

JOM 23864PC

Preliminary Communication

Fulvenylsubstituierte Cp-Liganden

IV *. Ein stabiles heterodinukleares Donor/Akzeptor-System mit 6-Pentafulvenylcyclopentadienyl-Brücke **

Peter Härter * und Julia David ¹

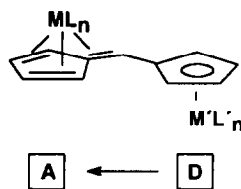
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, 8046 Garching b. München (Deutschland)

(Eingegangen den 24. Mai 1993)

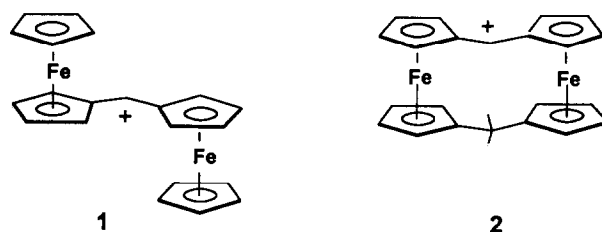
Abstract

The synthesis and spectroscopic behaviour of $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_4)\text{FeC}_5\text{H}_5$ is described. The compound shows a bathochromic shift in the UV/vis-spectra of 20 nm upon changing the solvent from n-hexane to THF. The NMR spectra suggest that there is no internal rotational motion in the molecule at room temperature.

Ferrocenylsubstituierte Polyene können stark nicht-lineare optische Eigenschaften aufweisen [1]. Allerdings ist eine Optimierung des nichtlinearen Verhaltens nur schwer zu bewerkstelligen, denn die elektronische Ankopplung des Ferrocenyl-Restes an den Polyen-Akzeptor ist häufig nicht stark genug ausgebildet [2]. Dies bedeutet, daß die für die Nichtlinearität verantwortliche Charge-Transfer-Achse nicht eindeutig festgelegt ist. Wir berichten nun im Rahmen unserer Untersuchungen zur Komplexchemie von 6-Pentafulvenylcyclopentadienen [3] über einen neuen Typus eines metallorganischen Donor/Akzeptor-Systems von Typ 1, bei dem sowohl der Donor (D) als auch der Akzeptor (A) von einem Organometallkomplex gebildet und die Brückenfunktion von einem 6-Pentafulvenylcyclopentadienyl-Anion übernommen wird.



Homodinucleare Vertreter dieser Komplexklasse mit $\text{ML}_n = \text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{M}'\text{L}'_n = \text{Cr}(\text{CO})_3^-$ [4], $\text{M} = \text{Co}^+$, $\text{L}_n = \text{L}'_n = \text{C}_5\text{H}_4\text{CHC}_5\text{H}_4^-$ [5] sowie die α -Ferrocenylcarbokationen 1 [6] und 2 [7] sind bekannt. Die Stabilität der Verbindungen 1 und 2 resultiert aus der starken Donorwirkung des Ferrocenylrestes.



Behrens [8] konnte an zahlreichen Beispielen eine vergleichbare Stabilisierung von Fulvenen durch Komplexierung mit dem elektronenziehenden $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment nachweisen. Die Kombination beider Konzepte hat uns zum neuartigen Titelkomplex 5 geführt. Die Synthese von 5 erfolgt ausgehend von Tricarbonyl(6-dimethylaminopentafulven)chrom (0) [4] 3, das mit Ferrocenyllithium 4 [9] gemäß Gl. (1) umgesetzt wird.

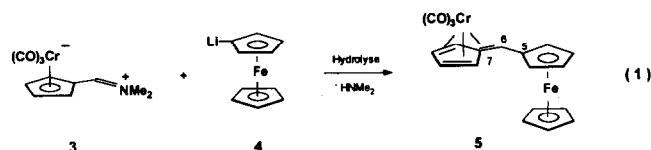
Nach Hydrolyse und Chromatographie mit n-Hexan/ CH_2Cl_2 (5–10 Vol.-%) erhält man 5 in 36%iger Ausbeute als kupferbraune blättchenförmige Kristalle. Die Verbindung ist in n-Hexan nur mäßig löslich. Ihre Konstitution ergibt sich aus den spektroskopischen Daten [10]. Die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit zeigt im IR-Spektrum je nach Lösungsmittel im $\nu(\text{CO})$ -Bereich ein unterschiedliches Bandenmuster. In n-

Correspondence to: Dr. P. Härter.

