

Notizen

Oxidative Addition mit 5-Brompentamethyl-1,3-cyclopentadien: Ein neues Verfahren zur Synthese von (Pentamethylcyclopentadienyl)- metall-Verbindungen

Peter Jutzi* und Karl-Heinz Schwartzen

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 12. August 1988

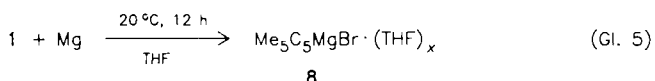
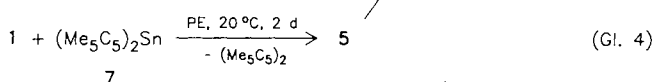
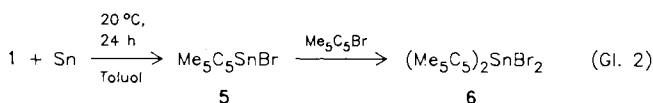
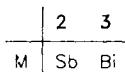
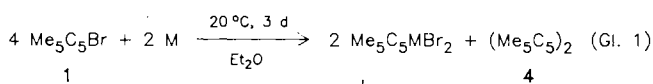
Keywords: 1,3-Cyclopentadiene, 5-brompentamethyl- / (Pentamethylcyclopentadienyl)metal compounds

Oxidative Addition with 5-Brompentamethyl-1,3-cyclopentadiene: A new Method for the Synthesis of (Pentamethylcyclopentadienyl)metal Compounds

The metals antimony, bismuth, tin, and magnesium react with $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Br}$ (**1**) in good yields and under mild conditions to give pentamethylcyclopentadienyl compounds of the type $(\text{Me}_5\text{C}_5)_x\text{MBr}_y$ (**2**, **3**, **6**, **8**). The reaction of decamethylstannocene (**7**) or bromo(pentamethylcyclopentadienyl)stannylen (**5**) with **1** leads to dibromobis(pentamethylcyclopentadienyl)stannane (**6**).

Vor kurzem stellten wir erstmals 5-Brom-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (**1**) dar¹⁾. Im folgenden beschreiben wir beispielhaft einige Reaktionen, die zeigen, daß dieses Alkylbromid hervorragend zur Synthese von Verbindungen geeignet ist, die σ - oder π -gebundene Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden enthalten. Unter teilweise überraschend milden Reaktionsbedingungen erfolgt oxidative Addition von **1** an Metalle oder an Verbindungen, in denen das jeweilige Metallatom in niedriger Oxidationsstufe vorliegt.

Bei der Umsetzung einer Suspension von pulverisiertem Antimon in Diethylether mit einer Hexanlösung von **1** entsteht nach mehrtägiger Reaktion bei 20°C in hohen Ausbeuten (Pentamethylcyclopentadienyl)antimondibromid (**2**). Daneben wird noch das C—C-



PE = Petrolether, Siedebereich 30/70°C

Kopplungsprodukt 1,1',2,2',3,3',4,4',5,5'-Decamethylbi-2,4-cyclopentadien-1-yl²⁾ (**4**) gebildet (Gl. 1). Analog verläuft die Umsetzung des pulverisierten Metalls Bismut mit **1** zu (Pentamethylcyclopentadienyl)bismutdibromid (**3**) (Gl. 1). Die Substanzen **2** und **3** fallen als gelbes bzw. rotbraunes Pulver an. Die Antimonverbindung **2** ist auf anderem Wege nur schwierig in reiner Form darzustellen³⁾. Aus Lösungen von **2** scheidet sich bei Lichteinwirkung langsam elementares Antimon ab. Die Bismutverbindung **3** war bisher unbekannt. Das Lösungsverhalten von **3** deutet auf die Bildung von Koordinationspolymeren⁴⁾ hin: Einmal isoliertes Produkt ist nicht mehr vollständig in Lösung zu bringen.

Unter vergleichbar milden Bedingungen reagiert elementares Zinn mit **1** in Toluol zum bekannten Dibrombis(pentamethylcyclopentadienyl)stannan²⁾ (**6**). Als primäres Reaktionsprodukt entsteht vermutlich Brom(pentamethylcyclopentadienyl)stannylen (**5**), mit welchem sich **1** unter nochmaliger oxidativer Addition weiter zu **6** umsetzt (Gl. 2).

Mit Decamethylstannocen⁶⁾ (**7**) reagiert **1** ebenfalls zu **6**. Über einen oxidativen Additions- und reduktiven Eliminierungsprozeß wird aus den Reaktanten neben **4** intermediär wieder Stannylen **5** gebildet, welches mit **1** zu **6** weiterreagiert (Gl. 4). Der letzte Schritt in den Reaktionen nach Gl. (2) und (4) läßt sich in einem separaten Versuch nachweisen: So führt die Umsetzung von **5**⁵⁾ mit **1** zur Zinnverbindung **6** (Gl. 3).

