

ZUR SYNTHESE VON TRIMETHYLSILYLSUBSTITUIERTEN PLUMBOCENEN

PETER JUTZI* und EWALD SCHLÜTER

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld (B.R.D.)

(Eingegangen den 17. März 1983)

Summary

The reaction of silylated cyclopentadienyllithium compounds with lead(II) chloride yields the yellow, crystalline plumbocenes I, II and III with two, four and six trimethylsilyl groups. The stability of these π -complexes against oxidation and thermal decay increases with increasing number of silyl substituents.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von silylierten Cyclopentadienyllithium-Verbindungen mit Blei(II)chlorid liefert die gelben, kristallinen Plumbocene I, II und III mit zwei, vier und sechs Trimethylsilylgruppen. Die Stabilität dieser π -Komplexe gegenüber Oxidation und thermischem Zerfall steigt mit zunehmender Anzahl der Silylsubstituenten.

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass der Cyclopentadienylligand nicht nur zu Übergangsmetallen, sondern auch zu Hauptgruppenelementen interessante und vielseitige Bindungsbeziehungen eingehen kann. Neben der Moleküldynamik von monohapto-Cyclopentadienyl-Element-Verbindungen stehen die π -Komplexe mit di-, tri- und pentahapto gebundenen Cyclopentadienylliganden im Blickpunkt des Interesses.

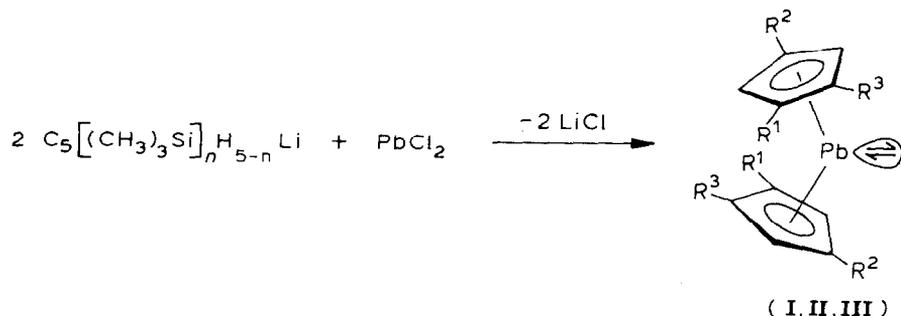
Bereits im Jahre 1956 haben E.O. Fischer und H. Grubert erstmals eine Cyclopentadienylverbindung des zweiwertigen Bleis dargestellt. Durch Umsetzung von Natrium-cyclopentadienid mit Blei(II)nitrat in Dimethylformamid erhielten die Autoren Dicyclopentadienylblei (Plumbocen), eine sublimierbare, gelbe und äusserst oxidationsempfindliche Verbindung [1]. Spektroskopische Untersuchungen, Dipolmoment-Messungen sowie Elektronenbeugungsexperimente bestätigten die gewinkelte monomere Sandwich-Struktur dieses Komplexes in Lösung und in der Gasphase [2,3]. Eine Röntgenstrukturanalyse brachte den interessanten Befund, dass die orthorhombische Modifikation des Plumbocens eine polymere Zickzack-Ket-

tenstruktur mit verbrückenden π -Cyclopentadienylringen besitzt [4].

Cowley und Mitarbeiter haben erst kürzlich über die Synthese und Kristallstruktur des permethylierten Plumbocens berichtet [5]. Die Darstellung gelingt durch Umsetzung von Blei(II)chlorid mit Lithium-pentamethylcyclopentadienid in Analogie zur Synthese von Decamethylgermanocen und -stannocen [6]. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt in diesem Fall das Vorliegen einer monomeren gewinkelten Sandwich-Struktur.

Wir sind nun der Frage nachgegangen, wie sich der Einbau von Trimethylsilylgruppen auf Stabilität und Struktur von Plumbocenen auswirkt.