* III. Mitteilung, s. Ref. 3.

** Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag am 10. November 1993 in Verehrung gewidmet.

¹ DAAD-Stipendiatin. Permanente Adresse: Facultatea de Chimie, Univeristatea Bucuresti, Catedra Chimie Analitica, Sos. Panduri Nr. 90, Sector 5, RO-7000 Bucuresti.



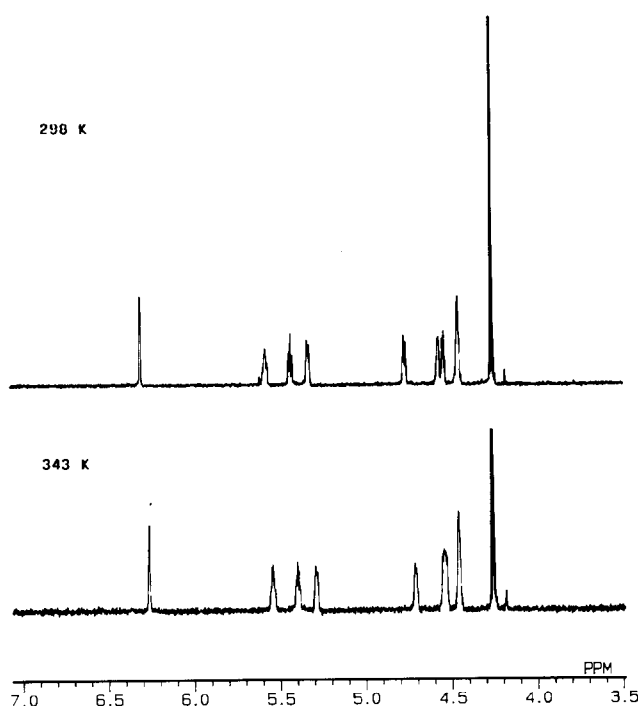


Abb. 1. Temperaturabhängiges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** in Acetone-d_6 .

Hexan findet man neben der A_1 -Bande (1991 cm^{-1}) zwei Banden bei 1928 und 1915 cm^{-1} . In polaren Lösungsmitteln ist dagegen die erwartete E-Bande bei 1902 cm^{-1} vorhanden. Dieses Verhalten kann als Indiz für eine *starre* Anordnung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe in unpolaren Lösungsmitteln gewertet werden, während in polarer Umgebung das Chromcarbonyl-Fragment offensichtlich frei rotiert. Die Verschiebung der CO-Absorptionen nach kleineren Wellenzahlen beim Übergang in polare Lösungsmittel deutet zudem auf eine Erhöhung der Ladung am Chromrest hin, so daß hier eine stärkere Beteiligung der polaren Grenzstrukturen anzunehmen ist. Die UV/vis-Spektren bestätigen diesen Trend. Beim Wechsel von n-Hexan nach THF findet man eine bathochrome Verschiebung der langwelligeren Absorptionen um *ca.* 20 nm . Die starke Delokalisierung der π -Elektronen im Brückenligand wird im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **5** deutlich (Abb. 1).

Erwartungsgemäß findet man für die Protonen des Fulventeils vier durch Kopplungen stark aufgesplante Signale ($\delta = 5.57, 5.43, 5.31, 4.75\text{ ppm}$), während das Spektrum für die Protonen des Ferrocenylrestes neben einem Singulett für den nicht substituierten Cyclopentadienylring drei weitere Signalgruppen im Verhältnis 1:1:2 aufweist ($\delta = 4.45, 4.52, 4.57\text{ ppm}$). Wie aus Abbildung 1 hervorgeht, sind bei 70°C die beiden Signale bei $\delta = 4.52$ und 4.57 ppm zu einem breiten Signal verschmolzen. Die Absorptionen des Fulvenyl-Restes

