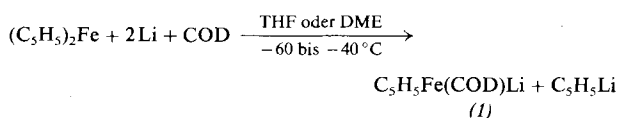


Einfacher Zugang zu Li- oder Zn-metallierten η^5 -Cyclopentadienyleisen-Olefin-Komplexen

Von Klaus Jonas und Ludwig Schieferstein^[*]

Die von uns entwickelte Synthese^[1] reaktiver Übergangsmetall-Olefin- und Alkalimetall-Übergangsmetall-Olefin-Komplexe basiert auf der Umsetzung von Metallocenen mit Alkalimetallen in Anwesenheit von Olefinen. Ausgehend von Ferrocen konnten die ersten Alkalimetall-Olefin-Komplexe des Eisens hergestellt werden^[1a,2], die ihrerseits als Edukte für die Synthese zahlreicher neuer Organoeisenverbindungen geeignet sind^[2].

Wird Ferrocen bei tiefer Temperatur (-60 bis -40°C) in Dimethoxyethan (DME) oder Tetrahydrofuran (THF) mit Lithiumsand und 1,5-Cyclooctadien (COD) bzw. Ethylen umgesetzt, so entstehen unter Austausch *nur eines* C_5H_5 -Liganden in hohen Ausbeuten (ca. 80%) die bisher unbekannten Eisenkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{COD})\text{Li}(\text{DME})$ (*1a*) oder nach Zugabe von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) kristallines $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{COD})\text{Li}(\text{TMEDA})$ (*1b*) bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Li}(\text{TMEDA})$ (*2*).

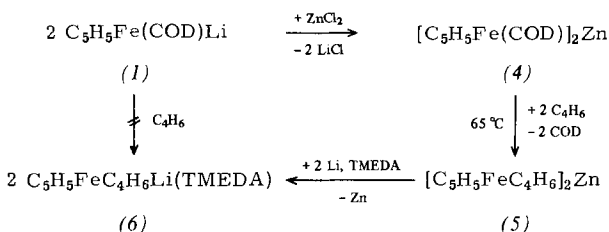


Das ^{13}C -NMR-Spektrum^[3] von (*1b*) in $[\text{D}_8]$ -Toluol zeigt bei -60 bis -20°C neben den TMEDA-Signalen ($\delta = 56$, t; 46, q) und dem C_5H_5 -Signal ($\delta = 75.5$, d) je zwei Signale für die olefinischen C-Atome ($\delta = 52.5$ und 41.6 , beide d) und Methylen-C-Atome ($\delta = 35.5$ und 32.9 , beide t) des COD-Liganden, bei $+80^\circ\text{C}$ für beide Signalgruppen nur noch je eine Resonanz bei $\delta = 47.9$ (d) bzw. 34.1 (t). Wir führen diese Äquilibrierung der COD-Signale wie bei anderen Alkalimetall-Übergangsmetall-Olefin-Komplexen, z. B.

$(\text{COD})_2\text{CoLi}(\text{THF})_2$ ^[1b], auf die mit steigender Temperatur zunehmende Beweglichkeit des im Ionenpaar (*1b*) gebundenen kationischen Li-Atoms am anionischen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{COD})$ -Rumpf zurück. In dem stärker solvatisierenden THF zeigt (*1b*) eine relativ hohe Äquivalentleitfähigkeit von $\Lambda = 8.7 \text{ cm}^2/\Omega \cdot \text{mol}$ (0.25 M bei -30°C).

Die in (*1*) und (*2*) π -gebundenen Olefinliganden werden durch Kohlenmonoxid (1 atm) bereits bei -78°C quantitativ verdrängt: Man erhält $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Li}$ (*3*) [isoliert als kristallines $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Li}(\text{TMEDA})$]. Die entsprechende Natriumverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Na}$ ist in Lösung bekannt^[4].

