Protonation of cyclopentadienyl- σ -cyclopentadienyl dicarbonyl iron

By M. L. H. GREEN and P. L. I. NAGY

University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge
(Z. Naturforsch., **18 b**, 162 [1963]; eingegangen am 3. Dezember 1962)

We have recently shown that iron- σ -allyl systems are readily protonated forming ethylenic cations^{1, 2}. It has been noted³ that cyclopentadienyl- σ -cyclopentadienyl-dicarbonyliron, (I), reacted with mineral acids in the presence of quinones forming unstable organometallic cations which could be precipitated with suitable large anions but which were not identified. We have studied the reaction of the complex (I) with hydrogen chloride and shown that it behaves in a similar manner to the iron- σ -allyl complexes and is protonated; a cationic complex containing a cyclopentadiene group, (II) is formed.

Treatment of petrol solutions of (I) with dry hydrogen chloride affords the immediate precipitation of a yellow powder which is very soluble in water. From the aqueous solution the hexafluorophosphate, hexachloroantimonate and perchlorate are readily obtained and may be recrystallised from liquid sulphur dioxide. [Found: C, 37.22; H, 2.58; Fe, 13.7%; CO moles 2.0. Required for $C_{12}H_{11}O_2FePF_6$: C, 37.1; H, 2.84; Fe, 14.4%; CO moles 2.0. Found: C, 41.99; H, 2.67%. Required for $C_{12}H_{11}O_2FeClO_4$: C, 42.0; H, 3.21%.] Conductivity measurements in nitrobenzene show that

the hexafluorophosphate is a 1 : 1 electrolyte, $\Lambda_{25}^\circ = 29.7 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$. The yellow salts are stable in air for short periods and are soluble and not decomposed readily in aqueous solution, liquid sulphur dioxide or acetone. Reaction of the cation (II) hexafluorophosphate with triphenylphosphine at 85° affords a volatile liquid which was identified by the infrared spectrum as cyclopentadiene. The involatile products were shown to contain the cation $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2Ph_3P]^+$.

The infrared spectrum of the hexafluorophosphate, measured in mulls, shows bands at 3115 m, 2920 vw, 2850 vw, 2072 vs, 2033 vs, 1642 s, 1569 w, 1433 s, 1399 m, 1364 s, 1290 w, 1260 w, 1122 w, 1113 w, 1095 m, 1018 m, 976 w, 943 w, 915 m, 878 s, 835 vs, 790 s, 783 m, and 717 s cm^{-1} . The spectrum is consistent with the proposed formulation (II). Similarly the proton magnetic resonance spectrum of the hexafluorophosphate, measured in liquid sulphur dioxide, is consistent with the formulation and shows bands at 4.41 τ (intensity, 5, $\pi-C_5H_5$), 6.56 τ (intensity, 2, $>CH_2$), and a complex band, centres at 3.5 τ and 4.3 τ (intensity, 4, olefinic protons).

Attempts to hydrogenate the cation in methanol using hydrogen and a palladium/charcoal catalyst resulted in the non-stoichiometric adsorption of hydrogen and the formation of mainly the binuclear complex $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ and very small yields of an unidentified organometallic cation which shows CO stretching frequencies at 2090 s and 2140 s.

The cation (II) is the second reported cyclopentadiene complex of this type, the neutral rhenium analogue, $\pi-C_5H_5Re(CO)_2\pi-C_5H_5$, shows only a general resemblance in the infrared and proton magnetic resonance spectra.

The mechanism of the protonation of the complex (I) forming the cation (II) may be considered to be similar to that discussed for the iron- σ -allyl system².

We thank the International Nickel Company (Mond) Ltd. for a gift of iron carbonyl and the Hungarian Relief Fund for financial support (to P. L. I. N.).

¹ M. L. H. GREEN and P. L. I. NAGY, Proc. Chem. Soc. **1961**, 378.

² M. L. H. GREEN and P. L. I. NAGY, J. chem. Soc. [London], **1963**, 189.

³ B. P. HALLAM and P. L. PAUSON, Chem. and Ind. **1955**, 653.

⁴ A. DAVISON, M. L. H. GREEN and G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] **1961**, 653.

⁵ M. L. H. GREEN and G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] **1958**, 4314.

