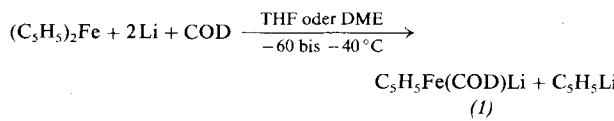


Einfacher Zugang zu Li- oder Zn-metallierten η^5 -Cyclopentadienyleisen-Olefin-Komplexen

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].

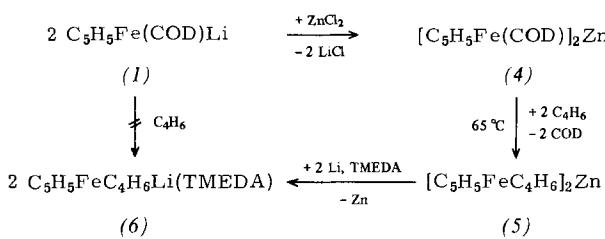
Wird Ferrocen bei tiefer Temperatur (-60 bis -40 °C) in Dimethoxyethan (DME) oder Tetrahydrofuran (THF) mit Lithiumsand und 1,5-Cyclooctadien (COD) bzw. Ethylen umgesetzt, so entstehen unter Austausch *nur eines* C_5H_5 -Liganden in hohen Ausbeuten (ca. 80%) die bisher unbekannten Eisenkomplexe $C_5H_5Fe(COD)Li$ (1a) oder nach Zugabe von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) kristallines $C_5H_5Fe(COD)Li(TMEDA)$ (1b) bzw. $C_5H_5Fe(C_2H_4)_2Li(TMEDA)$ (2).



Das ^{13}C -NMR-Spektrum^[3] von (1b) in $[D_8]$ -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 $+80$ °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. $(COD)_2CoLi(THF)_2$ ^[1b], auf die mit steigender Temperatur zunehmende Beweglichkeit des im Ionenpaar (1b) gebundenen kationischen Li-Atoms am anionischen $C_5H_5Fe(COD)$ -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 $C_5H_5Fe(CO)_2Li$ (3) [isoliert als kristallines $C_5H_5Fe(CO)_2Li(TMEDA)$]. Die entsprechende Natriumverbindung $C_5H_5Fe(CO)_2Na$ ist in Lösung bekannt^[4].

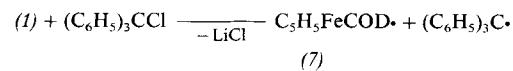
Aus den Komplexen (1) und (2) als Synthesebausteine lassen sich durch Reaktion mit Metallhalogeniden wie $ZnCl_2$ oder $CdCl_2$ neue Mehrkernkomplexe mit an Eisenatomen



[*] 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 $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ ^[4a, 5] monomer mit einem ungepaarten Elektron vorliegt.



Die bei Raumtemperatur längere Zeit stabile Eisen(1)-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 geführt. 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 2724111 (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

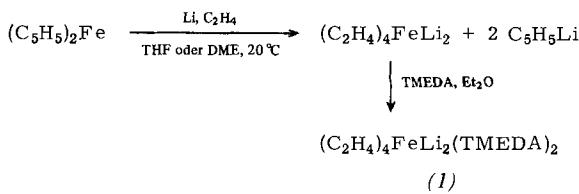
Von Klaus Jonas, Ludwig Schieferstein, Carl Krüger und Yi-Hung Tsay^[*]

Nach den Alkalimetall-Übergangsmetall-Ethylen-Komplexen $(C_2H_4)_3NiLi_2$ ^[1] und $(C_2H_4)_4CoK$ ^[2a, 3] konnten wir jetzt die isoelektronische Eisenverbindung $(C_2H_4)_4FeLi_2$ synthetisieren^[2a, 4]. Wie bei den elektronenreichereren Metallocenen^[2] gelingt es auch beim Ferrocen, gezielt *beide* C_5H_5 -Liganden in entsprechender Weise zu ersetzen.

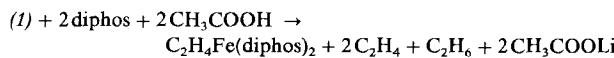
Läßt man Ferrocen in Tetrahydrofuran (THF) oder Dimethoxyethan (DME) bei Raumtemperatur und wenig erhöhtem Ethylendruck (≈ 5 atm) mit überschüssigem Lithiumsand reagieren und gibt nach Filtration zur Lösung eine Mischung aus Diethylether und *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA), so kristallisiert bei -30 °C der gelbgrüne Komplex $(C_2H_4)_4FeLi_2(TMEDA)_2$ (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.

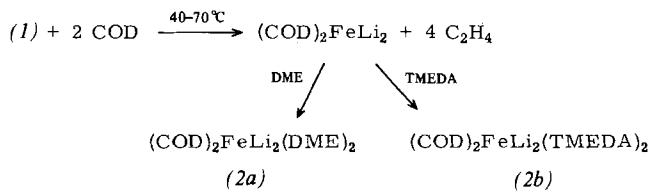


Mit Essigsäure und Ethylenbis(diphenylphosphan) (diphos) reagiert (1) zu $\text{C}_2\text{H}_4\text{Fe}(\text{diphos})_2$ ^[5] gemäß



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 $40\text{--}70^\circ\text{C}$ 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 unbefobachtet (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.

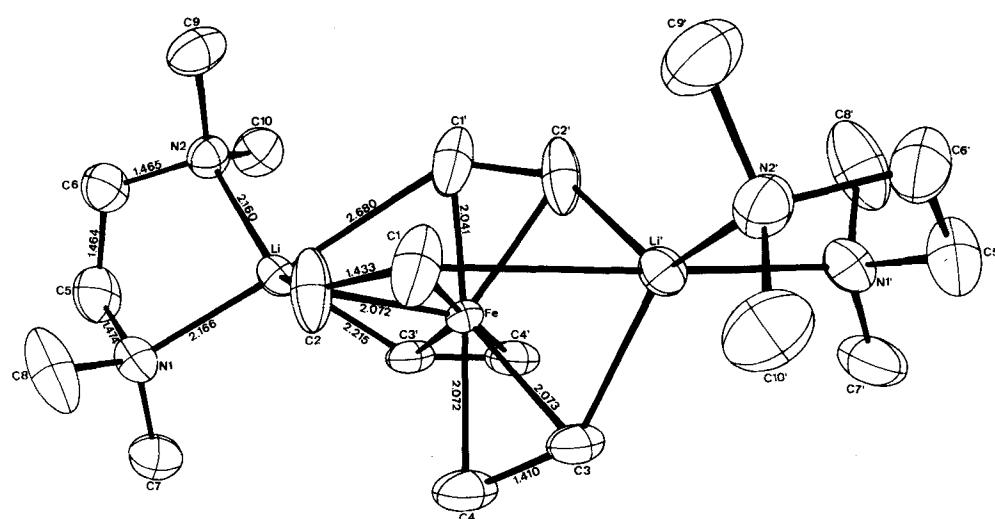


Abb. 1. Struktur von $(\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{FeLi}_2(\text{TMEDA})_2$ (1) im Kristall; Bindungslängen in Å.

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 $\text{C}1—\text{C}1'$. 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.