

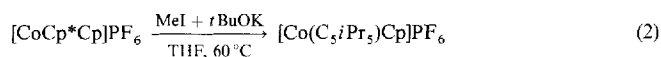
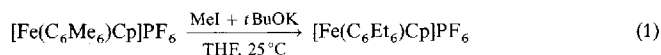
Das erste Decaisopropylmetallocen: Eintopfsynthese von $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{iPr}_5)_2]\text{PF}_6$ aus $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]\text{PF}_6$ unter Knüpfung von zwanzig C-C-Bindungen**

Dirk Buchholz und Didier Astruc*

Dr. Françoise Moulines zum 60. Geburtstag gewidmet

Decamethylmetallocene $[\text{MCp}^*_2]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$)^[1-3] sind nützliche magnetische Materialien^[1] und Katalysatoren^[2]. Übergangsmetallkomplexe mit Penta-isopropylcyclopentadienyl-Liganden zeigen eine ungewöhnliche Orientierung der ringförmigen Einheiten^[4,5] und bilden einen neuen Typ chiraler Metallocene^[6]. Ihre auffallende Stabilität legt ihre Anwendung in der Chemotherapie und der Katalyse nahe. Sitzmann et al.^[4,7] haben gezeigt, daß bei der Reaktion von Penta-isopropylcyclopentadienylsodium mit Eisenchlorid nicht Decaisopropylferrocen, sondern über Elektronentransfer das Radikal C_5iPr_5 gebildet wird^[7]. Wir stellen nun die Synthese des ersten Decaisopropylmetallocens vor und vergleichen die Homologisierungen von Decamethylcobaltocenium und Decamethylrhodocenium auf unserem „Von-innen-nach-außen“-Weg.

Die Homologisierung permethylierter Liganden in kationischen 18-Elektronen-Komplexen mit CH_3I im Überschuß und $t\text{BuOK}$ gelingt bei Sandwichkomplexen von Übergangsmetallen der ersten Reihe, die nur einen permethylierten Ring enthalten [Gl. (1) und (2)].



Versuche, diesen Weg auf Sandwichkomplexe mit Metallen der ersten Reihe der Übergangselemente, in denen beide Ringe permethyliert sind, zu übertragen, scheiterten. Ausgehend von $[\text{FeCp}^*(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{PF}_6$ erhält man ein Gemisch mit teilweise ethylierten Komplexen^[8a]. Bei der Reaktion von $[\text{CoCp}^*_2]\text{PF}_6$ ^[9] mit MeI im Überschuß und $t\text{BuOK}$ in THF oder mit MeI und KOH in Dimethoxyethan (DME) bei 60 °C gelingt durch wiederholte Behandlung des jeweils erhaltenen Produktgemisches die sukzessive Einführung weiterer Methylgruppen, wobei nach sieben aufeinanderfolgenden Reaktionen mit 69% Permethylierung (dies entspricht in etwa 14 eingeführten Methylgruppen pro Komplex) die sterische Sättigung erreicht ist (Abb. 1).

Welches Ergebnis erhält man nun bei der Methylierung von Decamethylrhodocenium? (In Decamethylrhodocenium sind die beiden ringförmigen Liganden aufgrund des größeren Atomradius von Rhodium weiter voneinander entfernt). Decamethylrhodocenium-hexafluorophosphat **1** wurde durch zwölfstündige Reaktion von $[\{\text{RhCp}^*_2\text{Cl}_2\}_2]$ mit Cp^*Li in THF bei -10 °C, anschließender Metathese mit wäßriger HPF_6 und Umkristallisierung aus Aceton/Alkohol in 42% Ausbeute dargestellt^[10,11]. Die Reaktion von $[\text{RhCp}^*_2]\text{PF}_6$ mit KOH und MeI in

