

SYNTHESE UND KONFORMATIONSSTUDIEN VON SELEN-ANALOGA DER METALLOCCEN-DITHIOLEN-CHELATE FRÜHER ÜBERGANGSMETALLE

H. KÖPF* und Th. KLAPÖTKE

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 5. März 1986)

Summary

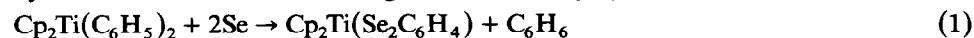
The reaction of the metallocene dichlorides Cp_2MCl_2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Mo}, \text{W}$) and $\text{Cp}'_2\text{TiCl}_2$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) with equimolar amounts of dilithium-benzene-*o*-diselenolate, $1,2\text{-(LiSe)}_2\text{C}_6\text{H}_4$, gives the chelate complexes $\text{Cp}_2\text{M}(\text{Se}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (I), Zr (II), Hf (III), Mo (IV), W (V)) and $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\text{Se}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (VI). CpTiCl_3 reacts with $1,2\text{-(LiSe)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ to give $\text{CpTiCl}(\text{Se}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (VII). The ring inversion activation parameters for I–VI can be determined by means of temperature-dependent ^1H NMR spectroscopy in solution. The fragmentation behaviour of I–VII in the mass spectrometer has been investigated by pursuing metastable transitions, using linked-scan techniques.

Zusammenfassung

Durch die Reaktion der Metallocen-dichloride Cp_2MCl_2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Mo}, \text{W}$) und $\text{Cp}'_2\text{TiCl}_2$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) mit äquimolaren Mengen Dilithium-benzol-*o*-diselenolat, $1,2\text{-(LiSe)}_2\text{C}_6\text{H}_4$, können die Chelatkomplexe $\text{Cp}_2\text{M}(\text{Se}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (I), Zr (II), Hf (III), Mo (IV), W (V)) und $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\text{Se}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (VI) dargestellt werden. CpTiCl_3 reagiert mit $1,2\text{-(LiSe)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ zu $\text{CpTiCl}(\text{Se}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (VII). Mit Hilfe temperaturabhängiger ^1H -NMR-Spektroskopie in Lösung können die Aktivierungsgrößen der Ringinversion für I–VI abgeschätzt werden. Das Fragmentierungsverhalten von I–VII im Massenspektrometer wird durch Verfolgung metastabiler Zerfälle mittels der linked-scan-Technik untersucht.

Einleitung

Obwohl Metallocen-Dithiolen-Komplexe mit chelierenden Dithiobrenzka-techinat-Liganden und Zentralatomen der IV. [1–5] und VI. Nebengruppe [6–10] in grösserer Zahl und schon längere Zeit bekannt sind, gelang erst kürzlich die Synthese des ersten Selen-Analogons nach Gl. 1 [11].



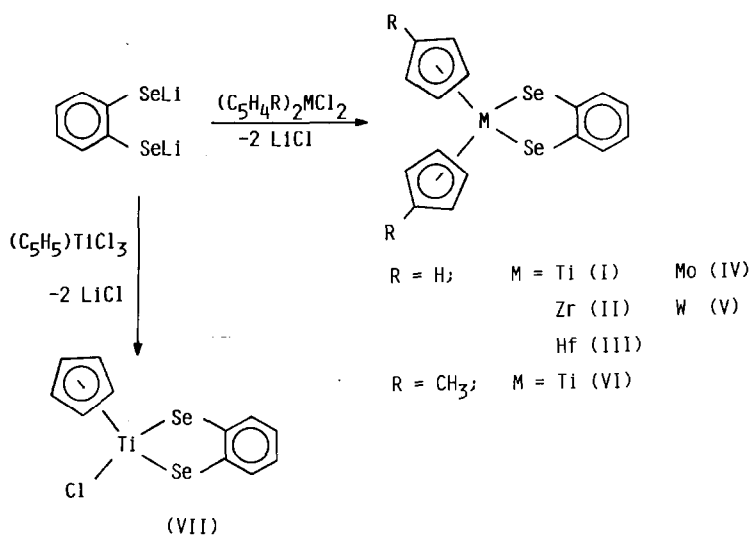
Wir haben jüngst über die Darstellung des ersten Mono(cyclopentadienyl)-chlorotitan(IV)-Dithiolen-Neutralkomplexes gemäss Gl. 2 berichtet [12].



