

Oxidative Addition von Halogenpentamethylcyclopentadienen an Metallcarbonyle: ein einfaches Verfahren zur Synthese von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)metallhalogeniden

Peter Jutzi* und Andreas Mix

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

Eingegangen am 15. Dezember 1989

Key Words: Pentamethylcyclopentadienyl halides, oxidative addition of / Pentamethylcyclopentadienyl transition metal halides / Transition metal complexes

Oxidative Addition of Halogenopentamethylcyclopentadienes to Metal Carbonyls: A Simple Method for the Synthesis of (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)metal Halides

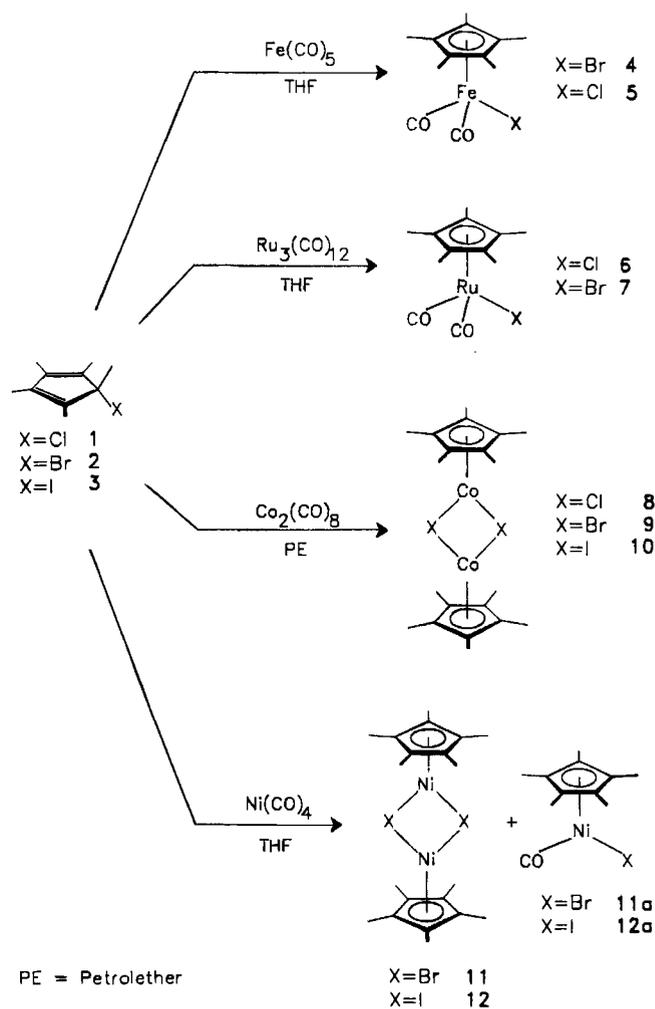
The alkyl halides 5-chloro-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadiene (**1**), 5-bromo-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadiene (**2**) and 5-iodo-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadiene (**3**) add oxidatively to the metal centres of carbonyl complexes of group-8 elements. Thus, **1** and **2** react with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ to give compounds of the type $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (**4**, **5**).

Irradiation of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ together with **1** and **2** yields the compounds $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (**6**, **7**). Reaction of **1**, **2**, and **3** with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ and $\text{Ni}(\text{CO})_4$ leads to halide-bridged dinuclear complexes of the type $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{MX}]_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (**8–12**).

Vor kurzem wurden von unserem Arbeitskreis Methoden zur Synthese der Chlor-, Brom- und Iodderivate **1**, **2** und **3** des Pentamethylcyclopentadiens vorgestellt^{1,2}. Umsetzungen von **2** mit Metallen der 2., 3., 14. und 15. Gruppe deuteten bereits an, daß Pentamethylcyclopentadienylhalogenide im Vergleich zu anderen Alkylhalogeniden über eine ungewöhnliche Reaktivität verfügen³. Wir berichten nachfolgend über einige unter überraschend milden Bedingungen ablaufende oxidative Additionen der Halogenide **1–3** an Metallcarbonyle der Elemente Eisen, Ruthenium, Cobalt und Nickel.