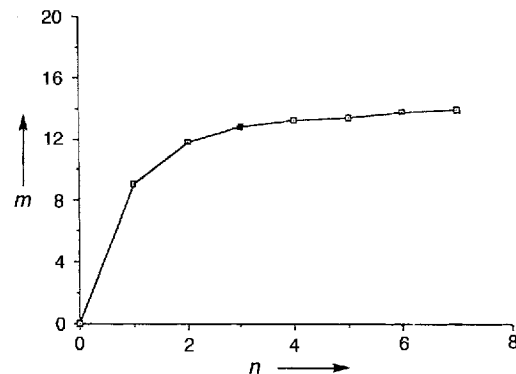
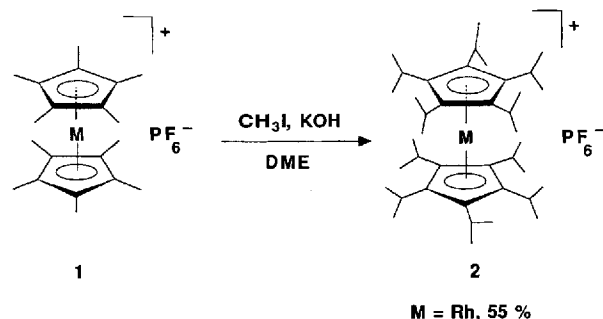


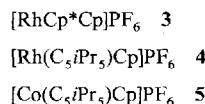
Abb. 1. Zahl m der eingeführten Methylgruppen von $[\text{CoCp}^*_2]\text{PF}_6$ in Abhängigkeit von der Zahl n der aufeinanderfolgenden Reaktionen mit KOH im Überschuß und MeI in DME bei 60 °C.

DME (2 d, 60 °C) lieferte nach Umkristallisieren aus Aceton/Alkohol in 55% Ausbeute $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{iPr}_5)_2]\text{PF}_6$ **2**^[12] (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **2**. CH_3I und KOH werden im Überschuß eingesetzt. Für $\text{M} = \text{Co}$ ist die Reaktion nicht vollständig.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** in $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$ zeigt für die zehn äquivalenten Methinprotonen ein Septett bei $\delta = 2.88$ und für die *endo*- und *exo*-Methylgruppen zwei Dubletts bei $\delta = 1.17$ und 1.34, wie aufgrund der Orientierung der *iPr* Gruppen in C_5iPr_5 Komplexen zu erwarten. Die Signale der Methylgruppen koaleszieren bei 135 °C; der Komplex zersetzt sich bei dieser Temperatur nicht. Die Rotationsbarriere der zehn *iPr*-Gruppen in **2** wurde zu $\Delta G^\ddagger = 85.5 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt^[13]. Läßt man **3**^[14] mit KOH und MeI (60 °C, 3 h) reagieren, erhält man nach Umkristallisieren aus Aceton/Alkohol in 80% Ausbeute **4**^[15]. Im ^1H -NMR-Spektrum von **4** in $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$ koaleszieren die Signale bei 60 °C, $\Delta G^\ddagger = 70.3 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Koaleszenztemperatur liegt für **5**^[5] bei 77 °C, $\Delta G^\ddagger = 71.3 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.



Der Unterschied der ΔG^\ddagger -Werte für **4** und **5** spiegelt die geringe Wechselwirkung zwischen dem C_5iPr_5 - und dem Cp-Ring wider. Dagegen ist die Rotationsbarriere in **2** aufgrund der wechselseitigen sterischen Hinderung der beiden C_5iPr_5 -Ringe erwartungsgemäß höher als in **4** und **5**. Die Orientierung der beiden C_5iPr_5 -Ringe in **2** führt bei niedriger Temperatur zu zwei möglichen Diastereomeren (Abb. 2; **A**: im Uhrzeigersinn/im Uhrzei-

[*] Prof. D. Astruc, Dr. D. Buchholz
Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique
Université Bordeaux I, URA CNRS 35
351, cours de la Libération, F-33405 Talence Cédex (Frankreich)
Telefax: Int. + 56846646

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS, der Université Bordeaux I und der Region Aquitaine gefördert. D. Buchholz wurde ein Postdoktorandenstipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft gewährt.

