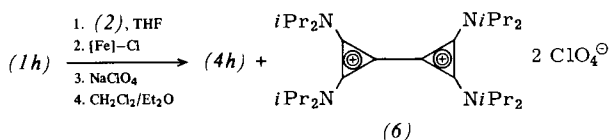


Das Komplexsalz (4c), $X = BF_4$, erhält man in ca. 50 % Ausbeute auch durch Erhitzen von (1e) mit Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(trimethylsilyl)-ferrat^[6] in Dichlormethan oder Chloroform.

Weitere Komplexsalze (4) entstehen aus (2) und (1d), (1f), (1g) oder (1h). Bei (1g) und (1h) wird nach der Reaktion etwas $[Fe]-Cl$ zur Beseitigung von überschüssigem (2) und dann $NaClO_4$ zugesetzt; bei (1d) und (1f) wird $HOEt_2^+ BF_4^-$ zur Aufarbeitung verwendet [(4d): 51 %, gelbe Kristalle; $F_p = 189-192^\circ C$ (Zers.), IR (KBr): 2042, 2000 ($C \equiv O$), 1368, 1330, 1310, 1288 cm^{-1} (Dreiring); 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.49$ (s, 18H), 5.41 (s, 5H). (4g): 60 %, fahlgelbe Kristalle; $F_p = 108-109^\circ C$ (Zers.); IR (KBr): 2035, 1973 ($C \equiv O$), 1880, 1520, 1380, 1289 cm^{-1} (Dreiring); 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.33$ (t, 12H), 3.55 (mc, 8H), 5.25 (s, 5H). (4h): 8 %, hellgelbe Kristalle; $F_p = 178-179^\circ C$ (Zers.); IR (KBr): 2040, 1980 ($C \equiv O$), 1846, 1490, 1375, 1346, 1322 cm^{-1} (Dreiring); 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.41$ (d, 24H), 4.15 (mc, 4H), 5.26 (s, 5H)]. In besserer Ausbeute (ca. 60 %) als aus (1h) und (2) [und frei von (6)] entsteht (4h) aus dem von Yoshida^[7a] beschriebenen Carbenoid (5)^[7b] und Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-eisenchlorid. – Die Komplexsalze (4) sind gegen Mineralsäuren stabil.

Die Umsetzung von (1h) mit (2) liefert neben (4h) als Hauptprodukt (42 %) das Dikationssalz (6) [(6) $\cdot \frac{1}{2} CH_2Cl_2$: $F_p = 260^\circ C$ (Verpuffung); 1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 1.31$ (d), 1.43 (d), 4.00 (sept), 4.20 (sept), 5.47 (s, CH_2Cl_2)].



Triäfulvalendikationsalze wie (6) sind erstmals von Yoshida^[8] und unabhängig von Weiss^[9] hergestellt worden.

Arbeitsvorschriften

Synthese von (3c): Eine aus 1.7 g (4.8 mmol) dimerem Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-eisen $[Fe]_2$ und ca. 17 g 2proz. Na-Amalgam hergestellte Lösung von (2) in 10 ml Tetrahydrofuran (THF) wurde langsam zu einer auf $-78^\circ C$ gekühlten Suspension von 2.6 g (8.95 mmol) (1c) in 10 ml THF gegeben. Nach dem Erwärmen auf $-10^\circ C$ wurde das Solvens im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 15 ml Ether/Dioxan 2:1 aufgenommen und die auf $-10^\circ C$ gekühlte Lösung schnell durch eine G3-Fritte filtriert. Das Filtrat wurde im Hochvakuum bei $-10^\circ C$ eingedampft, der Rückstand in 10 ml Ether aufgenommen und die Lösung bei -40 bis $-70^\circ C$ mehrere Stunden gerührt. Die gelben Kristalle wurden unter Kühlung mit einer Tauchfritte von der Lösung befreit, mit je 5 ml Ether, Ether/Hexan 1:1 und Hexan (jeweils auf $-70^\circ C$ gekühlt) gewaschen und dann im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 1.51 g (46 %), $F_p = 66-67^\circ C$ bei schnellem Erhitzen, begleitet von Zersetzung.

