

Kurzmitteilung / Short Communication

Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Liganden, V¹⁾

Synthese von 4-*tert*-Butyl-1,2-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Komplexen des Eisens und Cobalts

Jun Okuda

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 2. Januar 1989

Key Words: Cobaltocenes, highly substituted / Cyclopentadienyl ligand, sterically demanding / Ferrocenes, highly substituted / Hindered rotation of ring ligands

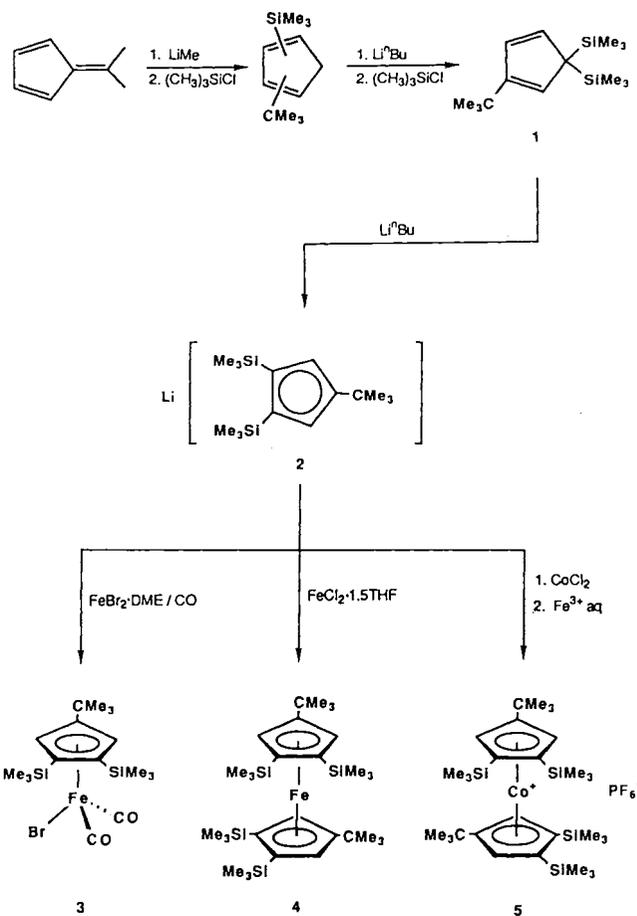
Complexes with Sterically Demanding Ligands, V¹⁾. — Synthesis of 4-*tert*-Butyl-1,2-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl Complexes of Iron and Cobalt

2-*tert*-Butyl-5,5-bis(trimethylsilyl)-2,4-cyclopentadiene (**1**) is prepared in a one-pot synthesis starting from 1,1-dimethylfulvene. Deprotonation of **1** with *n*-butyllithium yields the lithium derivative $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_2(\text{CMe}_3)(\text{SiMe}_3)_2]$ (**2**) which is treated with $\text{FeBr}_2 \cdot \text{DME}$ and CO to cleanly give $[\text{C}_5\text{H}_2(\text{CMe}_3)(\text{SiMe}_3)_2]\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ (**3**). Ferrocene and cobaltocenium cation derivatives $[\text{C}_5\text{H}_2(\text{CMe}_3)(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Fe}$: **4**; $\text{M} = \text{Co}^+ \text{PF}_6^-$: **5**) have also been synthesized using **2**. Variable-temperature ¹H-NMR spectroscopy shows that rotation of the five-membered ring about the metal-ring axis is hindered in these metallocenes.

Der 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Ligand (Si_3Cp) ermöglicht aufgrund seines extremen sterischen Anspruchs, seiner ausgeprägten Lipophilie und der Tendenz zur Ausbildung kovalenter Ring-Zentralmetall-Bindungen den Zugang zu Verbindungen der Hauptgruppenelemente²⁾ sowie der f-Elemente³⁾ mit teilweise neuartigen Strukturen und Eigenschaften, die sich jeweils von den entsprechenden C_5H_5 - bzw. C_5Me_5 -Derivaten wesentlich unterscheiden. In der Reihe der Übergangsmetalle haben wir gefunden, daß beispielsweise die Bildung des Ferrocen-Derivates $\text{Fe}(\text{Si}_3\text{Cp})_2$ über eine langlebige Zwischenstufe mit nur einem Ringliganden abläuft⁴⁾ und daß in diesem Metallocen die Rotation der Fünfring-Liganden um die Metall-Ring-Achse gehindert ist⁵⁾. Nachfolgend stellen wir mit dem 4-*tert*-Butyl-1,2-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Liganden (BuSi_2Cp) ein verwandtes System⁶⁾ vor und beschreiben einige Komplexe dieses außerordentlich sperrigen Liganden.