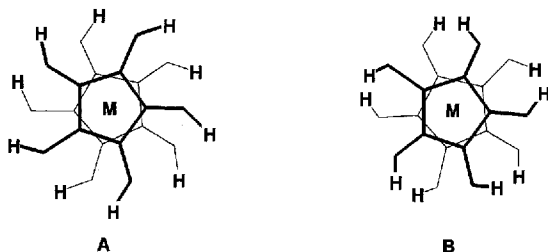


Abb. 2. Die beiden möglichen Konformationen von Decaisopropylmetallocenen A: Uhrzeigersinn/Uhrzeigersinn, B: Uhrzeigersinn/gegen Uhrzeigersinn. Im vorliegenden Fall ist $M = Rh^+$.

gersinn und B: im Uhrzeigersinn/gegen den Uhrzeigersinn). B sollte – wie Molekülmodelle^[15] von 2 zeigen – begünstigt sein und 2 liegt in der Tat, wie ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch gefunden wurde^[12], ausschließlich als Diastereomer B vor.

Fassen wir zusammen: Der Permethylierung beider Ringe in vollständig permethylierten kationischen 18-Elektronen-Sandwichkomplexen unter Bildung des ersten Decaisopropylmetallocens gelingt mit Metallen aus der zweiten Reihe der Übergangselemente, jedoch nicht mit Metallen aus der ersten Reihe.

Arbeitsvorschrift

2 und 4: 518 mg (1 mmol) 1 und 5,6 g (100 mmol) KOH (gepulvert) werden im Vakuum bei 60 °C 3 h getrocknet. Eine Lösung aus 14,2 g (100 mmol) CH₃I in 20 mL entgastem DME wird zugegeben, einen Tag auf 60 °C erhitzt, die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der feste Rückstand wird in CH₂Cl₂ und Wasser gelöst. Die wässrige Phase wird mit HCl neutralisiert und mit CH₂Cl₂ gewaschen. Die vereinigten wässrigen Extrakte werden mit wässriger HPF₆-Lösung (5%) ausgeschüttelt, über Na₂CO₃ filtriert und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand aus Aceton/Ethanol bei –20 °C umkristallisiert. Man erhält 440 mg (55%) 2 (gelbe Kristalle). Korrekte C,H-Analyse; ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren siehe Lit. [12]. Komplex 4 ist ausgehend von 3 analog synthetisiert worden (Reaktionszeit 3 h, 80% Ausbeute, siehe Lit. [15]).

Eingegangen am 25. Februar 1994 [Z 6714]

- [1] a) J. S. Miller, A.-J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 385; b) W. E. Broderick, J. A. Thomson, E. P. Day, B. M. Hoffman, *Science* **1990**, 249, 401.
- [2] a) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 51; b) T. J. Marks, *Science* **1982**, 217, 989.
- [3] a) P. Jutz, *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 1731; b) R. B. King, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 20, 155; c) G. P. Pez, J. N. Armor, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, 19, 1; d) Neueste Übersichten über Komplexe mit sperrigen Cyclopentadienylliganden: J. Okuda, *Top. Curr. Chem.* **1991**, 160, 97; C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 33, 291.
- [4] H. Sitzmann, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2311.
- [5] B. Gloaguen, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4607.
- [6] H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 151.
- [7] a) H. Sitzmann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1027; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 971; b) H. Sitzmann, H. Bock, R. Boese, T. Dezember, Z. Havlas, W. Kaim, M. Moscherloch, L. Zanathy, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12003.
- [8] a) D. Astruc, J.-R. Hamon, G. Althoff, E. Román, P. Batail, P. Michaud, J.-P. Mariot, F. Varret, D. Cozak, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5445; b) J.-R. Hamon, J.-Y. Saillard, A. Le Beuze, M. McGlinchey, D. Astruc, *ibid.* **1982**, 104, 7549; c) D. Astruc, *Top. Curr. Chem.* **1991**, 160, 47.
- [9] U. Kölle, F. Khouzami, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 658; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 640.
- [10] In der Zwischenzeit wurde eine alternative Synthese von [RhCp*]PF₆ beschrieben: U. Kölle, W. Kläui, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 75.
- [11] a) Die Kristallstrukturanalyse von 1 bestätigt die gestaffelte Konformation [11 b]; b) L. Zsolnai, G. Huttner, D. Buchholz, D. Astruc, unveröffentlicht.
- [12] 2: ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆NO₂, 25 °C, TMS): $\delta = 1.17$ (d, 30 H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz), 1.34 (d, 30 H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz), 2.88 (sept, 10 H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz); ¹³C-NMR (50.3 MHz): $\delta = 24.4$ (s), 26.2 (s), 26.7 (s), 114.8 (d, ¹J_{CH} = 8 Hz). Mehrere Versuche, die Struktur von 2 zu lösen, waren erfolglos. Die vorhande-