Synthese von (4c), $X = BF_4$: Eine Lösung von 2.5 g (10 mmol) $[Fe]-SiMe_3$ ^[6] und 3 g (9.6 mmol) (1e) in 50 ml Chloroform wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 15 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung filtriert. Zum Filtrat wurden langsam 20 ml Ether gegeben; die Kristalle wurden aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Ausbeute 1.75 g (40 %).

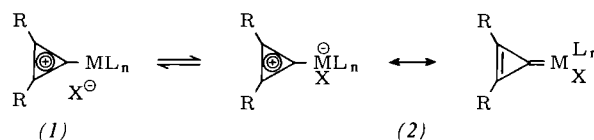
Eingegangen am 7. Februar 1978,
ergänzt am 13. April 1978 [Z 961a]

- [1] R. Gompfer, E. Bartmann, H. Nöth, Chem. Ber., im Druck.
- [2] (1d) wurde aus Di-tert-butyl-cyclopropanon und Methylfluorosulfat gewonnen [sehr hygroskopisch, 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.47$ (s, 18H), 4.60 (s, 3H); IR (CH_2Cl_2): 1865, 1505 cm^{-1}].
- [3] M. L. H. Green, R. P. Hughes, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 862.
- [4] a) K. Öfele, Angew. Chem. 80, 1032 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 900 (1968); b) J. Organomet. Chem. 22, C9 (1970); c) R. Weiss, C. Priesner, Angew. Chem. 90, 491 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 6 (1978); C. Priesner, Dissertation, Universität München 1977.
- [5] C. W. Rees, E. von Angerer, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 420.
- [6] T. S. Piper, D. Lemal, G. Wilkinson, Naturwissenschaften 43, 129 (1956).
- [7] a) Z. Yoshida, Abstr. 2. Int. Symp. Chemistry of Nonbenzenoid Aromatic Compounds, Lindau 1974, S. 23 (vgl. [8]); b) die Formulierung als Li-Cyclopropenyliliumsalz stammt von R. Weiss, Habilitationsschrift, Universität München 1976.
- [8] Z. Yoshida, H. Konishi, S. Sawada, H. Ogoshi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 850.
- [9] R. Weiss, persönliche Mitteilung (21. Dez. 1977).

Koordinativ ungesättigte Übergangsmetall-substituierte Cyclopropenyliliumsysteme^[**]

Von Robert Weiss und Claus Priesner^[*]

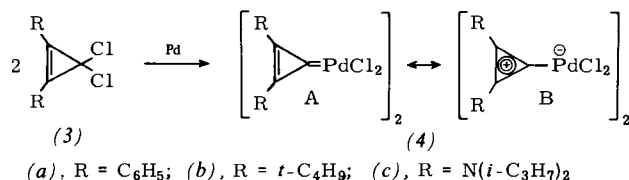
Wir haben geprüft, unter welchen Voraussetzungen koordinativ ungesättigte Übergangsmetall-substituierte Spezies^[1] (1) existenzfähig sind.



ML_n = koordinativ ungesättigtes Übergangsmetallzentrum

Falls das Gegenion X^- Ligandeneigenschaften hat, sollte es in die Koordinationssphäre von M unter Bildung eines ladungsneutralen Cyclopropenylidenkomplexes (2) einbezogen werden. Wir konnten Verbindungen des Typs (2) mit starken Lewis-Säuren in solche des Typs (1) überführen; dabei haben die Substituenten R entscheidenden Einfluß.

Wir synthetisierten zunächst die Komplexe (4a)^[2]–(4c), die nach dem Verfahren von Öfele^[2] in 60–70 % Ausbeute aus den Dichloriden (3)^[3] und Pd-Mohr leicht zugänglich sind.



Die neuen Carbenkomplexe (4b) und (4c) (Tabelle 1) sind orangefarbene, luftstabile Verbindungen von hoher thermischer Stabilität, die sich im Gegensatz zu (4a) auch in polaren Solventien ohne ausgesprochenen Donorcharakter gut lösen.

[*] Doz. Dr. R. Weiss [+], Dr. C. Priesner
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[+] Korrespondenzautor.

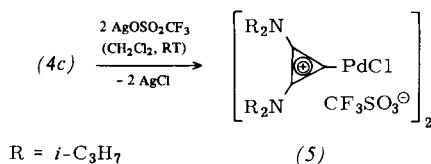
[**] Funktionelle cyclo-C₃-Derivate, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 5. Mitteilung: [1 a].