Durch Umsetzung von Mono-, Bis- und Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium [7] mit Blei(II)chlorid in Tetrahydrofuran gelingt es, die zwei-, vier- und sechsfach trimethylsilylsubstituierten Plumbocene I, II und III in allerdings nur mässigen Ausbeuten darzustellen.



n	Verb.	R^1	R^2	R^3
1	I	Me_3Si	H	H
2	II	Me_3Si	Me_3Si	H
3	III	Me_3Si	Me_3Si	Me_3Si

Verbindung I gewinnt man unter Ausbeuteverlusten durch Destillation im Hochvakuum als eine gelbe Flüssigkeit, die bei tieferen Temperaturen zu feinen Kristallen erstarrt. Die Komplexe II und III werden durch Umkristallisation aus Hexan in gelben Kuben isoliert.

Die Eigenschaften der Plumbocene I, II und III zeigen deutlich den Einfluss der Trimethylsilylgruppen. Während I bei Zutritt geringster Mengen an Luftsauerstoff zersetzt wird, erweist sich II schon als etwas weniger empfindlich. Verbindung III kann schliesslich über mehrere Minuten an der Luft gelagert werden, ohne dass eine Zersetzung zu beobachten ist; erst nach längerer Zeit verwandeln sich die goldgelben Kristalle in ein braunes, zähflüssiges Zersetzungsprodukt. Die thermische Beständigkeit der Plumbocene I, II und III wächst mit zunehmender Zahl an Trimethylsilylgruppen. Über einen längeren Zeitraum neigen die beschriebenen Verbindungen zu Zersetzungsreaktionen, sie können aber bei etwa -20°C über mehrere Wochen unzersetzt gelagert werden. Alle silylierten Plumbocene sind in organischen aprotischen Solventien wie Benzol, Tetrahydrofuran, Dichlormethan und Hexan gut löslich, jedoch neigen auch hier die Komplexe II und insbesondere I zu einer langsamen Zersetzung.

Molekulargewichtsbestimmungen lassen bei den beschriebenen Plumbocenen auf eine monomere Struktur in Lösung schliessen; für die Gasphase wird dies durch die massenspektrometrischen Untersuchungen nahegelegt. In Analogie zum Plumbocen

und zum Decamethylplumbocen ist auch bei silylierten Plumbocenen trotz des Raumbedarfs der Trimethylsilylgruppen eine gewinkelte Sandwich-Struktur wahrscheinlich.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas und unter Verwendung von argongesättigten, absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Schmelzpunkt: in abgeschlossenen Kapillaren, Büchi 510; unkorrigiert; C,H-Analysen: Mikrolaboratorium der Universität, Perkin-Elmer Analysator 240; Massenspektren: Varian MAT 311 A, Tiegeltemp. 250°C, 70 eV; ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker AM 300.

Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-blei(II) (I)

2.06 g (14.9 mmol) Trimethylsilylcyclopentadien [7] werden in 20 ml Tetrahydrofuran bei 0°C mit 14.9 mmol einer n-Butyllithium/Hexan-Lösung versetzt und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe einer Suspension von 2.07 g (7.45 mmol) Blei(II)chlorid in 20 ml Tetrahydrofuran wird für weitere 36 h gerührt. Anschließend wird bis zur Trockne eingeeengt und mit 10 ml Hexan aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Niederschlages und nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus dem zurückbleibenden dunkelbraunen, viskosen Öl Verbindung I durch Destillation als goldgelbe Flüssigkeit gewonnen, die nach kurzzeitiger Kühlung auf -10°C erstarrt.

Verb. I: Schmp. 47°C, Sdp. 112°C/6.10⁻⁵ Torr, Ausb. 250 mg (7.0%). Gef.: C, 38.59; H, 5.27; C₁₆H₂₆PbSi₂ (481.3) ber.: C, 39.89; H, 5.40%; Molmasse 345 (M⁺ - Me₃Si, massenspekt.). ¹H-NMR (in CDCl₃, TMSi): δ(SiCH₃) 0.27 (s, 9H); δ(CH) 6.19, 6.10 ppm (Pseudotriplets, AA'BB'-Spektrum, 4H). ¹³C-NMR (in CDCl₃, TMSi): δ(SiCH₃) 0.96; δ(C(1)) 111.54; δ(C(2,5)) 114.66; δ(C(3,4)) 117.75 ppm.