5-Brom-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (**2**) addiert sich bei Raumtemperatur langsam an Pentacarbonylisen. Nach drei Tagen in THF als Lösungsmittel kann der Einkern-Komplex Bromdicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)eisen (**4**)⁴ als ziegelrotes Pulver isoliert werden. Allgemein ist bekannt, daß Alkylchloride bei oxidativen Additionen weniger reaktiv sind als die analogen Bromide⁵. Dies gilt auch für **1** und **2**. So reagiert die Chlorverbindung **1** unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit Pentacarbonylisen. Selbst in siedendem THF ist bis zur Zersetzung von **1** keine Reaktion festzustellen. Bestrahlt man jedoch eine Lösung des Halogenids **1** und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in THF als Solvens, so findet spontan eine Umsetzung statt. Bereits nach zwei Stunden kann Dicarboxylchlor(pentamethylcyclopentadienyl)eisen (**5**)⁶ in guten Ausbeuten in Form eines hellroten Pulvers isoliert werden. Die Umsetzung der aufgrund ihrer extremen Labilität² schwieriger zu handhabenden Iodverbindung **3** mit Pentacarbonylisen führt bei Raumtemperatur ausschließlich zu Zersetzungsprodukten des Alkylhalogenids. Bei niedrigeren Temperaturen keine Reaktion zu beobachten. Auch unter photochemischen Bedingungen zersetzt sich das Alkylidiod **3** größtenteils; das zu **4** und **5** analoge Additionsprodukt entsteht nur in geringen Mengen; es kann NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Mit Dodecacarbonyltriruthenium reagieren **1** und **2** nur unter photochemischen Bedingungen. Bestrahlen des Carbonyls in Gegenwart von **1** oder **2** in THF als Lösungsmittel liefert die Komplexe Dicarboxylchlor(pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium (**6**)



und Bromdicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium (7)⁷. Verbindung **6** wird hier erstmals beschrieben. Beide Komplexe fallen als gelbe Pulver an.

1, **2** und **3** reagieren mit Octacarbonyldicobalt in Hexan bereits bei Temperaturen zwischen -10 und -20°C , wobei im Gegensatz zu den Reaktionen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ alle Carbonyl-Liganden vom Metallzentrum verdrängt werden. Aus den Reaktionslösungen lassen sich die halogenverbrückten Zweikern-Komplexe Di- μ -chlor- (**8**), Di- μ -brom- (**9**) und Di- μ -iod-bis[(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)cobalt] (**10**) bei -70°C als dunkelbraune Pulver ausfrieren. Verbindungen **8**–**10** wurden bereits auf anderem Wege dargestellt, wobei **10** lediglich durch seine Folgereaktionen charakterisiert wurde⁸. Im Gegensatz dazu konnte **10** nun erstmals in Substanz isoliert und charakterisiert werden. **8**–**10** sind extrem luftempfindlich und thermolabil. Schon bei -30°C tritt allmähliche Zersetzung ein. Sowohl Lösungen von **8**–**10** als auch die Reinsubstanzen färben sich dabei blaugrün. Die paramagnetischen (Pentamethylcyclopentadienyl)cobalthalogenide **8**–**10** sind als 17-Elektronen-Komplexe aufzufassen⁸. Die Signale in den ^1H -NMR-Spektren sind aus diesem Grunde stark verbreitert.

Auch Tetracarbonylnickel reagiert mit den Halogenpentamethylcyclopentadienen **2** und **3** unter oxidativer Addition. Die Bromverbindung **2** addiert bei Raumtemperatur, die Iodverbindung **3** schon bei 10°C langsam an $\text{Ni}(\text{CO})_4$ unter CO-Eliminierung, wobei die Zweikern-Komplexe Di- μ -brom- (**11**)⁹ und Di- μ -iod-bis-[(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)nickel] (**12**) gebildet werden. Der iodverbrückte Komplex **12** war bislang unbekannt. Die Verbindungen werden als ockerfarbene, bzw. dunkelbraune Pulver erhalten. Als Nebenprodukte entstehen in Analogie zu publizierten Ergebnissen an Pentaphenylcyclopentadienylverbindungen¹⁰ die Einkern-Komplexe **11a** und **12a** in wechselnden, aber meist sehr geringen Mengen. Die jeweiligen Anteile sind von der Ansatzgröße abhängig.

