

Preliminary communication

Synthese von 1-(But-3-enyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl-Komplexen des Eisens und Cobalts

Jun Okuda * und K. Heinz Zimmermann

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen, den 21. Januar 1988)

Abstract

1-(But-3-enyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadiene $C_5Me_4(CH_2CH_2CH=CH_2)H$ is prepared by the reaction of metallated 1-halo-3-butene $MCH_2CH_2CH=CH_2$ ($M = Li, MgBr$) with 2,3,4,5-tetramethylcyclopent-2-enones. Lithiation with *n*-butyllithium affords the lithium derivative $Li(C_5Me_4CH_2CH_2CH=CH_2)$ which can be converted to the iron complexes $Fe(\eta^5-C_5Me_4CH_2CH_2CH=CH_2)_2$, $Fe(\eta^5-C_5Me_4CH_2CH_2CH=CH_2)(CO)_2Br$, and $Fe(\eta^5-C_5Me_4CH_2CH_2CH=CH_2)(acac)(CO)$ without any interference by the olefinic double bond. Refluxing the free ligand with $Co_2(CO)_8$ in neohexene gives $Co(\eta^5-C_5Me_4CH_2CH_2CH=CH_2)(CO)_2$.

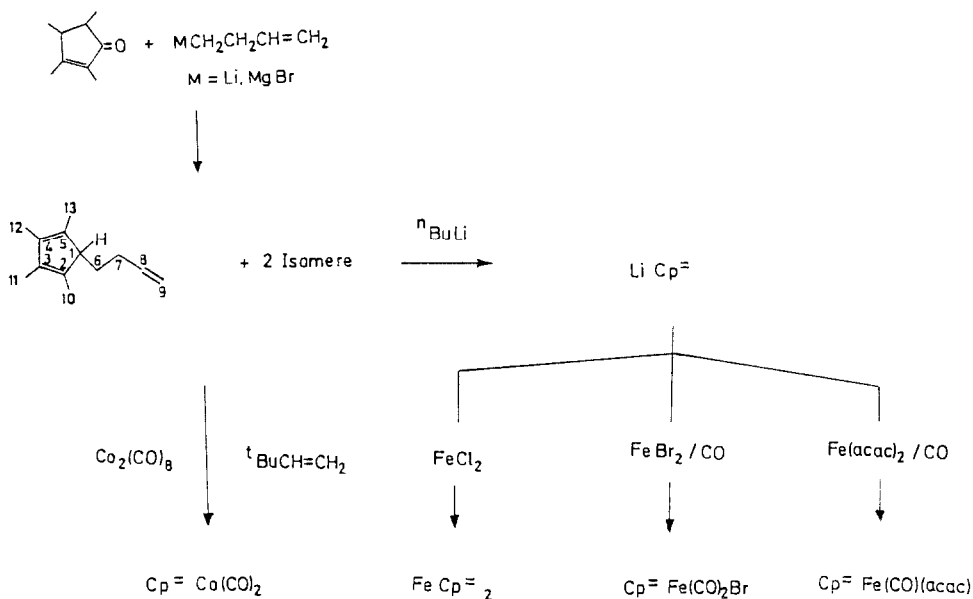
Peralkylsubstituierte Cyclopentadiene nehmen seit den Arbeiten von King et al. [1] als wertvolle Komplexliganden einen festen Platz sowohl in der Übergangsmetall- [2] als auch in der Hauptgruppenchemie [3] ein. Wir interessieren uns zum Zwecke weiterer organischer Folgereaktionen und der Untersuchung neuer intramolekularer Koordinationsarten [4] für funktionalisierte Cyclopentadien-Derivate als Komplexliganden und stellen hier mit 1-(But-3-enyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien, $C_5Me_4(CH_2CH_2CH=CH_2)H$ ("Cp⁼H"), einen Vertreter peralkylierter Fünfringliganden mit einem ω -Alkenylrest vor. Lässt man in Anlehnung an die Jutzische Pentamethylcyclopentadien-Synthese [5] entweder 1-But-3-enyllithium $LiCH_2CH_2CH=CH_2$ oder das entsprechende Homoallyl-Grignardreagens $Mg(CH_2CH_2CH=CH_2)Br$ auf das *cis/trans*-Gemisch von 2,3,4,5-Tetramethyl-2-cyclopentenon in Ether einwirken, so erhält man nach saurer Hydrolyse in etwa 60%iger Ausbeute das gewünschte Kondensationsprodukt Cp⁼H als Gemisch dreier Isomere. Umsetzung von Cp⁼H mit *n*-Butyllithium in Ether ergibt in guter Ausbeute das Lithiumderivat $LiCp^=$ als analysenreines, pyrophores farblores Pulver, das im Gegensatz zum Pentamethylcyclopentadienyllithium LiC_5Me_5 in THF gut löslich ist. ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten sind mit der Struktur eines zentrisch gebundenen Lithiumatoms am Fünfringliganden ohne signifikante Wechselwirkung