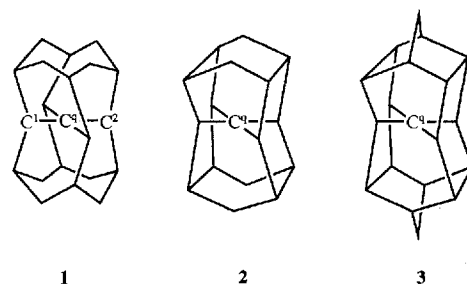
nen röntgenstrukturanalytischen Daten sind jedoch mit Form B (Abb. 2) vereinbar [11 b].

- [13] Diskussion der Fehler bei der NMR-spektroskopischen Ermittlung von ΔG^\ddagger -Werten: D. Kost, E. H. Carlson, M. Raban, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 656.
- [14] B. L. Both, R. N. Haszeldine, M. Hill, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1299.
- [15] 4: NMR (250 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 1.24$ (d, 15 H, ³J_{HH} = 7.3 Hz), 1.30 (d, 15 H, ³J_{HH} = 7.3 Hz), 2.90 (Hept, 1 H, ³J_{HH} = 7.3 Hz), 5.78 (s, 5 H); ¹³C-NMR (62.9 MHz): $\delta = 20.3$ (s), 24.5 (s), 27.0 (s), 87.8 (d, ¹J_{CH} = 6.7 Hz), 112.8 (d, ¹J_{CH} = 8.1 Hz). Korrekte C,H-Analyse. Die Röntgenstrukturanalyse von 5 zeigt die einheitliche Orientierung der fünf Isopropylgruppen: M. Cotrait, D. Buchholz, D. Astruc, unveröffentlicht.

Octaplan: ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit ungewöhnlich niedriger Ionisierungsenergie und einem planar-tetrakoordinierten Kohlenstoffatom im Radikalkation**

Jennifer E. Lyons, Danne R. Rasmussen, Mark P. McGrath, Ross H. Nobes und Leo Radom*

Wir haben vor kurzem die Alkaplane als eine neue Klasse gesättigter Kohlenwasserstoffe mit einem potentiell planar-tetrakoordinierten Kohlenstoffatom vorgeschlagen^[1]. Die Alkaplane bestehen im wesentlichen aus einer C^q(CH)₄-Einheit mit dem angestrebten planaren quartären Kohlenstoffatom (C^q), die oben und unten von Cycloalkan-Einheiten überdacht ist. Mit ab-initio-Rechnungen detailliert charakterisiert wurden beispielsweise Octaplan 1, Hexaplan 2 und Biheptaplan 3^[1, 2].



Nach unseren Rechnungen hat Octaplan eine Struktur mit S₄-Symmetrie (Abb. 1) und mit der größten Annäherung an die Planarität, die bisher für ein tetrakoordiniertes Kohlenstoffatom in einem neutralen, gesättigten Kohlenwasserstoff beschrieben wurde^[3]. Der Winkel C¹-C^q-C², der bei ebener Anordnung 180° beträgt, wurde für Octaplan 1 zu 168.8° bestimmt.

Ein herausragendes Merkmal der elektronischen Struktur der Alkaplane ist, daß das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) im wesentlichen ein am quartären Kohlenstoffatom lokalisiertes p-Orbital mit einem freien Elektronenpaar ist, wie für Octaplan in Abbildung 1 gezeigt. Daraus sollten sich interessante chemische und physikalische Eigenschaften ergeben. Vor allem ist zu erwarten, daß die Ionisierungsenergien der Alkaplane er-

[*] Prof. L. Radom, J. E. Lyons, D. R. Rasmussen, Dr. M. P. McGrath
Research School of Chemistry, Australian National University
Canberra, ACT 0200 (Australien)
Telefax: Int. + 6/249-0750
Dr. R. H. Nobes
Australian National University Supercomputer Facility
Australian National University

[**] Diese Arbeit wurde von der Australian National University gefördert (Stipendium für J. E. L., Zuteilung von Rechenzeit am Fujitsu-VP2200-Rechner).