

Preliminary communication

Synthese von Mono[tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]-eisen-Komplexen

Jun Okuda

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

(Eingegangen den 4. August 1987)

Abstract

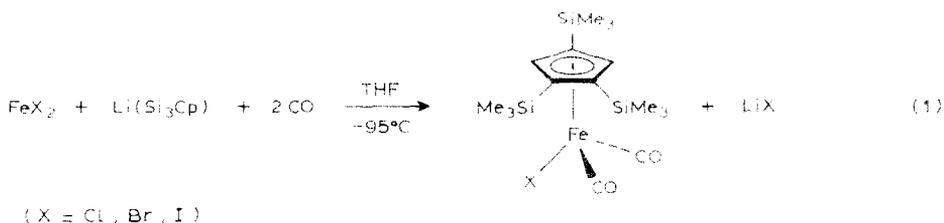
The reaction of ferrous halides FeX_2 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) with tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_{3-1,2,4}]\text{Li}$ in THF at -95°C leads to the formation of reactive intermediates which can be trapped with CO to give pentane-soluble dicarbonylhalo complexes $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_{3-1,2,4}]\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$ in good yields.

Ein allgemein anwendbares Konzept der präparativen Molekülchemie zur kinetischen Stabilisierung koordinativ ungesättigter Teilchen besteht in der Einführung von sterisch anspruchsvollen Liganden, die den assoziativen Zerfallsweg von Molekülen niedriger Koordinationszahl blockieren. Wir haben im Zuge unserer Untersuchungen zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit neuen Cyclopentadienylderivaten das Koordinationsverhalten des von Jutzi et al. in der Hauptgruppenchemie vielfach verwendeten Tris(trimethylsilyl)cyclopentadiens [1,2*] studiert und berichten hier über erste Versuche zur Erzeugung koordinativ ungesättigter Eisen-Halbsandwich-Komplexe mithilfe dieses sperrigen Liganden. In der Pentamethylcyclopentadienyl-Reihe haben Manriquez et al. jüngst als bequeme Quelle für ein reaktives carbonylfreies Mono(pentamethylcyclopentadienyl)eisen-Fragment den Acetylacetonato-Komplex $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{acac})]_n$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{acac} = 2,4\text{-pentandionato}$) vorgestellt [3], während Kölle et al. aufgrund von Abfangexperimenten Hinweise auf die Existenz eines sehr instabilen Halbsandwich-Komplexes vom Typ $[\text{Cp}^*\text{FeX}]_n$ ($\text{X} = \text{Einelektronenligand}$) erhalten haben [4].

Lässt man bei -95°C eine THF-Lösung von Eisen(II)halogenid als sein THF- bzw. DME-Addukt mit der stöchiometrischen Menge an Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium $\text{Li}(\text{Si}_3\text{Cp})$ ($\text{Si}_3\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_{3-1,2,4}$) [1,5] in THF reagieren, so erhält man eine extrem temperaturempfindliche braune Lösung, die

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

vermutlich einen Eisen(II)-Komplex mit nur einem Ringliganden entweder vom Typ $[(\text{Si}_3\text{Cp})\text{FeX}]_n$ oder $\text{Li}[(\text{Si}_3\text{Cp})\text{FeX}_2]$ enthält. Nach Erwärmen auf -30°C kann man aus dieser Lösung als einziges charakterisierbares Produkt Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen $\text{Fe}(\text{Si}_3\text{Cp})_2$ in 20% Ausbeute isolieren [6]. Lässt man jedoch bei -95°C Kohlenmonoxid auf diese Lösung einwirken, so gelangt man gemäss Gl. 1. nach Erwärmen auf -30°C in einer recht sauberen Umsetzung zu den Dicarboxylhalogeno-Komplexen $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), die sich als in Pentan sehr gut lösliche Kristalle in guten Ausbeuten isolieren lassen. Lediglich im Falle des Chlorids kann man Spuren des Ferrocens $\text{Fe}(\text{Si}_3\text{Cp})_2$ bei sorgfältiger säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes nachweisen.



Die Konstitution sowie die Struktur des gewöhnlichen three-legged piano-stool der drei neuen Komplexe wird durch Elementaranalyse, Massen-, IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie hinreichend belegt. So weist das IR-Spektrum in Pentan zwei intensive Banden einer typischen *cis*-Dicarbonyl-Struktur im erwarteten Bereich auf, wobei in der Reihe $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ebenfalls in erwarteter Weise die Wellenzahlen abnehmen. Die Feststoff-IR-, ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen übersichtlich das Vorliegen des η^5 -1,2,4-Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Liganden an, während im ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils noch zusätzlich die Resonanz für das Carbonyl-Kohlenstoffatom bei etwa 215 ppm erscheint.