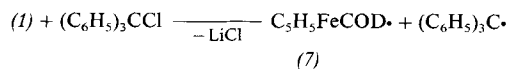
Aus den Komplexen (*1*) und (*2*) als Synthesebausteine lassen sich durch Reaktion mit Metallhalogeniden wie ZnCl_2 oder CdCl_2 neue Mehrkernkomplexe mit an Eisenatomen



[*] Dr. K. Jonas, Dr. L. Schieferstein
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr

gebundenen Olefinliganden erzeugen, z. B.: Austausch des im Zinkderivat (*4*) gebundenen Cyclooctadiens durch Butadien führt zum Dreikernkomplex (*5*), der sich mit Lithium in (*6*) und metallisches Zink umwandeln läßt. Unter milden Reaktionsbedingungen ist (*6*) auf direktem Wege, d. h. aus (*1*) und Butadien nicht erhältlich.

Aus (*1*) und Tritylchlorid bildet sich mit hoher Ausbeute (70%) η^5 -Cyclopentadienyl(η^4 -1,5-cyclooctadien)eisen (*7*), das im Unterschied zum dimeren $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ^[4a,5] monomer mit einem ungepaarten Elektron vorliegt.



Die bei Raumtemperatur längere Zeit stabile Eisen(I)-Verbindung (*7*), deren Struktur wie die von (*1b*), (*2*) und (*5*) röntgenographisch aufgeklärt wurde^[6], zeigt eine vielversprechende Reaktivität.

Arbeitsvorschrift

50.0 g (269 mmol) Ferrocen werden in 350 ml THF und 100 ml COD mit 5.2 g (755 mmol) Li-Sand bei -50°C gerührt. Nach 5–6 h wird bei Raumtemperatur von überschüssigem Lithium abfiltriert und im Vakuum auf 250 ml eingengt. Bei Zugabe von 600 ml Ether und 150 ml TMEDA fallen 71.2 g (75%) kristallines (*1b*) aus.

Eingegangen am 1. März 1979 [Z 249 a]

- [1] a) K. Jonas, DOS 2 724 111 (1978), Studiengesellschaft Kohle mbH; b) K. Jonas, R. Mynott, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 88, 808 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 767 (1976).
- [2] L. Schieferstein, Dissertation, Universität Bochum 1978.
- [3] Dr. R. Mynott danken wir für Aufnahme und Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren (25.2 MHz, Verschiebungen rel. TMS, Multiplizitäten durch „off-resonance“- oder „gated“-Entkopplung ermittelt).
- [4] a) E. O. Fischer, R. Böttcher, *Z. Naturforsch. B* 10, 600 (1955); b) T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 3, 104 (1956).
- [5] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Z. Naturforsch. B* 9, 453 (1954); O. S. Mills, *Acta Crystallogr.* 11, 620 (1958); R. D. Fischer, A. Vogler, K. Noack, *J. Organomet. Chem.* 7, 135 (1967).
- [6] C. Krüger et al., noch unveröffentlicht.

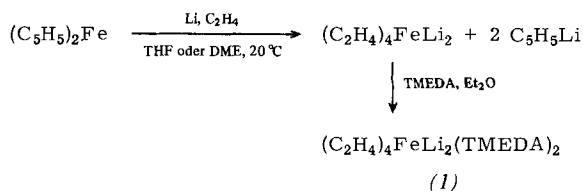
Tetrakis(ethylen)eisendilithium und Bis(η^4 -1,5-cyclooctadien)eisendilithium

Von Klaus Jonas, Ludwig Schieferstein, Carl Krüger und Yi-Hung Tsay^[*]

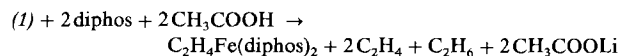
Nach den Alkalimetall-Übergangsmetall-Ethylen-Komplexen $(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{NiLi}_2$ ^[1] und $(\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{CoK}$ ^[2a,3] konnten wir jetzt die isoelektronische Eisenverbindung $(\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{FeLi}_2$ synthetisieren^[2a,4]. Wie bei den elektronenreicheren Metallocenen^[2] gelingt es auch beim Ferrocen, gezielt *beide* C_5H_5 -Liganden in entsprechender Weise zu ersetzen.