In der vorliegenden Arbeit wird nun ein allgemeiner Weg zur Synthese der analogen Diselenobrenzkatechinat-Derivate über das Dilithium-benzol-*o*-diselenolat angegeben und eine Reihe neuer Mono- und Bis(cyclopentadienyl)-Komplexe der IV. und VI. Nebengruppe, ausgehend von den meist leicht zugänglichen Cyclopentadienylmetall-chloriden, dargestellt. Für die Titanocen- [13] und Hafnocen-Dithiolen-Derivate [4] konnte durch temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in Lösung eine Faltung der Chelatfünfringe entlang der S-S-Achse nachgewiesen werden, jedoch findet bei Raumtemperatur rasche Ringinversion statt. Röntgenstrukturanalysen am Einkristall bestätigen das Vorliegen unterschiedlich stark gefalteter "envelope"-Konformationen für die Chelatkomplexe $\text{Cp}_2\text{Ti(S}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ [14] und $(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_2\text{Zr(S}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ [11] einerseits (Faltungswinkel 46 bzw. 56°) und $\text{Cp}_2\text{Mo(S}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ [8], $\text{Cp}_2\text{Mo(S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{-4)}$ [7] und $\text{Cp}_2\text{W(S}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ [10] andererseits (Faltungswinkel 9, 2.6 bzw. 8°). Wir zeigen an dieser Stelle mit Hilfe temperaturabhängiger $^1\text{H-Kernresonanzspektroskopie}$, dass auch für die Metallacyklen $\text{Cp}_2\text{M(S}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ mit $\text{M} = \text{Hf, Mo}$ und W eine entlang der Se-Se-Achse gefaltete "envelope"-Konformation angenommen werden muss.

Synthese der Cyclopentadienylmetall-benzol-*o*-diselenolate (I-VII)

1,2-(LiSe) $_2$ C $_6$ H $_4$ wird nach Literaturvorschrift [15] in Diethylether jeweils frisch dargestellt und direkt ohne vorherige Isolierung mit dem entsprechenden Cyclopentadienylmetall-chlorid bei -78°C in Tetrahydrofuran/Diethylether-Gemisch unter Lichtausschluss zu dem gewünschten Selen-Chelat-Komplex umgesetzt (Schema 1).



SCHEMA 1. Synthese der Cyclopentadienylmetall-benzol-*o*-diselenolate.

Wie die analogen Benzol-*o*-dithiolate zeigen die grünen Ti- bzw. roten Zr- und Hf-Komplexe I–III, VI und VII gute Löslichkeit in aromatischen Solvenzien, Tetrahydrofuran (THF) und CS₂, während sich die roten Mo- und W-Komplexe IV und V im allgemeinen schlecht, in Dimethylsulfoxid (DMSO) jedoch gut lösen. Gegenüber den Dithiolen-Derivaten ist bei I–VII die Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit deutlich vermindert, während I–VII thermisch in Schutzgasatmosphäre relativ stabil sind.

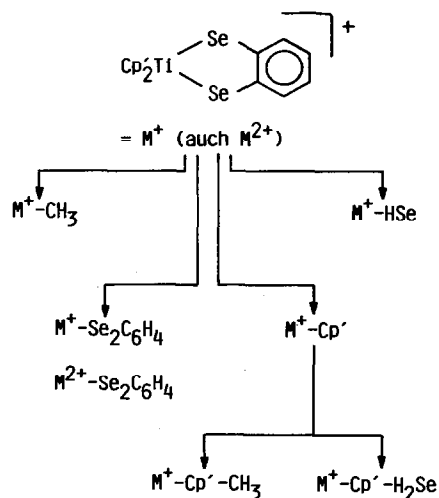
Spektroskopische Charakterisierung von I–VII

Die IR-Spektren (exp. Teil) zeigen für alle Verbindungen sämtliche typischen Cyclopentadienyl-Banden und diejenigen des *o*-disubstituierten Aromaten. Bei VI sind zusätzlich die der aliphatischen Methylgruppe entsprechenden Absorptionen zu beobachten.