zur olefinischen Doppelbindung vereinbar. Die Methanolyse von LiCp^- ergibt nahezu quantitativ wieder das Isomergemisch von $\text{Cp}^- \text{H}$.

Während die Umsetzung von LiCp^- mit $\text{FeCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}$ im stöchiometrischen Verhältnis 2/1 glatt das Ferrocen-Derivat $\text{Fe}(\text{Cp}^-)_2$ als orangefarbene Kristalle liefert, werden bei der Reaktion von $\text{FeBr}_2 \cdot \text{DME}$ ($\text{DME} = 1,2\text{-Dimethoxyethan}$) bzw. $\text{Fe}(\text{acac})_2$ ($\text{acac} = 2,4\text{-pentandionato}$) in Kohlenmonoxid-Atmosphäre bei -78°C die Halbsandwich-Komplexe $\text{FeCp}^-(\text{CO})_2\text{Br}$ bzw. $\text{FeCp}^-(\text{acac})(\text{CO})$ gebildet, die sich als luftempfindliche dunkelrote bzw. dunkelbraune Kristalle analysenrein isolieren lassen. Die Konstitution sowie die Struktur der drei neuen Eisen-Komplexe geht eindeutig aus den Elementaranalysen sowie aus den $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR- und EI-Massenspektren hervor. Der Vergleich der Daten mit denen der entsprechenden Pentamethylcyclopentadienyl-eisen-Komplexe $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ [1], $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Br}$ [6] und $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{acac})(\text{CO})$ [7] bestätigt zudem auch, dass die olefinische Doppelbindung in der Seitenkette während der Komplexierungsreaktion völlig intakt geblieben ist.

Die Komplexierung des $\text{Co}(\text{CO})_2$ -Fragmentes am Cp^- -Liganden gelingt durch zweistündiges Erhitzen am Rückfluss von zwei Äquivalenten $\text{Cp}^- \text{H}$ und einem Äquivalent $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 3,3-Dimethylbut-1-en ("Neohexen") als Lösungsmittel. Bei Anwendung dieser von Buzinkai und Schrock eingeführten Methode zur Synthese von Dicarboxyl(peralkylcyclopentadienyl)cobalt-Komplexen [8] wird nicht nur die Hydrierung eines Teils des freien Liganden im Fünfring unterdrückt, sondern der ω -Alkenyl-Substituent bleibt ebenfalls erhalten. $\text{CoCp}^-(\text{CO})_2$ kann bei tiefen Temperaturen als sehr luftempfindliche, rotbraune, oberhalb 0°C schmelzende Kristalle isoliert und vollständig durch Elementaranalyse, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR- und Massenspektren charakterisiert werden.

In Schema 1 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Wir untersuchen im Augen-



Schema 1.

blick Folgereaktionen der oben dargestellten Cp^- -Komplexe [9*], um auch deren Reaktivität mit der der verwandten C_5Me_5 -Komplexe vergleichen zu können.