Läßt man auf *tert*-Butylcyclopentadienyllithium, das bequem durch Addition von Methylolithium an 1,1-Dimethylfulven erhältlich ist⁷⁾, Chlortrimethylsilan einwirken, so bildet sich nach GC/MS-Analyse und ¹H-NMR-Spektroskopie in Ausbeuten von über 85% ein Isomerenmisch von *tert*-Butyl-trimethylsilylcyclopentadien. Dieses kann ohne Isolierung im Eintopfverfahren mit *n*-Butyllithium deprotoniert und mit Chlortrimethylsilan umgesetzt werden und ergibt nach Vakuumdestillation in etwa 70proz. Ausbeute bezogen auf eingesetztes 1,1-Dimethylfulven *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)cyclopentadien (**1**) als farblose, wenig luftempfindliche Flüssigkeit. Die NMR-spektroskopischen Daten weisen darauf hin, daß bei Abwesenheit sigmatroper H- bzw. Silyl-Gruppen-Wanderungen

das Isomer mit den beiden Trimethylsilyl-Gruppen in der 5- und mit der *tert*-Butyl-Gruppe in der 2-Stellung vorliegt⁸⁾. So weist das ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = -0.09$ ein scharfes Singulett für die 18 Protonen der beiden äquivalenten Trimethylsilyl-Gruppen, ein weiteres Singulett bei $\delta = 1.18$ für die 9 Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe sowie bei $\delta = 6.04$, 6.39 und 6.68 Resonanzlinien jeweils der Intensität 1 eines ABX-Spinsystems für die Ringprotonen 1-, 3- und 4-H auf. Im ¹³C-NMR-Spektrum erkennt man neben Resonanzen für die Trimethylsilyl-Gruppen und für die *tert*-Butyl-Gruppe zwei Singuletts bei $\delta = 156.57$ und 54.36 für die tertiären Ring-Atome C-2 bzw. C-5 sowie bei $\delta = 126.71$, 130.28 und 136.01



Dubletts für C-1, -3 und -4. Charakteristisch ist, daß das Signal für das Atom C-1 verglichen mit den chemischen Verschiebungen der entsprechenden Resonanz in $C_5H_3(SiMe_3)_2X$ ($X = SiMe_3$; $\delta = 144.65^{10}$; $X = BBr_2$; $\delta = 161.78^{11}$) aufgrund des induktiven Effektes der *tert*-Butyl-Gruppe bei wesentlich höherem Feld erscheint. Ähnlich wie $C_5H_3(SiMe_3)_3$ ⁹ befindet sich **1** im Gleichgewicht mit einer CH-aciden Form, so daß es durch *n*-Butyllithium in THF glatt zu $Li(BuSi_2Cp)$ (**2**) metalliert werden kann. Aus den folgenden Komplexbildungsreaktionen von **2** schließen wir, daß sich hierbei ausschließlich das symmetrische 1,2,4-Isomer bildet (Gl. 1).



Wird eine THF-Lösung von **2** bei $-95^\circ C$ mit einem Äquivalent $FeBr_2 \cdot DME$ umgesetzt, so bildet sich ein reaktiver Halbsandwich-Komplex, der als synthetisches Äquivalent für das 14-Elektronen-Fragment „ $(BuSi_2Cp)FeBr$ “ fungiert und glatt durch CO zum stabilen Carbonyl-Komplex $(BuSi_2Cp)Fe(CO)_2Br$ (**3**) abgefangen wird. **3** wird als dunkelrote Kristalle in 62proz. Ausbeute isoliert und seine Konstitution bzw. Struktur eines piano-stool-Moleküls durch Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie belegt. Die Lagen der beiden intensiven $\nu(CO)$ -Banden des *cis*-Dicarbonyl-Fragments weichen unwesentlich von denen des entsprechenden Si_3Cp -Komplexes⁴) ab. Läßt man **2** mit 0.5 Äquivalenten $FeCl_2 \cdot 1.5 THF$ bei tiefen Temperaturen reagieren, so erhält man in mäßiger Ausbeute in gesättigten Kohlenwasserstoffen sehr gut lösliche, rosarote Plättchen von 4,4'-Di(*tert*-butyl)-1,1',2,2'-tetrakis(trimethylsilyl)ferrocen (**4**). Während das ¹H-NMR-Spektrum von **4** bei Raumtemperatur aus drei Singulets bei $\delta = 0.34, 1.23$ und 4.25 im Intensitätsverhältnis 18:9:2 für die Protonen der Trimethylsilyl- und *tert*-Butyl-Gruppen bzw. die Ring-Protonen besteht, spaltet das Signal für die Ring-Protonen unterhalb $-71^\circ C$ in zwei Signale auf, und das Singulett der Trimethylsilyl-Gruppen verbreitert sich erheblich. Aus dem Koaleszenzverhalten der Ring-Protonen läßt sich die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für diesen Fluktuationsprozeß zu 9.7 ± 0.5 kcal/mol ermitteln. Offensichtlich wird in **4** bei tiefen Temperaturen eine gehinderte Rotationsbewegung der beiden Fünfring-Liganden um die Achse Eisen-Ringmitte ausgefroren, wie für $(Si_3Cp)_2Fe$ ausführlich beschrieben worden ist⁵).

