

Preliminary communication

Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Liganden

**IV *. Gehinderte Rotation der Ringliganden in
 Tetrakis(trimethylsilyl)metallocenen des Eisens und des Titans**

Jun Okuda *

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching
 (Federal Republic of Germany)*

(Eingegangen den 31. August 1988)

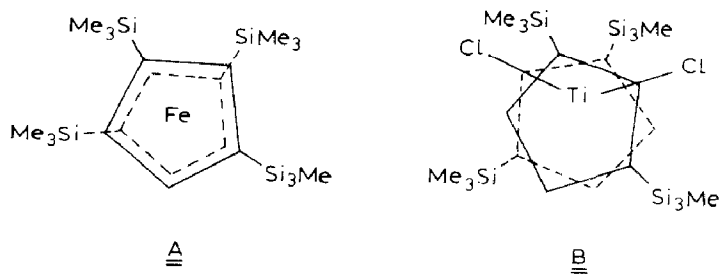
Abstract

Variable-temperature ^1H NMR studies have revealed that in 1,1',3,3'-tetrakis(trimethylsilyl)ferrocene, $\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\text{-1,3}]_2$, as well as in 1,1'3,3'-tetrakis(trimethylsilyl)titanocene dichloride, $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\text{-1,3}]_2\text{Cl}_2$, the rotation of the five-membered ring about the metal–ring vector is hindered at lower temperatures. The titanocene complex was prepared from TiCl_3 and bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium via $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\text{-1,3}]_2\text{Cl}$.

Die Barriere für die Rotation eines Cyclopentadienyl-Liganden um die Metall–Ligand-Bindung wird gewöhnlich als sehr niedrig angesehen. Werner et al. erbrachten erstmals Nachweise für die gehinderte Rotation des Ring-Liganden in Cobalt-Halbsandwich-Komplexen des Typs $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R}_2)(\text{PMe}_3)_2$ und $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R}_2)(\text{PMe}_3)_2\text{X}]^+$, wobei sperrige Substituenten R ($\text{R} = \text{CMe}_3, \text{SiMe}_3$) an der Ringperipherie angebracht waren [2]. Während für 1,1',3,3'-Tetra(t-butyl)ferrocen in Lösung eine Rotationsbarriere von 13.1 kcal/mol von Luke und Streitwieser abgeschätzt wurde [3], beobachteten Erker et al. in Butadien-Komplexen des Di(t-butyl)zirconocens mithilfe der dynamischen NMR-Spektroskopie Barrieren für die Ringrotation [4]. Wir haben im Zuge unserer Untersuchungen zum Koordinationsverhalten substituerter Cyclopentadienyl-Derivative [1,5–7] nun gefunden, daß sich auch in vierfach trimethylsilylsubstituiertem Ferrocen sowie Titanocendichlorid ^1H -NMR-spektroskopisch eine Hinderung der Ring-Liganden um die Metall–Ring-Achse nachweisen läßt.

* III. Mitteilung: siehe Ref. 1.

Das aus Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium, $\text{Li}(\text{Si}_2\text{Cp})$ ($\text{Si}_2\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\text{-1,3}$) und $\text{FeCl}_2 \cdot 1.5\text{THF}$, unproblematisch synthetisierbare 1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)ferrocen [9] weist bei Raumtemperatur ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$) auf, das aus einem scharfen Singulett der Intensität 18 für die vier Trimethylsilyl-Gruppen bei 0.24 ppm sowie einem Dublett und Triplet der Intensität 2 bzw. 1 für die Methin-Protonen des Ringliganden bei 4.13 bzw. 4.23 ppm besteht. Dieses Spektrum läßt sich zwanglos mit einer C_{2v} - oder C_{2h} -Symmetrie des Gesamtmoleküls interpretieren. Bei Erniedrigung der Meßtemperatur werden jedoch das Singulett der Trimethylsilyl-Gruppen und das Dublett der Methin-Protonen deutlich breiter. Bei -80°C registriert man zwei scharfe Singulets bei 0.24 und 0.31 ppm anstatt des ersteren und zwei Resonanzen bei 4.14 und 4.27 ppm anstatt des letzteren Signals. Das Tieftemperaturgrenzspektrum deutet auf eine C_2 -symmetrische Grundzustandsstruktur hin, in der offensichtlich die C_{2v} -Symmetrie des Si_2Cp -Liganden aufgehoben ist. Tatsächlich liegt eine chirale Struktur der Punktgruppe C_2 im Festkörper vor, wie eine Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung eindeutig belegt [8]. Sie ist gekennzeichnet durch eine ekliptische Konformation der beiden Fünfring-Liganden und durch vollständig auf Lücke angeordneten vier Trimethylsilyl-Substituenten (A). Aus den beiden Koaleszenztemperaturen (-50 bzw. -45°C) kann übereinstimmend eine freie Aktivierungsenthalpie für die Ringrotation von ΔG^\ddagger 11.0 kcal/mol abgeschätzt werden. Dieser Wert ist niedriger als der für 1,1',3,3'-Tetra (t-butyl)ferrocen gefundene (ΔG^\ddagger 13.1 kcal/mol) [3], was auf eine verminderte sterische Spannung, verursacht durch die im Vergleich zu t-Butyl weniger kompakteren Trimethylsilyl-Gruppen, zurückzuführen ist.