Über einen Neutralkomplex des Wolframs mit 2,2'-Dipyridyl [WDipy₃]

Von S. HERZOG und E. KUBETSCHKE¹

Institut für Anorganische Chemie, Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald

(Z. Naturforsch., **18 b**, 162–163 [1963]; eingeg. am 16. November 1962)

Die Darstellung von Neutralkomplexen des Dipyridyls u. a. auch von Chrom² und Molybdän³ hatte zur Frage nach dem Verhalten des Wolframs geführt.

Etwa 1 g Wolframhexachlorid wurde in etwa 50 ml Äther suspendiert, wobei sich ein Teil mit dunkelbrauner Farbe löste*. Hierzu wurde die berechnete Menge Dipyridyl (Molverhältnis 1 : 3), gelöst in Äther, gegeben. An der Eintropfstelle bildete sich sofort ein grasgrüner, flockiger Niederschlag. Nach Zugabe der ge-

* Bei allen Operationen ist völlig luft- und feuchtigkeitsfreies Arbeiten vorausgesetzt.

¹ Teil der Diplomarbeit E. KUBETSCHKE, Greifswald 1962.

² S. HERZOG u. W. SCHÖN, Z. anorg. allg. Chem. **297**, 323 [1958].

³ S. HERZOG u. I. SCHNEIDER, Z. Chem. **2**, 24 [1962].

samten Dipyridyl-Lösung war alles feste WCl_6 verschwunden, der Niederschlag setzte sich rasch ab, und die überstehende Lösung sah nur noch schwach gelblich aus.

Diese Suspension wurde mit einer Lösung von Dilithium-Dipyridyl in Tetrahydrofuran⁴ (6 Reduktions-Äquivalente) umgesetzt und 15 Stdn. geschüttelt. Nach dieser Zeit wurde der größtenteils amorphe, dunkle Rückstand abfiltriert und mit Benzol extrahiert. Nach Einengen und längerem Kühlstellen des Extraktes schieden sich in geringer Ausbeute tieffarbene Kristalle ab, die sich als frei von Lithium und Chlor erwiesen und deren Analyse auf die Formel WDip_3 deutet.

Gef. W 28,12 N 12,91 C 55,35 H 3,93.

Ber. W 28,18 N 12,88 C 55,22 H 3,71.

An der Luft zersetzen sich die Kristalle fast augenblicklich unter Aufglühen und Ausstoßen von weißem Dipyridyl-Nebel. Sie lösen sich braunrot in Tetrahydrofuran, Pyridin, Benzol, Dioxan und Dimethylformamid, rotviolett etwas in Methanol und Äthanol, rosaviolett spurenweise in Äther, fliederfarben andeutungsweise in Wasser. Luftzutritt führt zu sofortiger Oxydation unter

Farbaufhellung. Beim Versuch zur Sublimation der Kristalle im Hochvakuum trat ab 290° Badtemperatur Zersetzung ein.

Die anaerobe Jodierung in Pyridin führte nach einem Verbrauch von 6 Jodäquivalenten zur W^{6+} -Stufe.

Offenbar liegt also im WDip_3 das Wolfram in der Oxydationsstufe Null vor, in Analogie zu CrDip_3 und MoDip_3 .

Bei Zimmertemperatur wurde in einer vorläufigen Messung ein effektives magnetisches Moment von 1,03 Bohrschen Magnetonen gefunden, was der obigen Auffassung nicht widerspricht. Ein Vergleich der Eigenschaften des WDip_3 mit denen der anderen von uns dargestellten Elementdipyridyle findet sich in einer zusammenfassenden Übersichtsarbeit in der Zeitschrift für Chemie⁴. Dort werden auch die Bindungsfragen im Zusammenhang diskutiert und weitere Literatur angegeben. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Für die magnetische Messung danken wir Herrn W. KALIES.

⁴ S. HERZOG u. R. TAUBE, Z. Chem. **2**, 208 [1962]; R. TAUBE u. S. HERZOG, Z. Chem. **2**, 225 [1962].

