]⁺ ^a

	<i>n</i>		
	1	2	3
$\delta(\text{Cp})$			
L = PMe ₃ ^b	88.46	85.36	80.13
L = P(OMe) ₃ ^c	88.63	85.24	81.70
L = SMe ₂ ^d	88.50	83.73	74.15
L = MeCN	87.50	81.06	68.76
[CpFe(CO) ₃] ⁺ (<i>n</i> = 0) 91.4			
$\delta(\text{CO})$			
L = PMe ₃ ^b	210.68	218.98	
L = P(OMe) ₃ ^c	208.63	215.55	
L = SMe ₂ ^d	210.04	216.09	
L = MeCN	209.1	214.89	
[CpFe(CO) ₃] ⁺ (<i>n</i> = 0) 203.0			

^a In CD₂Cl₂, Cp = C₅H₅, Me = CH₃. ^b In Aceton-*d*₆ [6]. ^c In Aceton-*d*₆ [7]. ^d In Aceton-*d*₆ (*n* = 1,2) [1,3].

Der analog zu Gl. 2 zugängliche Acetonitril-Komplex [C₅H₅Fe(MeCN)₃]PF₆ (III) [4] ist gegenüber II deutlich weniger stabil [5], kann jedoch ebenfalls isoliert werden, wenn die Aufarbeitung bei -40 °C unter fortlaufender Bestrahlung durchgeführt wird. Die gegenüber SMe₂ vergleichsweise labilere Koordinierung des Acetonitril-Liganden in [C₅H₅FeL₃]⁺ wird auch sichtbar beim Versuch, [C₅H₅Fe(MeCN)₃]BF₄ gem. Gl. 1 herzustellen. Selbst ein zehnfacher Überschuss an Acetonitril führt hier nicht zur vollständigen Substitution des Dien-Liganden, sodass der bei -40 °C aufgearbeitete Reaktionsansatz neben [C₅H₅Fe(MeCN)₃]BF₄ zu ca. 30% den Dien-Komplex [C₅H₅Fe(C₆H₈)(MeCN)]BF₄ enthält (¹³C-NMR: δ 15.57 C (5), 66.16 Cp, 77.31 C (1), 88.59 C (2) ppm).

Der nun vollständig vorliegende Datensatz an ¹³C-NMR-Spektren hat uns zu einer vergleichenden Betrachtung der Substanzklassen [C₅H₅Fe(CO)_{3-n}L_n]⁺ (*n* = 0–3, L = PMe₃ [6], P(OMe)₃ [7], SMe₂, MeCN) veranlasst (Tabelle 1). Hierbei wird in den Kationen [C₅H₅Fe(CO)_{3-n}L_n]⁺ (*n* = 0, 1, 2) eine nahezu lineare Korrelation zwischen *n* und den Verschiebungen $\delta(\text{Cp})$ und $\delta(\text{CO})$ sichtbar, die wir als Resultat eines additiven Verhaltens der Liganden CO und L bezüglich der elektronischen Beeinflussung des Koordinationszentrums werten (vgl. [7]). Auffallend hierbei ist der vergleichsweise geringe Unterschied der Werte vor allem in [C₅H₅Fe(CO)₂L]⁺, obwohl den betrachteten Liganden L allgemein gänzlich unterschiedliche Koordinationseigenschaften zugeschrieben werden. Der Übergang zu den Kationen [C₅H₅Fe(CO)L₂]⁺ führt nur für L = SMe₂ und MeCN zu einer deutlich erhöhten Labilität der Bindung Fe–L, die durch den Austausch der letzten Carbonylgruppe gegen L nochmals drastisch gesteigert wird. Parallel hierzu findet in [CpFeL₃]⁺ (L = SMe₂, MeCN) eine gegenüber den P-Donorligand-Komplexen geradezu dramatisch verstärkte Elektronenübertragung vom Zentralmetall zum C₅H₅-Liganden statt. Dieser Effekt wird auch in den ¹H-NMR-Spektren sichtbar (vgl. Experim. Teil) und ist auch für die Kationen [C₅H₅Fe(CO)L₂]⁺ (L = SMe₂, MeCN) schon andeutungsweise sichtbar.

