

Das Tetramethylthiophen-cyclopentadienyl-eisen(II)-Kation

Cationic
Tetramethylthiophene-cyclopentadienyl-iron(II)

PAUL BACHMANN und HELLMUT SINGER*

Universität Mainz, Fachbereich Chemie,
Abteilung für Lehramtskandidaten der Chemie

(Z. Naturforsch. **31b**, 525 [1976];
eingegangen am 18. Dezember 1975)

Cationic
Tetramethylthiophene-cyclopentadienyl-iron(II),
Preparation, Spectra

Exchange of one cyclopentadienylring in different ferrocenes by tetra- or dimethylthiophene gives cationic thiophenecyclopentadienyl-iron(II)-complexes, which were characterized spectroscopically.

Ein Ligandenaustausch in Ferrocenen mit Aromaten wurde zuerst von NESMEYANOV und Mitarbeitern¹ beobachtet und ist anschließend auch von anderen Arbeitsgruppen untersucht worden²⁻⁴.

NESMEYANOV hatte festgestellt¹, daß im 1.1'-Diäthylferrocen mit Thiophen kein Austausch eintritt. Neuerdings ist dagegen von BRAITSCHE⁵ das Kation Bis-(tetramethylthiophen)eisen(II) aus FeCl₂ und dem Heterocyclus dargestellt worden; mit Dimethylthiophen wurde ein entsprechendes Kation nicht erhalten.

In Anlehnung an Ergebnisse mit Thiophenkomplexen des Mangan(I)⁶ haben wir begonnen, Austauschreaktionen an Ferrocenen mit Heterocyclen zu untersuchen.

Durch Umsetzung von Monoäthylferrocen bzw. Ferrocen mit Tetramethylthiophen in Gegenwart von Aluminiumhalogeniden und Aluminiumpulver wurde das Tetramethylthiophen-cyclopentadienyl-eisen(II)-Kation (1) dargestellt. Im Äthylferrocen wird dabei wie erwartet der substituierte Ring bevorzugt ausgetauscht. Mit AlBr₃ ist die Ausbeute an 1 mehr als doppelt so hoch wie mit AlCl₃. Isoliert wurde 1 nach Hydrolyse des Reaktionsöles durch Fällung als Polyjodid, Hexafluorophosphat oder Perchlorat. Die Salze, die etwas lichtempfindlich sind, werden am günstigsten aus Methylenechlorid-Äther umgefällt. Acetonlösungen, die für die ¹H-NMR-Spektren (Tab. I) benutzt wurden, zersetzten sich allmählich, wobei freies Tetramethylthiophen nachgewiesen werden konnte.

Aus 1.1'-Diäthylferrocen wurde in analoger Reaktion das Kation Tetramethylthiophen-äthyl-

* Herrn Prof. H. KÄMMERER gewidmet.

Sonderdruckanforderungen an Prof. H. SINGER, Fachbereich Chemie der Universität, D-6500 Mainz, Becher Weg 34.

Tab. I. Resonanzen der Methylgruppen im Tetramethylthiophen und seinen Eisen(II)-Komplexen (Varian A 60, TMS als innerer Standard, d₆-Aceton).

Verbindung	ppm-Werte
C ₄ (CH ₃) ₄ S	1,85 und 2,23
[C ₄ (CH ₃) ₄ S] ₂ Fe(PF ₆) ₂ ⁵	2,50 und 2,66
[(C ₄ (CH ₃) ₄ S)(C ₅ H ₅)Fe]PF ₆ (1)	2,44
[(C ₄ (CH ₃) ₄ S)(C ₅ H ₄ C ₂ H ₅)Fe]PF ₆	2,50 und 2,54

cyclopentadienyl-eisen(II) erhalten. Aus dem Diäthylferrocen konnte auch ein Austauschprodukt mit Dimethylthiophen analysenrein dargestellt werden. Bei der Umsetzung von Acetylferrocen mit Tetramethylthiophen entstand 1, d. h. der substituierte Cyclopentadienylring war ausgetauscht worden.

Experimentelles

Darstellung des Tetramethylthiophen-cyclopentadienyl-eisen(II)-Kations (1).

1 g [4,68 mmol] Äthylferrocen, 2,5 g [9,36 mmol] AlBr₃, 126,3 mg [4,68 mmol] Al-Pulver und 5 g [35,7 mmol] Tetramethylthiophen, welches gleichzeitig als Lösungsmittel diente, wurden unter Argon 8 Stunden auf 130 °C (Badtemperatur) erhitzt. Es hatte sich ein dunkles Reaktionsöl gebildet, das mit Eis hydrolysiert wurde. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wäßrige, orange gefärbte Phase dreimal mit je 20 ml Benzol extrahiert und anschließend im Vakuum auf etwa 5 ml eingengt. Zur Fällung des Kations als Hexafluorophosphat wurde mit wenigen ml konzentrierter NH₄PF₆-Lösung versetzt. Der entstehende Niederschlag wurde mehrmals in Methylenechlorid gelöst und mit Äther ausgefällt. Er wurde danach im Ölpumpenvakuum getrocknet (Ausbeute: 1,056 g des Hexafluorophosphats von 1, 55,6% der Theorie; Zersetzung des Salzes > 300 °C).

Analyse: [(C₄(CH₃)₄S)(C₅H₅)Fe]PF₆

Ber. C 38,45 H 4,19 S 7,90,

Gef. C 38,85 H 4,26 S 7,79.

IR des Polyjodids in KBr: 3105 (m), 2970 (w), 2925 (m), 2855 (w), 1470 (w), 1445 (s), 1410 (m), 1380 (s), 1235 (m), 1135 (w), 1102 (w), 1086 (w), 1070 (w), 1035 (s), 1000 (w), 850 (s), 735 (w).

Wir danken Herrn Dr. D. ASTRUC (Universität Rennes) für wertvolle Diskussionen und der Firma Henkel & Cie (Düsseldorf) für Sachspenden.

¹ A. N. NESMEYANOV, N. A. VOLKENAU und I. N. BOLESOVA, Tetrahedron Letters **1963**, 1725; Pure Appl. Chem. **17**, 211 [1968].

² D. ASTRUC, Tetrahedron Letters **1973**, 3437.

³ A. N. NESMEYANOV, N. A. VOLKENAU, L. S. SCHILOVTSERA und V. A. PETRAKOVA, J. Organomet. Chem. **61**, 329 [1973].

⁴ W. H. MORRISON, E. Y. HO und D. N. HENDRICKSON, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 3603 [1974].

⁵ D. M. BRAITSCHE und R. KUMARAPPAN, J. Organomet. Chem. **84**, C 37 [1975].

⁶ H. SINGER, J. Organomet. Chem. **9**, 135 [1967].