Die hier beschriebenen Reaktionen belegen die außergewöhnliche Reaktivität der Pentamethylcyclopentadienylhalogenide **1**, **2** und **3** auch gegenüber nullwertigen Übergangsmetallverbindungen und zeigen eine einfache Möglichkeit auf, Pentamethylcyclopentadienyl-Übergangsmetallhalogenide unter sehr milden Bedingungen zu synthetisieren.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft unter Argon durchgeführt. Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. — Schmelzpunkte: Büchi 510. — ^1H -NMR: Bruker AM 300 (300 MHz), ext. TMS. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker AM 300 (75 MHz), ext. TMS. — MS: Varian MAT 311 A (70 eV EI, 300 μA Emission), es sind nur charakteristische Fragmente angegeben. — IR: Perkin-Elmer-598-Infrarot-Spektrometer. — CH-Analysen: Perkin-Elmer-Elementaranalysator des mikroanalytischen Laboratoriums der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

Bromdicarbonyl(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)eisen (4): Eine Lösung von 0.88 g (4.10 mmol) **2** und 0.80 g (4.10 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 30 ml THF wird 3 d bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert und kondensiert anschließend das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird mit wenig Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet, wonach das Produkt als hellrotes Pulver anfällt. Ausb. 0.90 g (67%), Schmp. 160°C (Lit.⁴ 160 – 162°C). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.83$ (s, CH_3). — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.32$ (s, CH_3). — MS, m/z (rel. Int., ^{79}Br): 326 (10.7) [M^+], 298 (14.2) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{Br}^+$], 270 (100.0) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{FeBr}^+$], 190 (38.2)

[$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}^+$], 135 (34.4) [C_5Me^+]. Daten im Einklang mit der Literatur⁴.

Dicarbonylchlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)eisen (5): Eine Lösung von 0.58 g (2.96 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 0.50 g (2.90 mmol) des Chlorids **1** in 150 ml THF wird mit einer 150-W-Photolampe 2 h bei Raumtemp. bestrahlt. Man kondensiert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird mit wenig Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Das Produkt wird als hellrotes Pulver isoliert. Ausb. 0.57 g (57%), Schmp. 108°C . — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.76$ (s, CH_3). — MS, m/z (rel. Int. %, ^{35}Cl): 282 (4.1) [M^+], 254 (12.6) [$\text{Me}_5\text{C}_5(\text{CO})\text{FeCl}^+$], 226 (100.0) [$\text{Me}_5\text{C}_5\text{FeCl}^+$], 190 (47.0) [$\text{Me}_5\text{C}_5\text{Fe}^+ - 1$]. — IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 2030, 1980$ (vCO).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClFeO}_2$ (286.6) Ber. C 51.00 H 5.35

Gef. C 51.04 H 5.36

Dicarbonylchlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium (6): Eine Lösung von 1.00 g (5.90 mmol) **1** und 1.26 g (1.97 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in 150 ml THF wird bei Raumtemp. 12 h mit einer 150-W-Photolampe bestrahlt. Das Lösungsmittel wird anschließend i. Vak. abkondensiert und der verbleibende Rückstand aus Dichlormethan/Petrolether umkristallisiert. Man isoliert **7** in Form eines hellgelben Pulvers. Ausb. 1.30 g (68%), Schmp. 137°C . — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.89$ (s, CH_3). — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.35$ (s, CH_3). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 9.48$ ($\text{C}-\text{CH}_3$), 100.31 ($\text{C}-\text{CH}_3$), 199.95 (CO). — MS, m/z (rel. Int., ^{35}Cl , ^{102}Ru): 328 (11.6) [M^+], 300 (23.8) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}^+$], 272 (48.9) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}^+$], 236 (100.0) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}^+ - \text{H}$], 135 (2.6) [C_5Me_5^+]. — IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 2040, 1980$ (vCO).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClO}_2\text{Ru}$ (327.8) Ber. C 43.97 H 4.61