Wir halten für wahrscheinlich, dass die Ursache sowohl für den unerwartet starken Anstieg der Elektronendichte am Koordinationszentrum als auch für die Labilität der Fe–L-Bindung in den Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeL}_3]^+$ und, abgeschwächt, in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}_2]^+$ ($\text{L} = \text{SMe}_2, \text{MeCN}$) in der hohen Elektronendichte am Schwefel- bzw. Stickstoffatom der koordinierten Liganden zu suchen ist. Diese bewirkt eine Abstossung sowohl von den *d*-Elektronen des Komplexzentrums wie auch vom Nachbarliganden L; die Tendenz zur Aufweitung des Winkels L–M–L als Folge dieser Abstossung haben wir beispielsweise auch bei der raschen Umlagerung von *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{SMe}_2)_2$ zum *trans*-Isomeren beobachtet [8].

Die Labilität der SMe_2 - und MeCN -Komplexe kann auch als Folge der Ligandenfeldstärke dieser Liganden gesehen werden. Diese ist für Acetonitril in oktaedrisch koordinierten Eisen(II)-Komplexen durch Mössbauer-Spektroskopie als sehr gering belegt [9]; UV-Spektren der zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeL}_3]^+$ isoelektronischen Dikationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoL}_3]^{2+}$ [10] sprechen auch hier für verwandte Eigenschaften der Liganden SMe_2 und MeCN .

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Schutzgas in gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2\text{-}p)]\text{PF}_6$ wurde nach Literaturangaben [11] erhalten.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{SMe}_2)_3]\text{PF}_6$ (II). 0.74 g (2 mmol) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2\text{-}p)]\text{PF}_6$ und 2.2 ml (30 mmol) SMe_2 werden in 50 ml Dichlormethan unter Rühren 15 h mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Der nach Filtrieren der Lösung in 150 ml Ether resultierende Feststoff wird abfiltriert, mehrfach mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute 0.82 g (91% d. Th.). Tiefviolette, luftempfindliche Kristalle. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.30, $\delta(\text{CH}_3)$ 2.48 ppm. Gef.: C, 28.9; H, 5.0; Fe, 12.9. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{F}_6\text{FePS}_3$ ber.: C, 29.20; H, 5.14; Fe, 12.35%.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (III). 0.74 g (2 mmol) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2\text{-}p)]\text{PF}_6$ werden in 30 ml Acetonitril bei -40°C 4.5 h mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Anschliessend wird die Lösung bei fortgesetzter Bestrahlung mit 70 ml auf -78°C gekühltem Ether versetzt. Der resultierende Niederschlag wird bei -40°C abfiltriert, mit gekühltem Ether gewaschen und bei gleicher Temperatur 5 h im Hochvakuum getrocknet; Ausbeute 0.68 g (87% d. Th.). Tiefviolette, luftempfindliche Kristalle, Zers. ab 0°C . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 bei -20°C): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.09, $\delta(\text{CH}_3)$ 2.17 ppm. Gef.: C, 41.2; H, 4.1; Fe, 18.2 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{FeN}_3\text{P}$ ber.: C, 41.80; H, 14.14; Fe, 17.67%.

Dank. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

Literatur

- 1 N. Kuhn und H. Schumann, J. Organomet. Chem., 276 (1984) 55.
- 2 N. Kuhn, H. Schumann und E. Zauder, J. Organomet. Chem., 327 (1987) 17.
- 3 N. Kuhn, H. Schumann, M. Winter und E. Zauder, Chem. Ber., im Druck.
- 4 T.P. Gill und K.R. Mann, Inorg. Chem., 22 (1983) 1986.
- 5 Für weitere Untersuchungen zur Chemie von III vgl.: D. Catheline und D. Astruc, J. Organomet. Chem., 272 (1984) 417.

- 6 H. Schumann, *Chemiker-Ztg.*, 110 (1986) 121.
- 7 H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 75.
- 8 N. Kuhn, H. Schumann und E. Zauder, *Veröffentlichung in Vorbereitung*
- 9 G.M. Bancroft, R.E.B. Garrod, A.G. Maddock, M.J. Mays und B.F. Prater, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 647.
- 10 N. Kuhn, H. Brüggemann, M. Winter und V.M. de Bellis, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) 391.
- 11 A.N. Nesmeyanov, N.A. Volkenau und I.N. Bolesova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 149 (1963) 612.
- 12 N. Kuhn, M. Winter und E. Zimmer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.