Die Synthese von 1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)titanocendichlorid $(\text{Si}_2\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$ erfolgt im Gegensatz zu einer Literaturangabe [9] durch die HCl -Oxidation des aus TiCl_3 und $\text{Li}(\text{Si}_2\text{Cp})$ leicht inform sehr luftempfindlicher schwarzvioletter, pentanlöslicher Kristalle erhältlichen Titan(III)-Derivates $(\text{Si}_2\text{Cp})_2\text{TiCl}$. Völlig analog zum Ferrocen-Derivat $(\text{Si}_2\text{Cp})_2\text{Fe}$ zeigt $(\text{Si}_2\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$ bei Raumtemperatur ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$), das aus einem scharfen Singulett für die Protonen der Trimethylsilyl-Gruppen bei 0.27 ppm sowie einem Dublett und Triplet für die Ring-Methin-Protonen bei 6.29 bzw. 7.30 ppm besteht und mit einer C_{2v} -symmetrischen Struktur vereinbar ist. Das Singulett der Trimethylsilyl-Gruppen sowie das Dublett der Ring-Methin-Protonen zeigen jeweils wiederum Koaleszenzverhalten, sodaß das Spektrum im Tieftemperaturgrenzfall aus zwei Singulets für die Protonen der Trimethylsilyl-Substituenten bei 0.06 und 0.55 ppm neben drei Signalen bei 6.09, 6.19 und 7.32 ppm für die Ring-Protonen besteht. Nimmt man für das Molekül die für das homologe Zirconocen-Derivat $(\text{Si}_2\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ von Lappert et al. ermittelte Geometrie mit gestaffelter Konformation der Fünfring-Liganden an

[10], so läßt sich dieses Spektrum von $(\text{Si}_2\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$ ebenfalls mit einer C_2 -symmetrischen Grundzustandsgeometrie (**B**) erklären. Die beiden Koaleszenztemperaturen (-79 bzw. -85°C) erlauben die Ermittlung der freien Aktivierungsenthalpie zu ΔG^\ddagger 8.9 kcal/mol.

Unseres Wissens handelt es sich hier um den ersten Fall einer gehinderten Rotation der Cyclopentadienyl-Liganden in einem gewinkelten Metallocen, die weitgehend auf interannulare Wechselwirkungen der peripheren Substituenten zurückzuführen ist. Die Existenz starrer Rotamerer ist zwar bei den Protonierungsprodukten des 1,1',3,3'-Tetra (t-butyl)ferrocen in Trifluoressigsäure ($[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{CMe}_3)_2\text{-1,3}]_2\text{FeH}^+$) angenommen worden [11], aber die von Erker et al. in großer Ausführlichkeit untersuchten Di(t-butyl)zirconocen-Komplexe weisen eine Rotationshinderung der Fünfring-Liganden aufgrund von Abstoßungen zwischen den Ringsubstituenten und den zusätzlichen Liganden auf [4]. Für Di(t-butyl)titanocendichlorid ist röntgenstrukturanalytisch eine C_2 -symmetrische Molekülstruktur bestimmt worden [12], über Hinweise auf eine gehinderte Ringrotation ist bislang jedoch nicht berichtet worden. Derzeit versuchen wir, die für die Beobachtbarkeit der Rotationsbarrieren kritischen Parameter zu ermitteln und die Bildung diastereomerer Produkte beispielsweise vom Typ $(\text{Si}_2\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{R})\text{Cl}$ bei der Monoalkylierung nachzuweisen.

Experimenteller Teil

1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)ferrocen. Die Verbindung wurde analog zu den Angaben für die Synthese von 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen [7] aus Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium und $\text{FeCl}_2 \cdot 1.5\text{THF}$ in THF in ca. 60% Ausb. synthetisiert. Schmp. 157°C (Ref. 9: 164°C). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$; 25°C): 0.24 (s, 18H, SiCH_3), 4.13 (t, $^4J(\text{H,H})$ 1.2 Hz, 1H, C_5H), 4.23 (d, $^4J(\text{H,H})$ 1.2 Hz, 2H, C_5H_2). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$; -80°C): 0.24, 0.31 (s, 9H, SiCH_3), 4.14 (s, 1H, C_5H_2), 4.21 (s, 1H, C_5H), 4.27 (s, 1H, C_5H_2). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$; 25°C): 0.61 (q, $J(\text{CH})$ 119 Hz, SiCH_3), 75.18 (s, CSi), 76.11 (dt, $^1J(\text{CH})$ 173 Hz; $^3J(\text{CH})$ 7 Hz, C_5H_2), 79.15 (dt, $^1J(\text{CH})$ 172 Hz, $^3J(\text{CH})$ 9 Hz, C_5H). IR (KBr): 2958m, 1268sh, 1248s, 1092ms, 835vs, 755m cm^{-1} . EI-MS: $m/e = 474$ (M^+ , 100%), 402 ($M^+ - \text{SiMe}_3$, 23%). Anal. Gef.: C, 55.47; H, 8.82. $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{FeSi}_4$ (474.75) ber.: C, 55.65; H, 8.92%.