Mit dem Einsatz des Alkylbromids **1** bietet sich jetzt auch die Möglichkeit, die Grignardverbindung (Pentamethylcyclopentadienyl)magnesiumbromid auf klassischem Weg zu synthetisieren (Gl. 5). In Tetrahydrofuran als Lösungsmittel läßt sich der Komplex **8** darstellen, der in Form farbloser Kristalle anfällt. Die Identifizierung von **8** erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch sowie durch Hydrolyse, welche nahezu quantitativ Pentamethylcyclopentadien⁷⁾ liefert.

Die beschriebenen Beispiele belegen die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten für das Brompentamethylcyclopentadien **1**. Untersuchungen mit weiteren Metallen, auch aus dem d- und f-Block⁸⁾, sowie mit anderen niederwertigen Metallverbindungen sind in Vorbereitung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. — Schmelzpunkte: Büchi 510. — ¹H-NMR-Spektren: Bruker AM 300 (300 MHz), ext. TMS. — ¹³C{¹H}-NMR-Spektren: Bruker AM 300 (75 MHz), ext. TMS. — ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren (breitbandentkoppelt): Bruker AM 300 (111.9 MHz), ext. Me₄Sn. — Massenspektren:

Varian 311 A (70 eV), 300 μ A Emission), es sind nur charakteristische Fragmente angegeben. — CH-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen; Perkin-Elmer-240-Elementaranalysator des mikroanalytischen Labors der Fakultät Chemie, Universität Bielefeld. Brom-Bestimmung nach Schöniger.

Dibrom(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)siban (2): Eine Mischung aus 1.18 g (9.69 mmol) Antimonpulver, 20.5 ml einer 0.73 M Lösung von **1** (15.01 mmol) in Hexan und 50 ml Diethylether wird 3 d bei ca. 20°C unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend filtriert man vom überschüssigen Antimon ab, engt die Lösung auf ca. 40 ml ein (dabei fällt schon etwas Produkt aus) und läßt ca. 12 h bei -70°C stehen. Die Solventien werden in der Kälte dekantiert, der Rückstand wird dreimal mit 2 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet; dabei wird **2** als gelbes Pulver erhalten. Schmp. 142–144°C, Ausb. 2.58 g (82.5%, bezogen auf eingesetztes **1**). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.63 (s, CH₃). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 10.54 (C-Me), 123.50 (C-Me). — MS [*m/z* (rel. Int. %)]: M⁺ 416 (7.0), Me₅C₅SbBr⁺ 337 (9.0), Me₅C₅⁺ 135 (100).

C₁₀H₁₅Br₂Sb (416.8) Ber. C 28.82 H 3.63 Br 38.34
Gef. C 30.10 H 3.93 Br 38.7

Durch schnelle Zersetzung (HBr-Abspaltung) der Verbindung ist es nicht möglich, eine genauere CH-Analyse zu erhalten.

Dibrom(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)bismutan (3): Eine Mischung aus 3.25 g (15.53 mmol) Bismutpulver, 36.6 ml einer 0.67 M Lösung von **1** (25.89 mmol) in Hexan und 50 ml Diethylether wird 3 d bei ca. 20°C gerührt; dabei fällt ein rotbrauner Feststoff aus. Nach Dekantieren der Solventien wird der Rückstand dreimal mit 10 ml Hexan/Diethylether (1:1) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man nimmt in 90 ml THF auf und filtriert vom überschüssigen Bismut ab. Nach Abdampfen des Solvens i. Vak. wird **3** in Form eines rotbraunen Pulvers erhalten. Schmp. 230°C (Zers.), Ausb. 4.50 g (69%, bezogen auf eingesetztes **1**). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.06 (s, CH₃). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.54 (s, CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 10.84 (C-Me), 124.27 (C-Me). — MS [*m/z* (rel. Int. %)]: M⁺ 504 (2.9), Me₅C₅BiBr⁺ 425 (3.3), BiBr₂⁺ 369 (3.0), BiBr⁺ 288 (4.4), Bi⁺ 209 (11.9), Me₅C₅⁺ 135 (100).

C₁₀H₁₅BiBr₂ (504.0) Ber. C 23.83 H 3.00 Br 31.71
Gef. C 24.28 H 3.07 Br 32.6

Der Hexan/Diethylether-Extrakt wird nach Abdampfen der Lösungsmittel ohne weitere Reinigung als 1,1',2,2',3,3',4,4',5,5'-Decamethylbi-2,4-cyclopentadien-1-yl (**4**) identifiziert. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.78 und 1.70 (2s, je 12H, 2-5,2'-5'-CH₃), 1.18 (s, 6H, 1,1'-CH₃).