Experimenteller Teil

Isomergemisch von (1-But-3-enyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienen. Man tropft im Verlauf von 20 min eine Lösung von 8.3 g (60 mmol) *cis*- und *trans*-2,3,4,5-Tetramethyl-2-cyclopentenon in 10 ml Ether zum Homoallyl-Grignardreagens, hergestellt aus 1.7 g (70 mmol) Mg-Spänen und 6.1 ml (8.1 g, 60 mmol) 4-Brom-1-buten in 50 ml Ether, und erhitzt 2 h lang am Rückfluss. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf 150 g Eis gegeben und mit 40 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach 90 min Rühren bei Raumtemperatur trennt man die beiden Phasen ab, extrahiert die wässrige Phase mit 4×50 ml Ether, wäscht die vereinigten organischen Extrakte mit 4×60 ml 10%iger NaHCO_3 -Lösung sowie mit 2×50 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über MgSO_4 . Man destilliert den Ether ab und fraktioniert anschliessend im Ölpumpenvakuum. Das Produkt wird als Hauptfraktion vom Kp 100–105 °C (0.001 mmHg) in 67%iger Ausbeute erhalten. Analysenreine Proben erhält man durch Methanolyse des Lithium-Derivates LiCp^- . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.01 (d, $^3J(\text{H,H})$ 7.8 Hz, CH_3 -10/11), 1.77, 1.78, 1.80, 1.81 (s, CH_3 -10/11/12/13), 2.11 (m, CH_2 -7), 2.29 (t, $^3J(\text{H,H})$ 8.0 Hz, CH_2 -6), 2.39–2.52 (m-br, CH -1/2/3), 4.92 (m-br, CH_2 -9), 5.81 (m, CH -8) ppm. IR (kapillar): 1640 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})$). GC/MS: *m/e* 176 (M^+ , 18%), 135 ($M^+ - \text{C}_3\text{H}_5$, 100%), 119 ($\text{C}_9\text{H}_{11}^+$, 20%). Anal.: Gef.: C, 88.66; H, 12.01. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$ (176.30) ber.: C, 88.57; H, 11.43%.

[1-(But-3-enyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]lithium. Im Verlauf von 20 min tropft man 9.0 ml (0.96 g; 15 mmol) einer 1.65 *m* Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zu 2.65 g (15 mmol) $\text{Cp}^- \text{H}$ in 100 ml Ether. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 min bei 0 °C gerührt, dann lässt man innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur erwärmen und rührt nochmals 60 min. Man filtriert den Niederschlag über eine Glasfritte. Nach Waschen mit 3×10 ml Ether sowie 2×10 ml Pentan wird LiCp^- als pyrophores, weisses Pulver erhalten. Ausb. 1.56 g (57%). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{THF-}d_8$): δ 1.74 (s, 12 H, CH_3 -10/11/12/13), 1.94 (m, 2H, CH_2 -7), 2.24 (t, $^3J(\text{H,H})$ 7.4 Hz, 2H, CH -6), 4.82 (d, $^3J(\text{H,H})$ 9.8 Hz, 1H, CH-cis-9), 4.94 (d, $^3J(\text{H,H})$ 17.1 Hz, 1 H, CH-trans-9), 5.84 (m, 1H, CH-9) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{THF-}d_8$): δ 10.63 (q, $^1J(\text{C,H})$ 124 Hz, C-11/12), 10.77 (q, $^1J(\text{C,H})$ 124 Hz, C-10/13), 26.83 (t, $^1J(\text{C,H})$ 123 Hz, C-6), 38.17 (t, $^1J(\text{C,H})$ 122 Hz, C-7), 105.92 (s, C-3/4), 106.53 (s, C-2/5), 111.57 (s, C-1), 112.87 (t, $^1J(\text{C,H})$ 154 Hz, C-9), 141.34 (d, $^1J(\text{C,H})$ 150 Hz, C-8) ppm. Anal. Gef.: C, 84.67; H, 10.89; Li, 3.9. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Li}$ (182.23) ber.: C, 85.68; H, 10.51; Li, 3.81%.