Gef. C 44.17 H 4.64

Bromdicarbonyl(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium (7): Eine Lösung von 0.49 g (2.28 mmol) **2** und 0.49 g (0.76 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in 150 ml THF wird 24 h mit einer 150-W-Photolampe bestrahlt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abkondensiert, der verbleibende Rückstand mit wenig Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Das Produkt wird als gelboranges Pulver erhalten. Ausb. 0.74 g (88%), Schmp. 179°C . — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.40$ (CH_3). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.70$ ($\text{C}-\text{CH}_3$), 100.08 ($\text{C}-\text{CH}_3$). — MS, m/z (rel. Int., ^{79}Br , ^{102}Ru): 372 (4.1) [M^+], 344 (5.4) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{CO})\text{Br}^+$], 316 (20.8) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{RuBr}^+$], 236 (24.8) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}^+ - \text{H}$], 135 (2.7) [C_5Me_5^+]. Daten im Einklang mit der Literatur⁷.

Di- μ -chlor-bis[(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)cobalt] (8): Eine Lösung von 1.00 g (5.90 mmol) **1** und 1.01 g (2.95 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 50 ml Petrolether wird 36 h bei -10°C gerührt. Die Lösung wird filtriert, i. Vak. eingengt und auf -70°C abgekühlt. Nach Dekantieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit wenig eiskaltem Petrolether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält ein dunkelbraunes Pulver. Ausb. 0.74 g (55%). — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.60$ (s, CH_3). — MS, m/z (rel. Int., ^{35}Cl): 458 (8.3) [M^+], 229 (56.3) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{CoCl}^+$], 193 (65.8) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}^+ - \text{H}$], 135 (100.0) [C_5Me_5^+]. Die ermittelten Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein⁹.

Di- μ -brom-bis[(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)cobalt] (9): Eine Lösung von 1.40 g (4.10 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 1.85 g (8.60 mmol) **2** in 60 ml Petrolether wird bei -20°C 36 h gerührt. Die Lösung wird filtriert, i. Vak. eingengt und auf -70°C abgekühlt. Man dekantiert das Solvens, wäscht mit wenig eiskaltem Petrolether nach und trocknet im Hochvakuum. Das Produkt wird als braunes, extrem luftempfindliches Pulver isoliert. Ausb. 1.50 g (67%). — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.59$ (s, CH_3). — MS, m/z (rel. Int., ^{79}Br): 546 (2.3) [M^+], 272 (16.0) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{CoBr}^+ - 2\text{H}$], 193 (10.0)

$[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}^+ - \text{H}]$, 135 (100.0) $[\text{C}_5\text{Me}_5^+]$. Daten im Einklang mit der Literatur⁹⁾.

Di- μ -iod-bis[(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)cobalt] (10): Eine Lösung von 1.09 g (3.20 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 1.86 g (6.40 mmol) **3** in 60 ml Petrolether wird 36 h bei -20°C gerührt. Die Lösung wird filtriert und der Rückstand mehrmals mit kaltem Petrolether extrahiert. Man engt die Extrakte i. Vak. ein und kühlt auf -70°C ab. Das Solvens wird dekantiert, der verbleibende Rückstand mit wenig eiskaltem Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Man isoliert ein schwarzbraunes Pulver. Ausb. 1.19 g (58%). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.59$ (s, CH_3). — MS, m/z (rel. Int.): 642 (3.4) $[\text{M}^+]$, 386 (100.0) $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co})_2^+ - 2\text{H}]$, 321 (36.1) $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{CoI}^+]$, 193 (17.2) $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}^+]$, 135 (25.9) $[\text{C}_5\text{Me}_5^+]$.