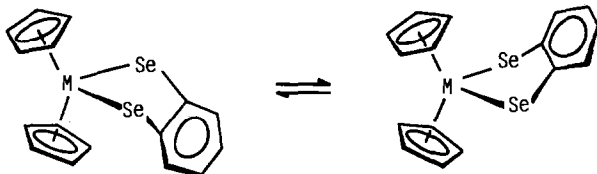
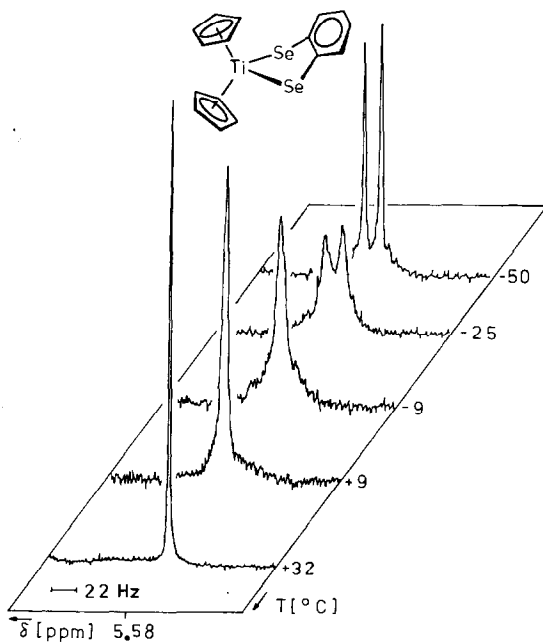
In den Massenspektren (exp. Teil) weisen I–VII jeweils als Signal höchsten *m/e*-Wertes ein intensives, dem Molekülion zuzuordnendes Signal auf. Der Peak höchster Intensität entspricht in allen Fällen dem Fragmentation $M^+ - \text{Se}_2\text{C}_6\text{H}_4$, woraus auf eine relativ leichte Spaltbarkeit der Übergangsmetall–Selen-Bindung geschlossen werden kann. Die gefundenen Isotopenmuster stimmen mit den berechneten in guter Näherung überein. Mit Hilfe der linked-scan-Technik konnte die Ionengenesse anhand metastabiler Zerfälle untersucht werden (Schema 2). I–VII zeigen analoges Fragmentierungsverhalten, wobei VI zusätzlich Methyl bzw. VII zusätzlich Chlorwasserstoff abspaltet.

In den ¹H-NMR-Spektren von I–III erscheint bei Raumtemperatur, neben den Resonanzen des aromatischen Liganden, im erwarteten Bereich nur ein scharfes, den Cp-Protonen zuzuordnendes Singulett, was einer raschen Ringinversion der MSe₂C₂-Chelatringe mit Zentralatomen M der IV. Nebengruppe entspricht (Fig. 1).

VI verhält sich analog und der Cp'-Ligand weist ein scharfes Singulett der CH₃-Protonen und ein komplexes AA'BB'-Multipllett der C₅H₄-Resonanzen auf.



SCHEMA 2. Fragmentierung (MS) von VI, nachgewiesen durch metastabile Zerfälle (Cp' = C₅H₄CH₃).

Fig. 1. Chelatringinversion bei Metallocen-benzol-*o*-diselenolaten.Fig. 2. Temperaturabhängiges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Cp-Bereich) von I.TABELLE 1. $^1\text{H-NMR}$ -DATEN UND AKTIVIERUNGSGRÖSSEN VON I–VII ^a

	δ (ppm) ^b		$^3J(\text{C}_6\text{H}_4)$ (Hz)	T_c (°C)	$\Delta\nu$ (Hz)	ΔG_c^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	Solvens
	C_6H_4	Cp					
I	7.90d(2) 7.86d(2)	5.58s(10)	6.0	-9	13.5	57	Toluol- <i>d</i> ₈
II	7.89d(2) 7.84d(2)	5.60s(10)	6.5	< -80			Toluol- <i>d</i> ₈
III	7.94d(2) 7.89d(2)	5.46s(10)	6.5	-75			Toluol- <i>d</i> ₈
IV	7.50–7.15m(4)	5.33s(5) 5.13s(5)		> +95	16.0	> 80	DMSO- <i>d</i> ₆
V	7.50–7.10m(4)	5.36s(5) 5.20s(5)		+38	12.8	68	DMSO- <i>d</i> ₆
VI	7.76–7.36m(4)	5.84m(8) ^c	1.99s(6)	-28 ^c	24.6 ^c	52	Toluol- <i>d</i> ₈
VII	8.00–7.37m(4)	6.77s(5)					CDCl_3