Bis{ η^5 -[1-(but-3-enyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]}eisen(II). Orangegelbe Kristalle. Ausb. 0.31 g (30%). Schmp. 64–65 °C. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 1.64 (s, 6H, CH_3 -11/12), 1.67 (s, 6 H, CH_3 -10/13), 2.10 (m, 2H, CH_2 -7), 2.29 (t, $^3J(\text{H,H})$ 7.3 Hz, 2H, CH_2 -6), 4.96 (d, $^3J(\text{H,H})$ 10.2 Hz, 1H, CH-cis-9), 5.05 (d, $^3J(\text{H,H})$ 17.1 Hz, 1H, CH-trans-9), 5.86 (m, 2H, CH-9) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 9.74 (C-11/12), 9.82 (C-10/13), 25.73 (C-6), 35.64 (C-7), 78.20 (C-3/4), 79.03 (C-2/5), 82.42 (C-1), 114.52 (C-9), 139.06 (C-8) ppm. IR (KBr): 1638 cm^{-1} . MS (50 °C): *m/e* 406 (M^+ ,

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

100%), 365 ($M^+ - C_3H_5$, 12%), 350 ($M^+ - C_3H_5$, $-CH_3$, 15%), 231 ($FeC_{13}H_{19}^+$, 2%). Anal. Gef.: C, 76.55; H, 9.58. $C_{26}H_{38}Fe$ (406.43) ber.: C, 76.84 H, 9.42%.

Bromo(dicarbonyl){ η^5 -[1-(but-3-enyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]}eisen. Dunkelrote Kristalle. Ausb. 0.24 g (44%). Schmp. 49–50°C (Zers.). 1H -NMR (C_6D_6): δ 1.39 (s, 6H, CH_3 -11/12), 1.40 (s, 6H, CH_3 -10/13), 1.79 (m, 2H, CH_2 -7), 2.04 (t, $^3J(H,H)$ 7.6 Hz, 2H, CH_2 -6), 4.85 (d, $^3J(H,H)$ 16.9 Hz, 1H, CH -*trans*-9), 4.86 (d, $^3J(H,H)$ 12.2 Hz, 1H, CH -*cis*-9), 5.48 (m, 1H, CH -8) ppm. ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ 9.44 (C-11/12), 9.62 (C-10/13), 24.69 (C-6), 34.05 (C-7), 96.18 (C-3/4), 96.97 (C-2/5), 97.25 (C-1), 115.77 (C-9), 137.02 (C-8), 215.13 (CO) ppm. IR (Pentan): 2029vs, 1985vs cm^{-1} ($\nu(CO)$). MS (80°C): m/e 368 (M^+ , 6%), 312 ($M^+ - 2CO$, 65%), 271 ($M^+ - 2CO$, $-C_3H_5$, 62%), 231 ($FeC_{13}H_{19}^+$, 11%), 189 ($FeC_{10}H_{13}^+$, 6%), 133 ($C_{10}H_{13}^+$, 100%). Anal. Gef.: C, 48.79; H, 5.26; Br, 21.27. $C_{15}H_{19}BrFeO_2$ (367.07) ber.: C, 49.08; H, 5.22; Br, 21.77%.