Das zu **4** isoelektronische Cobaltocenium-Ion $[(BuSi_2Cp)_2Co]^+$ läßt sich als das Hexafluorophosphat **5** aus wasserfreiem Cobalt(II)-chlorid und **2** in THF durch anschließende Oxidation mit wäßriger Eisen(III)-chlorid-Lösung in 40proz. Ausbeute als orangegelbe Kristalle erhalten. Die temperaturabhängig aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren lassen ein völlig analoges Verhalten zu dem von **4** erkennen, wobei die Koaleszenztemperatur für die Resonanz der Ring-Protonen erst bei $-85^\circ C$ registriert wird. Die freie Aktivierungsenthalpie wird hieraus zu $\Delta G^\ddagger = 8.8 \pm 0.5$ kcal/mol abgeschätzt. Die Differenz der freien Aktivierungsenthalpien zwischen dem Ferrocen- und dem Cobaltocenium-Derivat **4** und **5** von etwa 1 kcal/mol stimmt mit den Beobachtungen bei den Si_3Cp -Analoge [$\Delta G^\ddagger = 11.0$ für $(Si_3Cp)_2Fe$ ⁵], 9.9 kcal/mol für $(Si_3Cp)_2Co^+PF_6^-$ ¹²] völlig überein und belegt, daß bei tiefen Temperaturen in Lösung vergleichbare dynamische Prozesse stattfinden.

Herrn Prof. Dr. W. A. Herrmann danke ich für seine stete und überaus großzügige Unterstützung. Dem Bund der Freunde der TU München bin ich für eine wertvolle Sachbeihilfe, Herrn M. Barth und Frau U. Graf für die Durchführung der Elementaranalysen

sowie Herrn Dipl.-Chem. W. Wagner für GC/MS-Analysen zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter N_2 mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden wie üblich gereinigt, getrocknet und unter N_2 destilliert. — ¹H-NMR-Spektren: Jeol JNM-GX 270 bzw. 400. — IR-Spektren: Nicolet 5-DX. — Massenspektren: Varian MAT 311 A. — Die Schmelzpunkte wurden in abgeschlossenen Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

2-tert-Butyl-5,5-bis(trimethylsilyl)-2,4-cyclopentadien (1): Zu einer Lösung von 4.55 g (43 mmol) 1,1-Dimethylfulven in 30 ml Ether werden bei $0^\circ C$ 26.9 ml (43 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methylolithium in Ether zugetropft, anschließend wird 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdekantieren des Überstandes wird der weiße Niederschlag von *tert*-Butylcyclopentadienyllithium in 30 ml THF aufgelöst, bei $0^\circ C$ tropfenweise mit 4.88 g (45 mmol) Chlortrimethylsilan in 10 ml THF versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert von ausgefallenem LiCl ab, versetzt das Filtrat bei $0^\circ C$ mit 25.5 ml (41 mmol) einer *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan und erhitzt 6 h zum Rückfluß. Anschließend werden unter Eiskühlung 4.45 g (41 mmol) Chlortrimethylsilan in 10 ml THF zugetropft, worauf weitere 6 h zum Rückfluß erhitzt wird. Nach Abdampfen des Solvens wird der Rückstand mit 4×15 ml Pentan extrahiert, die Extrakte werden von LiCl abfiltriert und eingeeengt. Fraktionierende Destillation i. Vak. liefert als Hauptfraktion bei $55^\circ C/0.01$ Torr 7.60 g (66%) **1** als farbloses Öl. — ¹H-NMR ($CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = -0.09$ (s, 18H, $SiCH_3$), 1.18 (s, 9H, CCH_3), 6.04 (dd, $J_{1,3} = 1.6$, $J_{1,4} = 2.6$ Hz, 1-H), 6.39 (dd, $J_{1,4} = 2.6$, $J_{3,4} = 4.1$ Hz, 4-H), 6.68 (dd, $J_{1,3} = 1.6$, $J_{3,4} = 4.1$ Hz, 3-H). — ¹³C-NMR ($CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = -0.87$ (q, $J = 121$ Hz, $SiCH_3$), 30.91 (q, $J = 125$ Hz, CCH_3), 30.91 (s, CCH_3), 54.36 (s, C-5), 126.71 (d, $J = 165$ Hz, C-1), 130.28 (d, $J = 160$ Hz, C-3), 136.01 (d, $J = 166$ Hz, C-4), 156.57 (s, C-2). — IR (kapillar, NaCl): $\tilde{\nu} = 3080$ cm^{-1} w, 2960 w, 2895 ms, 1645 vw, 1568 w, 1462 m, 1405 m, 1366 ms, 1260 s, 1202 w, 1140 ms, 1123 m, 1023 m, 985 s, 918 m, 840 vs, 755 ms, 738 ms, 690 ms, 670 ms, 635 m, 620 m. — GC/MS: m/z (%) = 266 (55) [M^+], 251 (66) [$M^+ - Me$], 178 (79) [$M^+ - SiMe_3 - Me$], 163 (100) [$M^+ - SiMe_3 - 2 Me$], 73 (95) [$SiMe_3^+$].