^a Interne Standards: δ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2\text{H}$) 2.09 ppm, δ (DMSO-*d*₅) 2.49 ppm, δ (CHCl_3) 7.27 ppm; s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett. ^b Bei 25°C. ^c Cp' (C_5H_4).

Die Mo- und W-Komplexe IV und V hingegen zeigen bereits bei Raumtemperatur im Cp-Bereich zwei Resonanzen, woraus auf das Vorliegen dieser MSe_2C_2 -Chelatringe mit Zentralatomen M der VI. Nebengruppe in fixierter "envelope"-Konformation geschlossen werden kann. Während die Cp-Resonanzen von I, III und VI bei Temperaturerniedrigung ein Koaleszenzphänomen erleiden und im Falle von I und VI bei noch tieferer Temperatur gleichfalls in zwei Resonanzen aufspalten (Fig. 2), zeigt V, wie erwartet, bei erhöhter Temperatur Koaleszenz und bei $+52^\circ C$ nur noch ein scharfes Cp-Signal gemäss der jetzt auch bei V raschen Chelatring-inversion (Fig. 1). Aus den 1H -NMR-Messwerten der Koaleszenztemperatur T_c und der Signalaufspaltung $\Delta\nu$ kann für diese Fälle die Aktivierungsenthalpie ΔG_c^\ddagger abgeschätzt werden (Tab. 1). Das Spektrum des Mono(cyclopentadienyl)-Komplexes VII zeigt, wie das der analogen S-Verbindung, keine Temperaturabhängigkeit und deutet damit auf das Vorliegen nur eines, sterisch begünstigten Konformeren hin [12].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit sowie von Licht unter Verwendung über Na-K-Legierung absolutierter, argongesättigter Lösungsmittel und getrockneter Apparaturen durchgeführt. Die Darstellung der Metallocen-dichloride [16–18], von $CpTiCl_3$ [19] und von $1,2-(LiSe)_2C_6H_4$ [15] erfolgte nach Literaturvorschriften. Die Aufnahme der Kernresonanzspektren (Bruker WP 80) erfolgte mit i. Vak. eingeschmolzenen Proben, die der Infrarotspektren (Perkin–Elmer 457) an KBr-Presslingen. Die Massenspektren (Varian MAT 311 A) wurden nach der EI-Methode aufgenommen, für den Nachweis der metastabilen Zerfälle diente die linked-scan-Technik; die angegebenen m/e -Werte entsprechen den Isotopen ^{35}Cl , ^{48}Ti , ^{80}Se , ^{90}Zr , ^{98}Mo , ^{180}Hf und ^{184}W .

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von I–VII (Tab. 2)

Die tiefrote Lösung von 8 mmol *o*-Dilithiumbenzol in 300 ml Diethylether/THF-Gemisch [15] wird auf $-30^\circ C$ gekühlt und mit 1.26 g (16 mmol) Selen versetzt. Nach 2 h Rühren bei $-30^\circ C$ wird auf $0^\circ C$ erwärmt, 30 min nachgerührt, auf $-78^\circ C$ abgekühlt, mit 8 mmol des Cyclopentadienylmetall-chlorides versetzt und innerhalb 12 h auf $25^\circ C$ erwärmt. Nach Filtration wird die tief farbige Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingeeengt, der verbleibende Rückstand mit Benzol heiss extrahiert und das aus der Extraktionslösung isolierte Produkt aus Toluol umkristallisiert.