bleiben dagegen unverändert. Dieses Verhalten legt den Schluß nahe, daß die Rotation des Ferrocenylrestes um die C5–C6-Bindung erst bei erhöhter Temperatur merklich einsetzt, wogegen eine Rotation des Chrom-Teils um die Bindung zwischen C6–C7 nicht stattzufinden scheint. Beim vergleichbaren Komplex **1** liegt die Rotationsbarriere *ca.* bei 12 Kcal/mol [7], so daß hier bei Raumtemperatur freie Rotation der Ferrocenylreste stattfindet. Inwieweit die gehinderte Rotation des Ferrocenylrestes in **5** auch auf sterische Einflüsse zurückzuführen ist, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

1. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CHC}_5\text{H}_4)\text{FeC}_5\text{H}_5$ **5**

Zu einer Lösung von Ferrocenyllithium (hergestellt aus 576 mg (3.1 mmol) Ferrocen und 1.6 ml *t*-Butyllithium-Lösung (1.8 molar) in 15 ml THF) werden bei 0°C 680 mg (3 mmol) **3** und 30 ml THF gegeben. Nach 1 Stunde wird auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung mit 20 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Danach wird die organische Phase abgetrennt und 3 mal mit je 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die org. Phasen werden vereinigt, das Dichlormethan abgezogen und der Rückstand an Kieselgel (KG 60, $30 \times 2\text{ cm}$, Wasserkühlung) chromatographiert. Zunächst eluiert man mit n-Hexan nicht umgesetztes Ferrocen. Komplex **5** folgt als zweite rotbraune Zone (n-Hexan/ CH_2Cl_2 5–10 Vol.-%). Anschließende Umkristallisation aus n-Hexan/ CH_2Cl_2 liefert **5** kupferfarbene Blättchen. Ausbeute: 0.375 g (36%); Zers.: 165°C . Gef.: C, 57.06 ; H, 3.60 ; Ber. ($\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{CrFe}$, 398.13): C, 57.31 ; H, 3.54% .

Dank

Wir danken Herrn Professor W.A. Herrmann für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. J.D. dankt dem DAAD für die Gewährung eines Stipendiums.

Literatur

- J.C. Calabrese, L.-T. Cheng, J.C. Green, S.R. Marder und W. Tam, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 7227.
- D.R. Kanis, M.A. Ratner und T.J. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10338.
- P. Härter, J. Behm und K.J. Burkert, *J. Organomet. Chem.*, **438** (1992) 297.
- F. Edelmann, P. Behrens, S. Behrens und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, **310** (1986) 333.
- U.T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.*, **98** (1986) 700; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25** (1986) 702.

- 6 S. Lupan, M. Kapon, M. Cais und F.H. Herbstein, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 1104; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 1025.
- 7 U.T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzari, W. Prössdorf, J.J. Mayerle und R.L. Collins, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 313; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 293.
- 8 S. Töfke und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988) 29, zit. Lit.
- 9 F. Rebiere, O. Samuel und H.B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1990) 3121.
- 10 *Spektroskopische Daten von 4* IR: $\nu(\text{CO})$, n-Hexan: 1991(s), 1928 (s), 1915 (s) cm^{-1} , CH_2Cl_2 : 1978 (s) 1898 (vs) cm^{-1} ; UV/vis ($\lambda_{(\text{max})}$, n-Hexan): 210, 230(sh), 284(sh), 374, 480 nm; CH_2Cl_2 : 236, 288(sh), 388, 498 nm; $^1\text{H-NMR}$ (25°C, Aceton- d_6 , ppm, 270 MHz, JEOL JNM GX 270), δ = 4.26 (s, 5H, Cp), 4.45 (m, 2H), 4.52 (m, 1H), 4.57 (m, 1H), 4.75 (m, 1H), 5.31 (m, 1H), 5.43 (m, 1H), 5.57 (m, 1H), 6.28 (s, 1H, =CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (25°C, Aceton- d_6 , ppm), 65.70, 70.69 (Cp), 71.43, 71.72, 72.70, 82.19 (*i*-C), 90.88, 92.07, 93.49, 94.38, 104.17 (*i*-C), 107.28 (=CH), 239.00 (CO).