Bis[bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]blei(II) (II)

6.49 g (30.9 mmol) Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien [7] werden in 20 ml Tetrahydrofuran bei 0°C mit 30.9 mmol einer n-Butyllithium/Hexan-Lösung versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe einer Suspension von 4.30 g (15.5 mmol) Blei(II)chlorid in 10 ml Tetrahydrofuran wird eine Woche lang gerührt. Anschließend wird zur Trockne eingeeengt und mit 20 ml Hexan aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Niederschlages und Kühlung der braunen Lösung kristallisiert Verbindung II in Form kubischer gelber Kristalle, die abgetrennt und im Vakuum getrocknet werden. Die Mutterlauge wurde nicht weiter aufgearbeitet.

Verb. II: Schmp. 65°C, Ausb. 1.88 g (9.8%). Gef.: C, 42.20; H, 6.67; C₂₂H₄₂PbSi₄ (625.56) ber.: C, 42.20; H, 6.71%; Molmasse 593 (kryoskop. in Benzol), 417 (M⁺ - C₅H₃[Si(CH₃)₃]₂, massenspekt.). ¹H-NMR (in CDCl₃, TMSi): δ(SiCH₃) 0.23 (s, 18H); δ(CH) 4.5; 6.17 (d, J 2 Hz, 2H); δ(CH)₂; 6.28 ppm (t, J 2 Hz, 1H). ¹³C-NMR (in CDCl₃, TMSi): δ(SiCH₃) 1.03; δ(C(4,5)) 120.13; δ(C(2)) 124.49; δ(C(1,3)) 126.06 ppm.

Bis[tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]blei(II) (III)

4.21 g (14.9 mmol) Tris(trimethylsilyl)cyclopentadien [7] werden in 20 ml Tetrahydrofuran bei 0°C mit 14.9 mmol einer n-Butyllithium/Hexan-Lösung versetzt und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe einer Suspension von 2.07 g (7.45 mmol) Blei(II)chlorid in 10 ml Tetrahydrofuran wird analog zur Darstellung

von II verfahren. Verbindung III fällt in kubischen, gelben Kristallen an.

Verb. III: Schmp. 93°C, Ausb. 0.90 g (7.8%). Gef.: C, 43.49; H, 7.23; $C_{28}H_{58}PbSi_6$ (769.74) ber.: C, 43.65; H, 7.35%; Molmasse 795 (kryoskop. in Benzol), 486($M^+ - C_5H_2Si(CH_3)_3$, massenspekt.). 1H -NMR (in $CDCl_3$, TMSi): $\delta(SiCH_3)$ 0.16 (s, 27H), $\delta(CH)$ 6.31 (s, 2H). ^{13}C -NMR (in $CDCl_3$, TMSi): $\delta(SiCH_3)$ 1.20, 2.36; $\delta(C(1,2,4))$ 125.94, 131.52 ; $\delta(C(3,5))$ 130.41 ppm.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 E.O. Fischer und H. Grubert, Z. Anorg. Allg. Chem., 286 (1956) 237.
- 2 L.D. Dave, D.F. Evans und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1959) 3684.
- 3 A. Almeningen, A. Haaland und T. Motzfeld, J. Organomet. Chem., 7 (1967) 97.
- 4 C. Panattoni, G. Barbieri und U. Croatto, Acta Cryst., 21 (1966) 823.
- 5 J.L. Atwood, W.E. Hunter, A.H. Cowley, R.A. Jones und C.A. Stewart, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1981) 925.
- 6 P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger und Y.H. Tsay, Chem. Ber., 113 (1980) 757.
- 7 P. Jutzi und R. Sauer, J. Organomet. Chem., 50 (1973) C29.