Infrarot- und Massenspektren von I–VII

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-benzol-1,2-diselenolato-titan(IV) (I). IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3110m, 3040w, 1980w, 1840w, 1440s, 1420m, 1260m, 1240m, 1020s, 935m, 910w, 855sh, 830sh, 820vs, 760vs. MS, $150^\circ C$: m/e (I_r) 414 (85; M^+), 349 (77; $M^+ - Cp$), 333 (2; $M^+ - HSe$), 268 (44; $M^+ - Cp - HSe$), 207 (8; M^{2+}), 193 (18; $CpTiSe^+$), 178 (100; Cp_2Ti^+), 128 (12; $TiSe^+$).

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-benzol-1,2-diselenolato-zirconium(IV) (II). IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3090w, 3040w, 1995m, 1860w, 1840w, 1430m, 1410sh, 1240s, 1095w, 1060w, 1010s, 930m, 805sh, 795vs, 710vs. MS, $200^\circ C$: m/e (I_r) 456 (64; M^+), 391 (94; $M^+ - Cp$), 349 (39; $M^+ - Cp - C_3H_6$), 311 (65; $M^+ - Cp - Se$), 309 (54; $M^+ - Cp - H_2Se$), 220 (100; Cp_2Zr^+).

TABELLE 2
PRÄPARATIVE DATEN FÜR DIE KOMPLEXE I-VII

	8 mmol Cyclopentadienyl- metall-chlorid (g)	Ausbeute (%)	Farbe	Zers. (°C)	Summenformel	Analyse (Gef. (ber.) (%))	
						C	H
I	1.99 Cp ₂ TiCl ₂	79	grün	160	C ₁₆ H ₁₄ Se ₂ Ti	46.94 (46.64)	3.61 (3.42)
II	2.34 Cp ₂ ZrCl ₂	45	rot- braun	170	C ₁₆ H ₁₄ Se ₂ Zr	42.62 (42.20)	3.17 (3.10)
III	3.04 Cp ₂ HfCl ₂	65	rot- orange	130	C ₁₆ H ₁₄ HfSe ₂	35.46 (35.41)	2.94 (2.60)
IV	2.38 Cp ₂ MoCl ₂	68	dunkel- rot	130	C ₁₆ H ₁₄ MoSe ₂	41.40 (41.76)	3.03 (3.07)
V	3.08 Cp ₂ WCl ₂	72	dunkel- rot	120	C ₁₆ H ₁₄ Se ₂ W	34.71 (35.07)	2.68 (2.58)
VI	2.21 Cp ₂ TiCl ₂	74	schwarz- grün	100	C ₁₈ H ₁₈ Se ₂ Ti	49.46 (49.12)	3.89 (4.12)
VII	1.76 CpTiCl ₃	58	schwarz- rot	120	C ₁₁ H ₉ ClSe ₂ Ti	34.89 (34.55)	2.09 (2.37)

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-benzol-1,2-diselenolato-hafnium(IV) (III). IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3100m, 3060m, 1975w, 1940w, 1840sh, 1830w, 1720w, 1435s, 1420sh, 1260s, 1090m, 1070m, 1015s, 960m, 920w, 820vs, 745vs. MS, 190°C: *m/e* (I_r) 546 (51; M^+), 481 (52; $M^+ - \text{Cp}$), 399 (20; $M^+ - \text{Cp} - \text{H}_2\text{Se}$), 345 (29; $M^+ - \text{Cp} - \text{H}_2\text{Se} - \text{C}_4\text{H}_6$), 310 (100; Cp_2Hf^+), 273 (7; M^{2+}).

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-benzol-1,2-diselenolato-molybdän(IV) (IV). IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3110w, 1990w, 1945w, 1765w, 1605m, 1420sh, 1410s, 1250s, 1095sh, 1035sh, 1012s, 810vs, 740vs. MS, 205°C: *m/e* (I_r) 464 (57; M^+), 399 (23; $M^+ - \text{Cp}$), 382 (21; $M^+ - \text{H}_2\text{Se}$), 371 (3; $M^+ - \text{HCSe}$), 319 (23; $M^+ - \text{Cp} - \text{Se}$), 295 (12; $M^+ - \text{Cp} - \text{C}_2\text{Se}$), 258 (6; MoSe_2^+), 232 (57; M^{2+}), 228 (100; Cp_2Mo^+), 191 (4; $M^{2+} - \text{H}_2\text{Se}$), 178 (5; MoSe^+), 156 (37; SeC_6H_4^+).