$C_{15}H_{30}Si_2$ (266.6) Ber. C 67.59 H 11.34
Gef. C 67.60 H 11.62

Bromo(dicarbonyl)[η^5 -4-tert-butyl-1,2-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]eisen (3): Eine Lösung von 1.33 g (5 mmol) **1** in 50 ml THF wird mit 3.10 ml (5 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt und 12 h zum Rückfluß erhitzt. Die so erhaltene Lösung von **2** tropft man bei $-95^\circ C$ zu einer Suspension von 1.53 g (5 mmol) $FeBr_2 \cdot DME$ in 20 ml THF und läßt die Reaktionsmischung langsam auf $0^\circ C$ erwärmen, wobei eine klare, olivgrüne Lösung entsteht. Nach Zugabe von 0.67 g (5 mmol) $AlCl_3$ leitet man 5 min CO ein, läßt die nunmehr braunrote Lösung unter CO auf Raumtemp. erwärmen, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und nimmt den Rückstand in 10 ml Wasser auf. Die wäßrige Phase extrahiert man mit 25 ml eines Gemisches aus Ether/Pentan (1:1), trennt die organische Phase ab, trocknet sie mit $MgSO_4$ und engt ein. Kristallisation bei $-40^\circ C$ ergibt dunkelrote Kristalle; Ausb. 1.41 g (62%), Schmp. $104^\circ C$, Zers. ab $140^\circ C$. — ¹H-NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 0.23$ (s, 18H, $SiCH_3$), 1.21 (s, 9H, CCH_3), 4.96 (s, 2H, Ring-H). — ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 0.74$ ($SiCH_3$), 31.38 (CCH_3), 31.63 (CCH_3), 90.71 (C-1,2), 99.2 (C-3,5), 119.2 (C-4), 214.87 (CO). — IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 2036$ cm^{-1} , 1995 (CO); (KBr): $\tilde{\nu} = 2973$ cm^{-1} ms, 2956 s, 2902 m, 2025 vs, 1982 vs, 1459 m, 1363 m, 1258 s, 1247 s, 1180 ms, 980 s, 904 m, 842 vs, 757 s, 575 s, 544 ms, 457

m. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 456 (5) [M^{\oplus}], 428 (5) [$M^{\oplus} - CO$], 400 (100) [$M^{\oplus} - 2 CO$], 385 (80) [$M^{\oplus} - 2 CO - Me$].

$C_{17}H_{29}BrFeO_2Si_2$ (457.3)

Ber. C 44.65 H 6.39 Br 17.74 Fe 12.21

Gef. C 44.99 H 6.54 Br 16.72 Fe 12.26

4,4'-Di(tert-butyl)-1,1',2,2'-tetrakis(trimethylsilyl)ferrocen (4):