1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)titanocendichlorid. Eine Lösung von 5 mmol Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium in 50 ml THF bei -78°C wird mit 770 mg (5 mmol) TiCl_3 versetzt, die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. erwärmt und anschließend 3 h am Rückfluß gekocht. Die schwarzviolette Lösung wird bis zur Trockne eingeeengt, mit 3×15 ml Pentan extrahiert und die Extrakte über eine mit Kieselgur belegte Glasfritte filtriert. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und auf -78°C gekühlt. Sehr luftempfindliche, schwarzviolette Nadeln. Ausb. 1.63 g (3.3 mmol, 65%). Schmp. 135°C (Zers.). IR(KBr): 2955ms, 1249s, 1090ms, 830vs, 752m cm^{-1} . EI-MS: $m/e = 501$ (M^+ , 43%), 398 ($M^+ - \text{SiMe}_4$, $-\text{CH}_3$, 5%), 277 ($M^+ - \text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$, 5%). Anal. Gef.: C, 52.20; H, 8.51; Cl, 7.23. $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{TiClSi}_4$ (502.27) ber.: C, 52.61 H, 8.43; Cl, 7.06%.

1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)titanocendichlorid. Durch Behandeln einer THF Lösung von $(\text{Si}_2\text{Cp})_2\text{TiCl}$ mit conc. HCl bei -40°C erhält man luftbeständige dunkelrote Kristalle in 85% Ausbeute. Schmp. 182°C (Ref. 9: 184°C). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$; 25°C): 0.27 (s, 18 H, SiCH_3), 6.29 (d, $^4J(\text{H,H})$ 1.5 Hz, 2H, C_5H_2), 7.30

(t, $^4J(\text{H}, \text{H})$ 1.5 Hz, 1H, C_5H). ^1H NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$; -90°C): 0.06, 0.55 (s, 9H, SiCH_3), 6.06, 6.19 (s, 1H, C_5H_2), 7.32 (s br, 1H, C_5H). ^{13}C -NMR (CDCl_3 ; 25°C): 0.07 (SiCH_3), 122.20 (C_5H_2), 133.71 (CSi), 149.23 (C_5H). IR(KBr): 2950m, 1249s, 1090ms, 830vs, 750m cm^{-1} . EI-MS: $m/e = 536$ (M^+ , 5%), 521 ($M^+ - \text{CH}_3$, 22%), 428 ($M^+ - \text{SiMe}_2\text{Cl}$, 15%), 327 ($M^+ - \text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$, 46%), 312 ($M^+ - \text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2 - \text{CH}_3$, 26%). Anal. Gef.: C, 49.38; H, 7.87. $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{TiCl}_2\text{Si}_4$ (537.72) ber. C, 49.22; H, 7.41%.

Dank. Herrn Prof. Dr. W.A. Herrmann danke ich für seine wohlwollende und stete Unterstützung dieser Arbeit, der Leonhard-Lorenz-Stiftung sowie dem Bund der Freunde der TU München für Sachbeihilfen.

Literatur

- 1 J. Okuda, J. Organomet. Chem., 353 (1988) C1.
- 2 W. Hofmann, W. Buchner und H. Werner, Angew. Chem., 89 (1977) 836; Angew. Chem Int. Ed. Engl., 16 (1977) 795; H. Werner und W. Hofmann, Chem. Ber., 114 (1981) 2681.
- 3 W.D. Luke und A. Streitwieser, Jr., J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 3241.
- 4 G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Rufinska, Y.-H. Tsay, C. Krüger, Angew. Chem., 97 (1985) 336; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 321; G. Erker, T. Mühlenbernd, A. Rufinska, R. Benn, Chem. Ber., 120 (1987) 507; R. Benn, H. Grondey, R. Nolte, G. Erker, Organometallics, 7 (1988) 777; G. Erker, R. Lecht, F. Sosna, S. Uhl, Y.-H. Tsay, C. Krüger, H. Grondey, R. Benn, Chem. Ber., 121 (1988) 1069.
- 5 J. Okuda und K.H. Zimmermann, J. Organomet. Chem., 344 (1988) C1.
- 6 J. Okuda, J. Organomet. Chem., 333 (1987) C41.
- 7 J. Okuda und E. Herdtweck, Chem. Ber., im Druck.
- 8 J. Okuda und E. Herdtweck, Manuskript in Vorbereitung.
- 9 G.A. Tolstikhov, M.S. Miftakhov und Y.B. Monakov, Zh. Obshch. Khim., 46 (1976) 1778.
- 10 A. Antinolo, M.F. Lappert, A. Singh, D.J.W. Winterborn, L.M. Engelhardt, C.L. Raston, A.H. White, A.J. Carty, N.J. Taylor, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1987) 1463.
- 11 T.E. Bitterwolf, A.C. Ling, J. Organomet. Chem., 141 (1977) 355.
- 12 R.A. Howie, G.P. McQuillan, D.W. Thompson, J. Organomet. Chem., 268 (1984) 149.