Dibrombis(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)stannan (6)

a) **Umsetzung von Me₅C₅Br (1) mit Zinnpulver:** Eine Suspension von 3.00 g (25.28 mmol) Zinnpulver in 150 ml Toluol wird bei ca. 20°C mit einer Lösung von 4.73 g (21.97 mmol) **1** in 10 ml Toluol versetzt und 21 h gerührt. Nach Abfiltrieren des überschüssigen Zinns engt man die Lösung i. Vak. bis zur Trockne ein. Der Rückstand wird in 20 ml Petrolether aufgenommen, gegebenenfalls wird filtriert. Umkristallisation aus Petrolether liefert **6** in Form von

rotorange Kristallen. Schmp. 88–91°C, Ausb. 2.40 g (40%, bezogen auf eingesetztes **1**). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.77 (s, ³J_{117,119Sn,1H} = 41.4 Hz, Me₅C₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.40 (C-Me), 123.86 (C-Me). — ¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃): δ = -58.5.

b) **Umsetzung von 1 mit Decamethylstannocen (7):** Eine Lösung von 1.02 g (4.75 mmol) **1** in 20 ml Petrolether wird bei ca. 20°C zu 1.02 g (2.62 mmol) **7** in 35 ml Petrolether getropft. Dann wird 2 d gerührt. Anschließend filtriert man den Niederschlag ab und engt die Lösung i. Vak. auf ca. 5 ml ein. Nach 24stdg. Kühlen auf -30°C und Umkristallisieren aus Petrolether wird **6** in Form von rotorange Kristallen erhalten. Schmp. 88–90°C, Ausb. 0.86 g (66%, bezogen auf eingesetztes **1**). Die ermittelten spektroskopischen Daten stimmen mit den bereits beschriebenen überein.

c) **Umsetzung von 1 mit Brom(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)stannolen (5):** Zu 0.91 g (2.73 mol) **5** in 30 ml Petrolether werden bei ca. 20°C 0.59 g (2.74 mmol) **1** in 5 ml Toluol gegeben. Es wird 20 h gerührt, dann der Niederschlag abfiltriert und die Lösung i. Vak. bis zur Trockne eingengt. Umkristallisation des Rückstands aus Toluol liefert **6** in Form von rotorange Kristallen. Schmp. 88–90°C, Ausb. 0.91 g (61%, bezogen auf eingesetztes **1**). Spektroskopische Daten wie oben.

(**Pentamethylcyclopentadienyl**)magnesiumbromid · (THF)_x (**8**): Zu 0.40 g (16.45 mmol) Magnesiumspänen in 50 ml THF werden 20.5 ml einer 0.73 M Lösung von **1** (15.01 mmol) in Hexan gegeben. Es wird über Nacht gerührt (nach ca. 20 min tritt Erwärmung ein). Das überschüssige Magnesium wird abfiltriert, die Lösung auf ca. 40 ml eingengt und 3 d bei -30°C gehalten; dabei fällt die Grignardverbindung in Form von farblosen Kristallen an. Ausb. 3.45 g (38%, x = 5). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3.60 (br. s, 20H, THF), 2.16 (s, 15H, CH₃), 1.34 (br. s, 20H, THF).

CAS-Registry-Nummern

1: 116889-30-6 / **2:** 116889-31-7 / **3:** 116889-32-8 / **4:** 69446-48-6 / **5:** 116889-33-9 / **6:** 69446-45-3 / **7:** 69446-44-2 / Me₅C₅MgBr: 116889-34-0 / Sb: 7440-36-0 / Bi: 7440-69-9 / Sn: 7440-31-5 / Mg: 7439-95-4

¹¹ F. X. Kohl, K. H. Schwartz, P. Jutzi, *Zh. Org. Khim.* **24** (1988) 1109.

¹² P. Jutzi, F. X. Kohl, *J. Organomet. Chem.* **164** (1979) 141.

¹³ Th. Wippermann, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, 1982.

¹⁴ Die Röntgenstrukturanalyse der Stammverbindung C₅H₅BiCl₂ belegt, daß diese Substanz in kristalliner Form als Koordinationspolymer vorliegt: W. Frank, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, persönliche Mitteilung.

¹⁵ P. Jutzi, B. Hielscher, *Organometallics* **5** (1986) 1201.

¹⁶ P. Jutzi, F. X. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Chem. Ber.* **113** (1980) 757.

¹⁷ L. de Vries, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 1838; U. Burger, A. Delay, F. Mazenod, *Helv. Chim. Acta* **57** (1974) 2106.

¹⁸ Aus in situ dargestelltem Me₅C₅Li und Ytterbium entsteht in Gegenwart von LiI die Verbindung Li[YbI₃(Me₅C₅)](Et₂O)₂: P. L. Watson, J. F. Whitney, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3271.

[223/88]