Eine Lösung von 5 mmol **2**, hergestellt wie für **3**, tropft man bei $-80^{\circ}C$ zu einer gut gerührten Suspension von 590 mg (2.5 mmol) $FeCl_2 \cdot 1.5 THF$, läßt anschließend die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmen und 12 h rühren. Die orangefarbene Lösung wird bis zur Trockne eingedunstet, der Rückstand über eine mit Al_2O_3 belegte Glasfritte filtriert, und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Umkristallisation aus Pentan/Methanol bei $-40^{\circ}C$ liefert rosarote Plättchen; Ausb. 520 mg (36%), Schmp. $280^{\circ}C$. – 1H -NMR ($C_6D_5CD_3$, $25^{\circ}C$): $\delta = 0.34$ (s, 18H, $SiCH_3$), 1.23 (s, 9H, CCH_3), 4.25 (s, 2H, Ring-H). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($C_6D_5CD_3$, $25^{\circ}C$): $\delta = 2.56$ ($SiCH_3$), 31.11 (CCH_3), 32.63 (CCH_3), 75.05 (C-3,-5), 76.28 (C-1,-2), 106.22 (C-4). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3080\text{ cm}^{-1}$ mw, 2960 s, 1490 mw, 1459 wm, 1370 mw, 1365 mw, 1243 vs, 1173 ms, 1091 ms, 977 m, 859 vs, 753 ms, 685 m. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 586 (100) [M^{\oplus}], 514 (10) [$M^{\oplus} - SiMe_3$], 499 (7) [$M^{\oplus} - SiMe_3 - Me$].

$C_{30}H_{58}FeSi_4$ (587.0) Ber. C 61.39 H 9.96 Fe 9.51

Gef. C 61.22 H 10.01 Fe 9.07

4,4'-Di(tert-butyl)-1,1',2,2'-tetrakis(trimethylsilyl)cobaltoocenium-hexafluorophosphat (5): Zu einer Lösung von 5.0 mmol **2**, hergestellt wie für **3**, gibt man bei $-80^{\circ}C$ 325 mg (2.5 mol) festes wasserfreies Cobalt(II)-chlorid und läßt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. erwärmen. Die dunkelgrüne Lösung wird anschließend 6 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der dunkelbraunen Reaktionsmischung fügt man 405 mg (2.5 mmol) $FeCl_3$ in 10 ml verd. Salzsäure hinzu und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. soweit wie möglich. Der Rückstand wird in 50 ml Wasser aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit einer wäßrigen Lösung

von 460 mg (2.5 mmol) KPF_6 versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und aus CH_2Cl_2 /Ether als orangefarbene Kristalle umkristallisiert; Ausb. 730 mg (40%), Zers. ab $225^{\circ}C$. – 1H -NMR ($CDCl_3$, $25^{\circ}C$): $\delta = 1.70$ (s, 18H, $SiCH_3$), 1.23 (s, 9H, CCH_3), 4.25 (s, 2H, Ring-H). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, $25^{\circ}C$): $\delta = 1.70$ ($SiCH_3$), 31.81 (CCH_3), 32.06 (CCH_3), 87.41 (C-3,-5), 99.36 (C-1,-2), 126.70 (C-4). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2964\text{ cm}^{-1}$ s, 1490 mw, 1459 wm, 1370 mw, 1365 mw, 1255 vs, 1173 ms, 1091 ms, 977 m, 850 vs, 759 ms, 557 s.

$C_{30}H_{58}CoF_6PSi_4$ (735.0) Ber. C 49.02 H 7.95 Co 8.02

Gef. C 48.65 H 7.85 Co 7.90

CAS-Registry-Nummern

1: 119481-66-2 / 2: 119481-67-3 / 3: 119503-22-9 / 4: 119503-23-0 / 5: 119503-25-2 / $FeBr_2 \cdot DME$: 99611-53-7 / $FeCl_2 \cdot 1.5 THF$: 12562-70-8 / $CoCl_2$: 7646-79-9 / 6,6-Dimethylfulven: 2175-91-9 / tert-Butylcyclopentadienyllithium: 50356-03-1

¹⁾ IV. Mitteilung: J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **356** (1988) C43.

²⁾ P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **26** (1986) 217.

³⁾ M. A. Edelman, M. F. Lappert, J. L. Atwood, H. Zhang, *Inorg. Chim. Acta.* **139** (1987) 185.

⁴⁾ J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **333** (1987) C41.

⁵⁾ J. Okuda, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1899.

⁶⁾ Die Synthese von Di(tert-butyl)trimethylsilylcyclopentadien ist jüngst beschrieben worden: S. T. Abu-Orabi, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **329** (1987) 169.

⁷⁾ P. Renaut, G. Tainturier, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **148** (1978) 35.

⁸⁾ P. Jutzi, *Chem. Rev.* **86** (1986) 983.

⁹⁾ P. Jutzi, R. Sauer, *J. Organomet. Chem.* **50** (1973) C29.

¹⁰⁾ Y. A. Ustynyuk, Y. N. Luzikov, V. I. Mstislavsky, A. A. Azizov, I. M. Pribytkova, *J. Organomet. Chem.* **96** (1975) 335.

¹¹⁾ P. Jutzi, A. Seufert, *J. Organomet. Chem.* **169** (1972) 327.

¹²⁾ J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.