Acetylacetonato(carbonyl){ η^5 -[1-(but-3-enyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]}eisen. Dunkelbraune Kristalle. Ausb. 0.26 g (49%). Schmp. 47–48°C (Zers.). 1H -NMR (C_6D_6): δ 1.38 (s, 6H, CH_3 -11/12), 1.40 (s, 6H, CH_3 -10/13), 1.63 (s, 6H, $OCCH_3$), 2.04 (m, 2H, CH_2 -7), 2.16 (t, $^3J(H,H)$ 7.1 Hz, 2H, CH_2 -6), 4.88 (s, 1H, $[CH_3]_2CH$), 4.90 (d, $^3J(H,H)$ 14.2 Hz, 1H, CH -*cis*-9), 4.96 (d, $^3J(H,H)$ 18.1 Hz, 1H, CH -*trans*-9), 5.70 (m, 1H, CH -8) ppm. ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ 8.79 (C-11/12), 9.00 (C-10/13), 24.52 (C-6), 27.53 (CH_3 [acac]), 33.76 (C-7), 87.99 (C-3/4), 88.73 (C-2/5), 89.16 (C-1), 99.05 (CH [acac]), 115.04 (C-9), 138.20 (C-8), 187.86 (CO [acac]), 220.11 (CO) ppm. IR (Pentan): 1945vs cm^{-1} ($\nu(CO)$). MS (35°C): m/e 358 (M^+ , 2%), 330 ($M^+ - CO$, 49%), 289 ($M^+ - CO$, $-C_3H_5$, 100%), 155 ($FeC_5H_7O_2^+$, 100%), 133 ($C_{10}H_{13}^+$, 66%). Anal. Gef.: C, 63.89; H, 7.66. $C_{19}H_{26}FeO_3$ (358.26) ber.: C, 63.70 H, 7.31%.

Dicarbonyl{ η^5 -[1-(but-3-enyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]}cobalt. Rotbraune Kristalle, die oberhalb 0°C schmelzen. Ausb. 0.66 g (69%). 1H -NMR (C_6D_6): δ 1.58 (s, 12 H, CH_3 -10/11/12/13), 2.00 (m, 2H, CH_2 -7), 2.24 (t, $^3J(H,H)$ 7.8 Hz, 2H, CH_2 -6), 4.93 (d, $^3J(H,H)$ 9.3 Hz, 1 H, CH -*cis*-9), 4.96 (d, $^3J(H,H)$ 17.1 Hz, 1H, CH -*trans*-9), 5.68 (m, 1H, CH -8) ppm. ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ 10.33 (C-11/12), 10.36 (C-10/13), 25.04 (C-6), 36.03 (C-7), 96.36 (C-3/4), 97.06 (C-2/5), 100.90 (C-1), 115.25 (C-9), 137.83 (C-8), 208.52 (CO) ppm. IR (Pentan): 2009vs, 1950vs cm^{-1} ($\nu(CO)$). MS (20°C): m/e 262 ($M^+ - CO$, 27%), 234 ($M^+ - 2CO$, 100%), 192 ($CoC_{10}H_{13}^+$, 79%), 133 ($C_{10}H_{13}^+$, 67%). Anal. Gef.: C, 61.99; H, 6.70. $C_{15}H_{19}CoO_2$ (290.25) ber.: C, 62.07; H, 6.60%.

Dank. Wir danken Herrn Prof. Dr. W.A. Herrmann für die grosszügige Unterstützung sowie sein reges Interesse an dieser Arbeit.

Literatur

- 1 R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 287.
- 2 P.G. Gassman, D.W. Macomber, J.W. Hershberger, *Organometallics*, 2 (1983) 1470 und dort zit. Lit.
- 3 P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.*, 26 (1986) 217.
- 4 I. Omae, *Organometallic Intramolecular-coordination Compounds*, *J. Organomet. Chem. Library*, 18, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- 5 F.X. Kohl und P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 119.
- 6 U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami und J. Gersdorf, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 77.
- 7 E.E. Bunel, L. Valle und J.M. Manriquez, *Organometallics*, 4 (1985) 1680.
- 8 J.F. Buzinkai und R.R. Schrock, *Organometallics*, 6 (1987) 1447.
- 9 Jüngst ist ein Cp^m -Molybdän-Komplex beschrieben worden: K.H. Dötz und J. Rott, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988) C11.