Di- μ -brom-bis[(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)nickel] (11): Eine Lösung von 1.50 g (9.20 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und 2.00 g (9.20 mmol) **2** in 50 ml THF wird 3 d bei Raumtemp. gerührt. Man kondensiert das Lösungsmittel i. Vak. ab und extrahiert den verbleibenden Rückstand mehrmals mit Petrolether. Die vereinigten Extrakte werden i. Vak. eingeengt. Das Produkt wird als gelbbraunes, luftempfindliches Pulver isoliert. Ausb. 1.60 g (64%). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.22$ (s, CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 9.90$ (CH_3), 108.98 ($\text{C}-\text{CH}_3$). — MS, m/z (rel. Int., ^{58}Ni , ^{79}Br): 544 (8.4) $[\text{M}^+]$, 272 (73.3) $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{NiBr}^+]$, 192 (94.4) $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ni}^+ - \text{H}]$, 135 (48.5) $[\text{C}_5\text{Me}_5^+]$. Übereinstimmung mit der Literatur¹⁰⁾.

Di- μ -iod-bis[(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)nickel] (12): Eine Lösung von 0.85 g (5.00 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und 1.31 g (5.00 mmol) **3** in 30 ml THF wird bei 10°C 3 d gerührt. Man kondensiert das Lösungsmittel i. Vak. ab und extrahiert den verbleibenden Rückstand mehrmals mit Petrolether. Die vereinigten Extrakte werden im Hochvak. bis auf wenige ml eingeengt, und das Solvens wird dekantiert. Nach Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt als dunkelbraunes Pulver isoliert. Ausb. 0.89 g (56%). — $^1\text{H-NMR}$

(C_6D_6): $\delta = 1.40$ (s, CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 10.36$ (CH_3), 108.25 ($\text{C}-\text{CH}_3$). — MS, m/z (rel. Int., ^{58}Ni): 640 (2.9) $[\text{M}^+]$, 320 (100.0) $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{NiI}^+]$, 192 (38.2) $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ni}^+ - \text{H}]$, 135 (76.0) $[\text{C}_5\text{Me}_5^+]$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{I}_2\text{Ni}_2$ (641.7) Ber. C 37.43 H 4.71 Gef. C 37.38 H 4.60

CAS-Registry-Nummern

1: 83103-41-7 / 2: 116889-30-6 / 3: 75748-15-1 / 4: 34808-38-3 / 5: 101493-93-0 / 6: 77488-50-7 / 7: 90420-05-6 / 8: 125781-48-8 / 9: 90246-09-6 / 10: 125781-49-9 / 11: 101163-02-4 / 12: 125781-50-2 / $\text{Fe}(\text{CO})_5$: 13463-40-6 / $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$: 15243-33-1 / $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 10210-68-1 / $\text{Ni}(\text{CO})_4$: 13463-39-3

¹⁾ F. X. Kohl, K.-H. Schwartz, P. Jutzi, *Zh. Org. Khim.* **24** (1988) 1109.

²⁾ P. Jutzi, K.-H. Schwartz, A. Mix, *Chem. Ber.* **123** (1990) 837.

³⁾ P. Jutzi, K.-H. Schwartz, *Chem. Ber.* **122** (1989) 287.

⁴⁾ R. B. King, W. M. Douglas, A. Efraty, *J. Organomet. Chem.* **69** (1974) 131.

⁵⁾ K. Nützel, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 13/2a, S. 53ff, Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

⁶⁾ Verbindung **5** wurde bei der Photolyse von *tert*-Butyl[dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)ferrio]chlorphosphan beobachtet, aber nicht eindeutig charakterisiert: W. Malish, W. Angerer, A. H. Cowley, N. C. Norman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1811.

⁷⁾ L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Organometallics* **4** (1985) 2097.

⁸⁾ U. Kölle, F. Khouzami, B. Fuss, *Angew. Chem.* **94** (1982) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 131; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 230.

⁹⁾ U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami, J. Gersdorf, *J. Organomet. Chem.* **290** (1985) 77.

¹⁰⁾ W. Kläui, L. Ramacher, *Angew. Chem.* **98** (1986) 107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 97.

[407/89]