Ihre IR-Spektren weisen im Bereich der Metall-Halogen-Schwingungen den gleichen Habitus wie im Spektrum von (4a) auf^[2]. IR- und ¹H-NMR-Daten von (4b) und (4c) sind erwartungsgemäß im Einklang mit einem hohen Gewicht der Grenzstruktur B.

Tabelle 1. Charakteristische Daten der Cyclopropenylidenkomplexe (4b) und (4c).

| | Fp [°C] | IR (KBr) [cm ⁻¹] | ¹ H-NMR δ | UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (ε) |
|------|----------------|---|---|--|
| (4b) | 225 (Zers.) | 1920 (m) 1480 (w) 1457 (w) 1396 (vs) 1383 (w) | 1.47 (s) (CDCl ₃ , TMS) | |
| (4c) | 185 (Zers.) | 1855 (m) 1500 (vs) 1455 (w) 1400 (m) 1374 (m) | 4.0 (mc, 4H) 1.61/1.51 (d, J = 10 Hz, 24 H) (D ₆ -Aceton, TMS) | 325 (4100) |

Beim Versuch, mit einer starken Lewis-Säure ein Cl⁻-Ion aus der Koordinationssphäre des Palladiums in den Komplexen (4a)–(4c) zu abstrahieren, zeigt sich eine starke Abhängigkeit von den Substituenten R. So wurde bei der Einwirkung von AgOSO₂CF₃ auf (4a) keine, auf (4b) allmähliche und auf (4c) momentane Abspaltung von AgCl beobachtet. Bei (4b) konnte noch kein charakterisierbares Produkt gefaßt werden, bei (4c) läuft die erwünschte Reaktion ab.

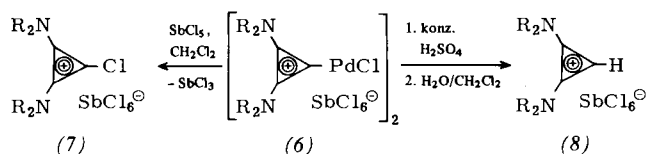


Verbindung (5) konnte bisher nur in amorpher Form erhalten werden [Fp > 118°C (Zers.); IR (KBr): 1870 (w), 1525 (vs), 1464 (m), 1408 (m), 1380 (m), 1345 (m) cm⁻¹; ¹H-NMR (CD₃CN)^[5]: δ = 3.93 (mc, 4H); 1.52/1.42 (d, J = 10 Hz, 24H)]. Die ionische Formulierung von (5) ergibt sich aus den charakteristischen IR-Absorptionen des Anions bei 1030, 1140 und 1270 cm⁻¹. Das Fragment höchster Massenzahl (m/e = 237) entspricht einer Demetallierung unter Bildung des Kations von (8).

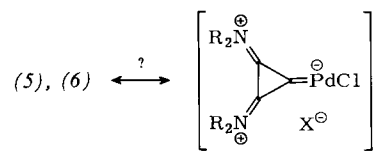
Gegenüber SbCl₅ ist die Reaktivität der Komplexe (4a) bis (4c) ähnlich abgestuft. So reagiert (4a) überhaupt nicht, (4b) nur sehr träge und in bisher ungeklärter Weise, (4c) jedoch verbindet sich mit SbCl₅ momentan und quantitativ zum (5) entsprechenden Hexachloroantimonat (6).

(6) ist ein gelbes, luftstables, wohlkristallisiertes Salz (Fp = 185°C (Zers.)), dessen ¹H-NMR-Spektrum (CD₃CN)^[5] mit dem von (5) übereinstimmt. Sein IR-Spektrum gleicht bis auf anionbedingte Veränderungen ebenfalls dem von (5). Das Vorliegen eines diskreten SbCl₆⁻-Ions wird durch die intensive IR-Absorption bei 340 cm⁻¹ (ν_{as}) belegt^[6].