ADP-1-N-Oxyd-Synthese und Inkorporierung in Polyadenylsäure

Von F. CRAMER, K. RANDEATH und E. A. SCHÄFER

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Darmstadt

(Z. Naturforsch. **18 b**, 163 [1963]; eingegangen am 26. November 1962)

Wir konnten früher zeigen, daß sich die 1-N-Oxydation von Adenin und Adenosin¹ auch auf ADP und ATP übertragen läßt², wobei allerdings wegen des tiefen p_{H} -Wertes eine teilweise Hydrolyse des Polyphosphates auftrat. Die Oxydationsreaktion läßt sich jedoch auch unter milderer Bedingungen durchführen, wenn man Perphthalat als Oxydans verwendet^{3, 4}: ADP geht bei p_{H} 7 glatt in ADP-1-N-Oxyd über. Das N-Oxyd wird durch Polynucleotid-Phosphorylase in Poly-A eingebaut.

Beschreibung der Versuche

Oxydation: 1 mMol ADP wird bei p_{H} 7,0 und Raumtemperatur einige Stdn. mit einem dreifach molaren Überschuß von Natriummonoperphthalat behandelt. ADP-1-N-Oxyd wird in 48,7% Ausbeute säulenchromatographisch (Dowex-1-Bicarbonat⁵) isoliert.

Papierchromatographie: Zur Trennung von ADP und ADP-1-N-Oxyd eignet sich das Laufmittel Isopropanol – 1-proz. Ammonsulfat (2 : 1)⁶. Papier: Ederol 202, in 1-proz. Ammonsulfat getränkt (Fa. Binzer, Hatzfeld/Eder). Polynucleotide bleiben hiermit am Start des Chromatogramms zurück.

Enzymatische Versuche: Bedingungen wie bei l. c.⁷. Die Ansätze enthielten jeweils in einem Endvolumen

von 0,5 ml 5 μMol ADP, 5 μMol ATP, 2,5 μMol MgCl_2 , 100 μMol Tris-Puffer (p_{H} 8:1), Rohextrakt aus *Azotobacter vinelandii* (entsprechend 0,1 mg Protein) und zusätzlich ADP-1-N-Oxyd (1 und 5 und 25 μMol). Der Verlauf der Reaktion wurde papierchromatographisch verfolgt und die UV-Spektren der am Start der Chromatogramme zurückbleibenden Substanzen nach Elution gemessen.

Ergebnisse und Diskussion

Bei einem Verhältnis von ADP-1-N-Oxyd : ADP von 5 : 1 und 1 : 1 zeigen die Spektren der am Start zurückgebliebenen Polymeren nach einer Reaktionsdauer von 100 Stdn. bei 30°C deutliche Maxima bei 233 $m\mu$. Dieses Maximum ist für die 1-N-Oxyde von Adenin und seinen Derivaten typisch¹.

Das Reaktionsprodukt ist nicht dialysierbar; auch das Dialysat weist das Maximum bei 233 $m\mu$ auf. Wir folgern aus diesen Ergebnissen, daß das N-Oxyd enzymatisch in das Polymere eingebaut wird. Inkubiert man ADP-1-N-Oxyd ohne Zusatz von ADP und ATP mit dem Rohextrakt (MgCl_2 - und Pufferkonzentration wie oben), so läßt sich das Auftreten von Polynucleotiden erst nach einer Latenzperiode von etwa 100 Stdn. nachweisen. Auch hier zeigen die Spektren der am Start zurückbleibenden Polymeren das typische Maximum bei 233 $m\mu$.

Der Verlauf der Einbaureaktionen kann nach alkalischem Abbau des Polynucleotids quantitativ verfolgt werden. Hierüber soll später ausführlich berichtet werden.

¹ M. A. STEVENS, D. J. MAGRATH, H. W. SMITH u. G. B. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2755 [1958].

² F. CRAMER u. K. RANDEATH, Angew. Chem. **70**, 571 [1958].

³ S. FREDERIKSEN u. H. KLENOW, Biochem. biophysic. Res. Commun. **2**, 329 [1960].

⁴ H. KLENOW u. S. FREDERIKSEN, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **52**, 384 [1961].

⁵ A. MARTONOSI, Biochem. biophysic. Res. Commun. **2**, 12 [1960].

⁶ N. ANAND, V. M. CLARK, R. H. HALL u. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1952**, 3665.

⁷ K. RANDEATH u. F. CRAMER, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **61**, 346 [1962].