Läßt man Ferrocen in Tetrahydrofuran (THF) oder Dimethoxyethan (DME) bei Raumtemperatur und wenig erhöhtem Ethylen-Druck ($\approx 5 \text{ atm}$) mit überschüssigem Lithiumsand reagieren und gibt nach Filtration zur Lösung eine Mischung aus Diethylether und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA), so kristallisiert bei -30°C der gelbgrüne Komplex $(\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{FeLi}_2(\text{TMEDA})_2$ (*1*) aus (Ausbeute 45%).

[*] Dr. K. Jonas, Dr. L. Schieferstein, Priv.-Doz. Dr. C. Krüger [**], Dr. Y.-H. Tsay [**]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr
[**] Röntgen-Strukturanalyse.

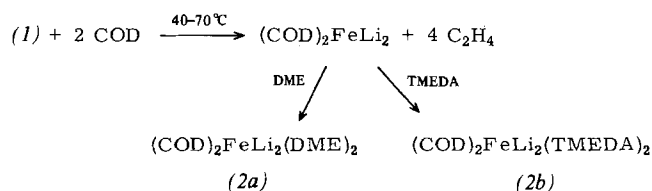


Mit Essigsäure und Ethylenbis(diphenylphosphan) (diphos) reagiert (1) zu $\text{C}_2\text{H}_4\text{Fe}(\text{diphos})_2$ ^[5] gemäß



Gegenüber Butadien zeigt (1) in Anwesenheit stöchiometrischer Mengen Alkohol oder ZnCl_2 die bekannte Aktivität von Eisen(0)-Katalysatoren^[6].

Mit Kohlenmonoxid (1 atm) setzt sich (1) bereits bei -78°C unter Aufnahme von vier Äquivalenten CO sowie Abgabe von vier Äquivalenten C_2H_4 um. Mit 1,5-Cyclooctadien (COD) reagiert (1) bei $40-70^\circ\text{C}$ zu $(\text{COD})_2\text{FeLi}_2$ [isoliert als kristallines (2a) oder (2b)],



womit die Reihe isoelektronischer Übergangsmetall-Cyclooctadien-Komplexe der 3d-Elemente der 8. Nebengruppe – nämlich $(\text{COD})_2\text{Ni}$ ^[7], $(\text{COD})_2\text{CoLi}$ ^[2] sowie $(\text{COD})_2\text{CoK}$ ^[2a,3], $(\text{COD})_2\text{FeLi}_2$ – nun ebenfalls vollständig ist.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[8] von (1) zeigt das Fe-Zentrum in einer verzerrt-oktaedrischen Umgebung mit vier äquatorialen C_2H_4 -Liganden und zwei Li-Atomen in den

wie bei $(\text{COD})_2\text{CoLi}(\text{THF})_2$ ^[2b] auf starke Ionenpaar-Wechselwirkungen der tetraedrisch umgebenen Li-Atome mit den olefinischen C-Atomen. Die Li–Fe-Abstände betragen 2.619 Å.

Die Methode der reduktiven C_5H_5 -Ablösung mittels Alkalimetall ist auch bei anderen η^5 -Cyclopentadienyl-Übergangsmetall-Verbindungen anwendbar und hat sich mit anderen Komplexbildnern statt Olefinen – etwa mit Phosphanen oder molekularem Stickstoff – ebenfalls bewährt.