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-benzol-1,2-diselenolato-wolfram(IV) (V). IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3090w, 3060w, 1995w, 1680w, 1610m,br, 1420s, 1415sh, 1255s, 1080w, 1030sh, 1015s, 800s, 740vs. MS, 215°C: *m/e* (I_r) 550 (92; M^+), 485 (66; $M^+ - \text{Cp}$), 469 (22; $M^+ - \text{HSe}$), 457 (28; $M^+ - \text{HCSe}$), 405 (21; $M^+ - \text{Cp} - \text{Se}$), 381 (17; $M^+ - \text{Cp} - \text{C}_2\text{Se}$), 314 (100; Cp_2W^+), 275 (13; M^{2+}) 234,5 (18; $M^{2+} - \text{HSe}$).

Bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)-benzol-1,2-diselenolato-titan(IV) (VI). IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3090w, 3070m, 2940w, 2880w, 1615s, 1485m, 1435s, 1255s, 1085s, 1020s, 920m, 810vs, 800sh, 745s. MS, 150°C: *m/e* (I_r) 442 (17; M^+), 427 (5; $M^+ - \text{CH}_3$), 385 (7; $M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$), 363 (12; $M^+ - \text{Cp}'$), 348 (3; $M^+ - \text{Cp}' - \text{CH}_3$), 286 (3; $\text{Cp}'_2\text{TiSe}^+$), 281 (11; $M^+ - \text{Cp}' - \text{H}_2\text{Se}$), 221 (2; M^{2+}), 206 (100; $\text{Cp}'_2\text{Ti}^+$), 126 (13; $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ti}^+$), 103 (1; $\text{Cp}'_2\text{Ti}^{2+}$).

η^5 -Cyclopentadienyl-chloro-benzol-1,2-diselenolato-titan(IV) (VII). IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3098m, 1620s, 1448s, 1430m, 1360w, 1245w, 1235w, 1060w, 1010s, 930m, 840sh, 808vs, 735m. MS, 175°C: *m/e* (I_r) 384 (74; M^+), 348 (31; $M^+ - \text{HCl}$), 319 (32; $M^+ - \text{Cp}$), 302 (46; $M^+ - \text{H}_2\text{Se}$), 283 (2; $M^+ - \text{HCl} - \text{Cp}$), 268 (9; $M^+ - \text{HCl} - \text{Se}$), 239 (22; $M^+ - \text{Cp} - \text{Se}$), 148 (100; CpTiCl^+), 113 (9; CpTi^+).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Frau A. Stöckel sind wir für die Aufnahme der Massenspektren, Frau D. Szebenyi für die Durchführung von Elementaranalysen und Herrn M. Dettlaff für die Aufnahme der Kernresonanzspektren zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 H. Köpf und M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 426.
- 2 M.A. Chaudhari und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 838.
- 3 H. Köpf, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 353.
- 4 H. Köpf und Th. Klapötke, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1338.
- 5 H. Köpf und Th. Klapötke, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 6 M.L.H. Green und W.E. Lindsell, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1455.
- 7 J.R. Knox und C.K. Prout, *Acta Cryst. B*25, (1969) 2013.
- 8 A. Kutoglu und H. Köpf, *J. Organomet. Chem.*, 25 (1970) 455.
- 9 H. Köpf und A. Wirl, *Abstr. Fifth Int. Conf. Organomet. Chem., Moskau, Bd. II*, (1971) 162.
- 10 T. Debaerdemaeker und A. Kutoglu, *Acta Cryst. B*29, (1973) 2664.
- 11 B. Gautheron, G. Tainturier und S. Pouly, *Organometallics*, 3 (1984) 1495.
- 12 H. Köpf und Th. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 319.
- 13 H. Köpf, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 146.
- 14 A. Kutoglu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 390 (1972) 195.
- 15 K. Lerstrup, M. Lee, F.M. Wiygul, T.J. Kistenmacher und D.O. Cowan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 294 (1983).
- 16 G. Wilkinson und J.M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 4281.
- 17 E. Samuel, *Bull. Soc. Chim. France*, (1966) 3548.
- 18 R.L. Cooper und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1156.
- 19 R.D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4211.