Weitere indirekte Hinweise auf die intermediäre Bildung eines koordinativ ungesättigten Halbsandwich-Komplexes liefern folgende Experimente: Die Möglichkeit, dass $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$ mit $\text{Li}(\text{Si}_3\text{Cp})$ reagiert, wird zunächst ausgeschlossen, da einerseits FeX_2 oder dessen Ether-Addukt bei -95°C nicht mit CO reagiert und andererseits $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$ [7] in isolierter Form mit $\text{Li}(\text{Si}_3\text{Cp})$ unter den obigen Bedingungen nur ein unübersichtliches Produktgemisch ergibt. Dass die Persistenz der reaktiven Zwischenstufe auf die extreme Sperrigkeit des Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Liganden zurückzuführen ist, wird durch den Befund belegt, dass bei Verwendung des weniger sterisch anspruchsvollen Bis(trimethylsilyl)cyclopentadiens die analoge Umsetzung mit Eisen(II)halogeniden und CO nur ein Gemisch aus Tetrakis(trimethylsilyl)ferrocen $\text{Fe}(\text{Si}_2\text{Cp})_2$ und dem Carbonylhalogenid $(\text{Si}_2\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$ ($\text{Si}_2\text{Cp} = \eta^5$ -1,3-(SiMe_3) $_2\text{C}_5\text{H}_3$) erhalten wird [8].

Das Chlorid $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ ist überraschend extrem luftempfindlich: seine Pentan-Lösung zersetzt sich augenblicklich bei Luftzutritt und selbst in kristallinem Zustand geht es unter Inertgas und Lichtausschluss allmählich in eine farblose(!) Substanz über. Es zeigt aber die übliche Reaktivität gegenüber Nucleophilen und kann beispielsweise glatt mit NaI in Aceton in das Iodo-Derivat $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ umgewandelt werden. Da bislang das Analogon des in der Cyclopentadienyl- und Pentamethylcyclopentadienyl-Reihe als unentbehrliche Schlüsselsubstanz fungierende dimere Dicarboxyl $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{R} = \text{H}$ [9], Me [10]) in der Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Reihe im präparativen Massstab nicht verfügbar ist [8].

kommt der hier beschriebenen Synthese der Dicarboxylhalogeno-Komplexe auch eine gewisse synthetische Bedeutung zu. Gegenwärtig sind wir im Begriff, die intermediäre Zwischenstufe durch weitere Abfangreaktion sowie durch Variation des Liganden X näher zu charakterisieren.

Experimenteller Teil

[Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]dicarbonylchloroeisen. Zu einer Lösung von 705 mg (3.0 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}$ in 50 ml THF tropft man bei -95°C (Aceton/ N_2) im Verlauf von 1 Std. 60 ml einer 0.05 molaren Lösung von Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium [1] in THF. Die anfänglich fahlgrüne Lösung erhält bei Beendigung der Zugabe eine bräunliche Farbe. Bei derselben Temperatur wird dann in die Lösung 5 min lang Kohlenmonoxid eingeleitet. Anschliessend lässt man die Reaktionsmischung langsam unter CO-Atmosphäre auf -30°C erwärmen, wobei sich die Farbe der roten Lösung bei -40°C deutlich vertieft. Man zieht das Lösungsmittel ab, extrahiert den öligen Rückstand mit 3×10 ml Pentan und filtriert die Extrakte durch eine mit Kieselgur belegte Glasfritte. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das viskose Öl aus Pentan bei -78°C zu orangeroten Kristallen umkristallisiert. Ausb. 680 mg (1.6 mmol; 53%). Schmp. $72-73^\circ\text{C}$. Zers. ab 150°C . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 0.19 (s, 18H, SiCH_3), 0.29 (s, 9H, SiCH_3), 5.08 (s, 2H, C_5H_2) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): -0.41 , 0.60 (SiCH_3), 92.6 , 95.3 (C(1, 2, 4)), 108.6 (C(3, 5)), 214.4 (CO) ppm. IR (Pentan): 2042s , 2000s cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$). IR (KBr): 2030vs , 1982vs ($\nu(\text{CO})$), 1250s , 1100m , 840s , 755m cm^{-1} . EI-MS: m/e 428 (M^+ , 1%), 400 ($M^+ - \text{CO}$, 12%), 372 ($M^+ - 2\text{CO}$, 100%), 357 ($M^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 68%), 337 ($M^+ - 2\text{CO}$, $-\text{CH}_3$, 23%). Anal. Gef.: C, 45.36; H, 7.07; Cl, 8.12; Fe, 12.63. $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{ClSi}_3\text{Fe}$ (428.97) ber.: C, 44.80; H, 6.81; Cl, 8.26; Fe, 13.02%.

[Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]dicarbonylbromoeisen. Unter Verwendung von $\text{FeBr}_2 \cdot \text{DME}$ erhält man völlig analog zum Chloro-Derivat in 65% Ausbeute dunkelrote Kristalle. Schmp. $83-84^\circ\text{C}$; Zers. ab 170°C . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 0.20 (s, 18H, SiCH_3), 0.32 (s, 9H, SiCH_3), 5.10 (s, 2H, C_5H_2) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): -0.28 , 0.63 (SiCH_3), 92.0 , 94.9 (C(1, 2, 4)), 108.3 (C(3, 5)), 214.5 (CO) ppm. IR (Pentan): 2038s , 1997s cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$). IR (KBr): 2020vs , 1975vs ($\nu(\text{CO})$), 1260s , 1100s , 840s , 755m cm^{-1} . EI-MS: m/e 474 (M^+ , 6%), 446 ($M^+ - \text{CO}$, 9%), 418 ($M^+ - 2\text{CO}$, 100%), 403 ($M^+ - 2\text{CO}$, $-\text{CH}_3$, 56%). Anal. Gef.: C, 40.52; H, 6.33; Br, 16.64. $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{BrSi}_3\text{Fe}$ (473.42) ber.: C, 40.59; H, 6.17; Br, 16.88%.

[Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]dicarbonyliodoesein. Eine Lösung von 220 mg (0.5 mmol) $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ in 10 ml Aceton wird mit 375 mg (2.5 mmol) wasserfreiem NaI versetzt und 16 Std. lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand mit 3×10 ml Pentan extrahiert und die Extrakte durch eine mit Kieselgur belegte Glasfritte filtriert. Nach Abziehen des Pentans verbleibt ein braunes Öl, das aus wenig Pentan bei -78°C als dunkelbraune Schuppen kristallisiert wird. Ausb. 150 mg (0.29 mmol, 58%). Schmp. $99-100^\circ\text{C}$; Zers. ab 210°C . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 0.22 (s, 18H, SiCH_3), 0.32 (s, 9H, SiCH_3), 5.22 (s, 2H, C_5H_2) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): -0.04 , 0.73 (SiCH_3), 92.3 , 95.0 (C(1, 2, 4)), 106.9 (C(3, 5)), 215.4 (CO) ppm. IR (Pentan): 2030s , 1991s cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$). IR (KBr): 2018vs , 1975vs ($\nu(\text{CO})$), 1248s , 1100ms , 835s , 760m cm^{-1} . EI-MS: m/e 520 (M^+ , 14%), 492 ($M^+ - \text{CO}$, 8%), 464 ($M^+ - 2\text{CO}$, 100%), 449 ($M^+ - 2\text{CO}$, $-\text{CH}_3$, 53%). Anal. Gef.: C, 36.72; H, 5.60; I, 24.42. $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{ISi}_3\text{Fe}$ (520.42) ber.: C, 36.93; H, 5.62; I, 24.39%.

Die direkte Darstellung ausgehend von $\text{FeI}_2(\text{DME})$ analog zum Chlorid liefert die Verbindung in 75% Ausbeute.

Dank. Herrn Prof. Dr. W.A. Herrmann sei für seine wohlwollende Förderung und grosszügige Unterstützung dieser Arbeit herzlich gedankt.

Literatur

- 1 P. Jutzi und R. Sauer, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) C29.
- 2 P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.*, 26 (1986) 217. Lappert et al. haben auf das Potential des Si_3Cp -Liganden in der Übergangsmetall- und Lanthanoidchemie hingewiesen: M.F. Lappert, A. Singh, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1981) 1190.
- 3 E.E. Bunuel, L. Valle und J.M. Manriquez, *Organometallics*, 4 (1985) 1680.
- 4 U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami und J. Gersdorf, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 77.
- 5 P. Jutzi, E. Schlüter, S. Pohl und W. Saak, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1959.
- 6 J. Okuda und E. Herdtweck, Manuskript in Vorbereitung: M.S. Miftakhov und G.A. Tolstikov. *Zh. Obshch. Khim.*, 46 (1976) 930.
- 7 W. Hieber und G. Bader, *Ber.*, 61 (1928) 558.
- 8 J. Okuda, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9 T.S. Piper, F.A. Cotton und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 165.
- 10 D. Catheline und D. Astruc, *Organometallics*, 3 (1984) 1094.