Eingegangen am 1. März 1979 [Z 249b]

- [1] K. Jonas, Angew. Chem. 87, 809 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 752 (1975); K. R. Pörschke, Dissertation, Universität Bochum 1975.
- [2] a) K. Jonas, DOS 2724 111 (1978), Studiengesellschaft Kohle mbH; b) K. Jonas, R. Mynott, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 88, 808 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 767 (1976).
- [3] E. Deffense, K. Jonas, unveröffentlicht.
- [4] L. Schieferstein, Dissertation, Universität Bochum 1978.
- [5] G. Hata, H. Kondo, A. Miyake, J. Am. Chem. Soc. 90, 2278 (1968).
- [6] M. Hidai, Y. Uchida, A. Misono, Bull. Chem. Soc. Jpn. 38, 1243 (1965); A. Carbonaro, A. Greco, G. Dall'Asta, Tetrahedron Lett. 1967, 2037.
- [7] B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, Justus Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).
- [8] Kristalldaten: $a = 12.279(1)$, $b = 13.069(1)$, $c = 16.336(2)$ (alle Angaben in 10^{-10}m), Raumgruppe Pbcn , $Z = 4$, 2965 Reflexe (MoK_α), davon 1477 unbeobachtet (2σ), $R = 0.078$.
- [9] N. Rösch, R. Hoffmann, Inorg. Chem. 13, 2656 (1974).

Elektronenstruktur von μ -Methylen-Übergangsmetallkomplexen^[**]

Von Peter Hofmann^[*]

Neben den klassischen Übergangsmetall-Carbenkomplexen des Typs (1) sind in jüngster Zeit auch μ -Methylenkomplexe mit M_2C - (oder $\text{MM}'\text{C}$ -)Dreiringstruktur wie (2a)–(2d) synthetisch und strukturanalytisch erschlossen worden^[1], denen als Zwischenglieder der Reihe Cyclopropane (C_3 -Ring) . . . Metall-Olefin-Komplexe (MC_2 -Ring) . . . dreikernige Metallcluster (M_3 -Ring) theoretisches sowie praktisches Interesse zukommt.

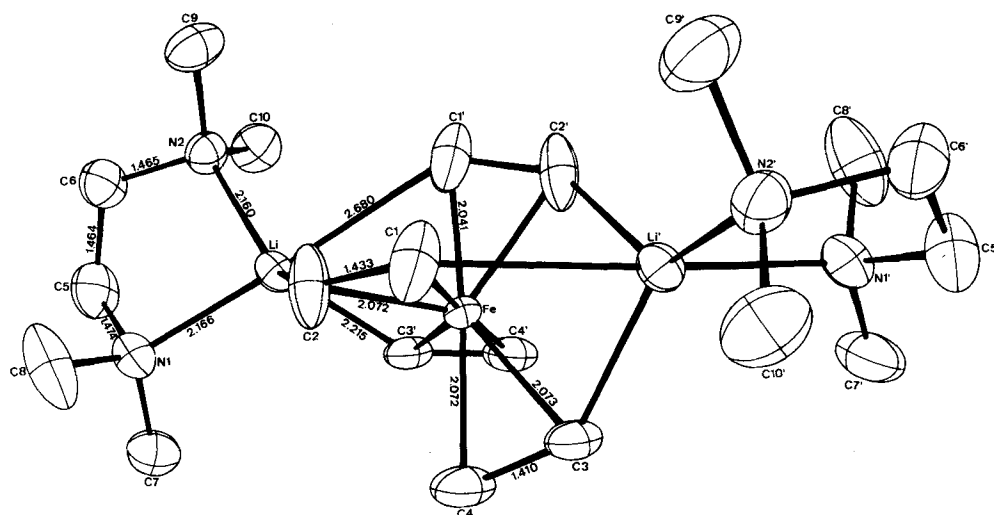


Abb. 1. Struktur von $(\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{FeLi}_2(\text{TMEDA})_2$ (1) im Kristall; Bindungslängen in Å.

apicalen Positionen. Der Eisen-Olefin-Teil hat ungefähr die für d^{10} -Systeme mit Ethylenliganden erwartete Geometrie^[9]. Eine zweizählige kristallographische Achse verläuft durch das Eisenatom und halbiert den Vektor $\text{C1}-\text{C1}'$. Kurze Li–C-Abstände (Li–C2: 2.174, Li–C3': 2.215 Å) deuten

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Hofmann
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.