(5) und (6) sind unseres Wissens die ersten koordinativ ungesättigten Übergangsmetall-substituierten Cyclopropenylidensysteme^[7]. Von derartigen Spezies ist zu erwarten, daß sie demetallisierenden S_E-Reaktionen zugänglich sind^[1a]. Wir konnten dies an zwei Modellreaktionen bestätigen: So läßt sich (6) sowohl mit SbCl₅ elektrophil zu (7)^[4] chlorieren als auch durch konz. H₂SO₄^[8] zu (8)^[4] protonolisieren.



Es liegt nahe, die in der Reihe (4a)–(4c) steigende Tendenz des Palladiums, Cl⁻ abzugeben, mit den Donoreigenschaften von R^[9] und somit mit zunehmendem Gewicht der polaren Grenzstruktur B in Zusammenhang zu bringen. Vielleicht ließe sich die leichte Bildung von (5) und (6) damit erklären, daß der Dreiring in (5) und (6) im Sinne der [3]Radialengrenzstruktur^[10] C als Vier-Elektronen-Donor fungieren kann. Eine gehinderte Rotation der Substituenten NR₂ ließ sich ¹H-NMR-spektroskopisch noch nicht nachweisen – möglicherweise wegen der Verwendung des zu stark koordinierenden Lösungsmittels CD₃CN.



Wenn die Formulierungen (5) und (6) die Strukturverhältnisse richtig wiedergeben, so handelt es sich um formal trikoordinierte d⁸-Komplexe^[11]. Derartige 14-Elektronensysteme spielen eine bedeutende Rolle in der Homogenkatalyse^[11].

Arbeitsvorschrift

Synthese von (6): Eine Suspension von 612 mg (2 mmol) (3c) und 212 mg vorbehandeltem^[2] Pd-Mohr in 35 ml wasserfreiem Benzol wurde zwei Tage unter gutem Rühren am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der neue Niederschlag wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert und der Carbenkomplex (4c) mit Ether gefällt; Ausbeute 520 mg (63 %) analysenreines (4c). – In eine Lösung von 411 mg (0.5 mmol) (4c) in 20 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 297 mg (1 mmol) SbCl₅ in 5 ml CH₂Cl₂ getropft. Es bildete sich rasch ein kristalliner Niederschlag von (6). Nach 20 min. Rühren wurden 10 ml wasserfreies CCl₄ zugesetzt und das Salz (6) abfiltriert; Ausbeute 700 mg (94 %).

Eingegangen am 6. März 1978 [Z 961b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] Vgl. a) R. Weiss, C. Priesner, H. Wolf, Angew. Chem. 90, 486 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 6 (1978); b) R. Weiss, C. Schlierf, K. Schlöter, J. Am. Chem. Soc. 98, 4668 (1976).
- [2] K. Öfele, J. Organomet. Chem. 22, C9 (1970).
- [3] Die neuen Dichloride (3b) und (3c) wurden nach Standardverfahren aus den zugrundeliegenden Cyclopropenonen gewonnen; siehe J. Ciabattini, E. C. Nathan III, J. Am. Chem. Soc. 90, 4495 (1968); Z. Yoshida, H. Konishi, Y. Tawara, H. Ogoshi, ibid. 95, 3043 (1973). Im Gegensatz zu (3b) ist (3c) eine salzartige Verbindung [4].
- [4] C. Priesner, Dissertation, Universität München 1977.
- [5] Es ist anzunehmen, daß CD₃CN den Pd(II)-Komplex koordinativ absättigt; vgl. auch [2].
- [6] W. Warthmann, A. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. 418, 57 (1975).
- [7] Nach Abschluß unserer Arbeiten [4] synthetisierten Gompper und Bartmann einige mono-[Fe]-substituierte Cyclopropenylidensalze; [Fe] = Fe(CO)₂(η-C₃H₅); R. Gompper, E. Bartmann, Angew. Chem. 90, 490 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 6 (1978).
- [8] Es wurde nicht versucht, unter milderen Bedingungen zu arbeiten.
- [9] Z. Yoshida, Top. Curr. Chem. 40, 47 (1973).
- [10] In bisdonor-monoacceptorsubstituierten Cyclopropenylidensystemen ist der [3]Radialencharakter allgemein sehr ausgeprägt: R. Weiss, C. Priesner, H. Wolf, M. Hertel, noch unveröffentlicht.
- [11] Y. Yared, S. L. Miles, R. Bau, C. A. Reed, J. Am. Chem. Soc. 99, 7076 (1978).