

Preliminary communication

Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Liganden

III *. Synthese von Mono[tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]-nickel-Komplexen **

Jun Okuda

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

(Eingegangen den 24. Juni 1988)

Abstract

The reaction of nickel halides NiX_2 ($X = Cl, Br$) with tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium $Li[C_5H_2(SiMe_3)_3-1,2,4]$ in THF at $0^\circ C$ leads to the formation of reactive intermediates, which can be trapped by two-electron ligands L ($L = CO, PPh_3$), to give complexes of the type $[\eta^5-C_5H_2(SiMe_3)_3-1,2,4]NiLX$. In the case of $L = PPh_3$, a hindered rotation of the five-membered ring about the metal-ring bond is observed by NMR spectroscopy.

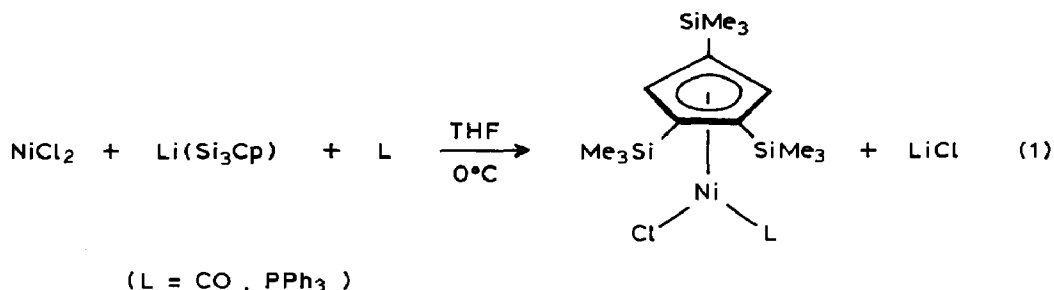
Die Verwendung von peralkylierten oder perarylierten Cyclopentadienyl-Derivaten anstatt des unsubstituierten Grundkörpers ermöglicht oft erst den Zugang zu reaktiven, synthetisch nützlichen Halbsandwich-Komplexen. So entsteht aus $LiCp^*$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$) und $NiBr_2(DME)$ ein zweikerniger Komplex der Zusammensetzung $[Cp^*NiBr]_2$, der als Ausgangsverbindung für die Synthese von Mono(pentamethylcyclopentadienyl)nickel-Komplexen sowie von Penta- und Decamethylnickelocen dient [2]. Die oxidative Addition von C_5Ph_5X an $Ni(CO)_4$ erlaubt die Darstellung analoger Halogeno-Komplexe $[(C_5Ph_5)NiX]_2$ sowie labiler Carbonyl-Komplexe des Typs $(C_5Ph_5)Ni(CO)X$ ($X = Cl, Br, I$), die ebenfalls für weitere Synthesen von Komplexen mit dem $(C_5Ph_5)Ni$ -Fragment eingesetzt werden können [3]. Nachfolgend berichten wir über Versuche, den sterischen Anspruch des Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Liganden [4] für die Erzeugung von neuen reaktiven Halbsandwich-Komplexen des Nickels zunütze zu machen. Die Synthese von

* II. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Prof. H. Bock zum 60. Geburtstag am 5.10.1988 gewidmet.

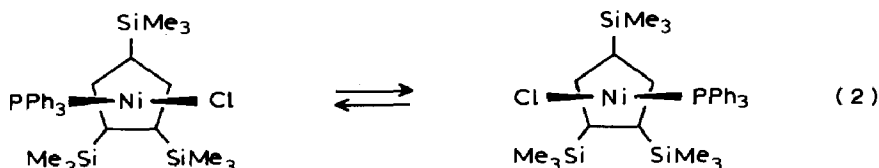
Eisen-Komplexen mit diesem außerordentlich sperrigen Ring-Liganden haben wir unlängst beschrieben [1,5].

Versetzt man eine Suspension von wasserfreiem Nickelchlorid in THF mit einem Äquivalent $\text{Li}(\text{Si}_3\text{Cp})$ ($\text{Si}_3\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3\text{-1,2,4}$) bei -78°C und läßt die Mischung bei 0°C rühren, so geht innerhalb von wenigen Stunden das Nickelchlorid vollständig in Lösung. Die Aufarbeitung ergibt ein in Pentan lösliches, dunkelbraunes, empfindliches Öl, dem nach Aussage des EI-Massenspektrums die Zusammensetzung $[(\text{Si}_3\text{Cp})\text{NiCl}]_2$ zukommt. Die Umsetzung dieser Verbindung mit Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur ergibt das Carbonyl-Derivat $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{Ni}(\text{CO})\text{Cl}$ als ein rotbraunes, wiederum extrem zersetzliches Öl, dessen IR-Spektrum in Pentan eine intensive, scharfe Bande bei 2077 cm^{-1} aufweist. Die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Bande stimmt mit den Werten vergleichbarer Carbonyl-Komplexe des Nickels gut überein [3,6]. Gibt man einer frisch hergestellten Pentan-Lösung von $[(\text{Si}_3\text{Cp})\text{NiCl}]_2$ oder auch des Carbonyls $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{Ni}(\text{CO})\text{Cl}$ bei Raumtemperatur Triphenylphosphan zu, so fällt sofort in etwa 40% Ausbeute $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ als rotvioletter Niederschlag aus. Die Löslichkeit dieses Komplexes in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist soweit herabgesetzt, daß er beispielsweise bequem aus Ether/Pentan umkristallisiert werden kann. Die Charakterisierung erfolgt geradlinig mithilfe der Elementaranalyse, Massen-, IR- und NMR-Spektroskopie. Die Daten zeigen übersichtlich das Vorliegen des Si_3Cp -Liganden sowie des PPh_3 -Liganden am zweiwertigen Nickel-Zentrum an.



Die nichtbindende Wechselwirkung des sperrigen Si_3Cp -Liganden mit dem voluminösen Triphenylphosphan hat zur Konsequenz, daß die Rotation des Ring-Liganden um die Ligand-Metall-Bindung gehindert ist. Dies macht sich dadurch bemerkbar, daß das ^1H -NMR-Spektrum oberhalb 25°C eine C_{2v} -Symmetrie für das Molekül vorspiegelt, also lediglich zwei Singulets im relativen Verhältnis 1/2 für die SiMe_3 -Gruppen und ein Singulett für die Ring-Protonen aufweist, während bei -80°C die Molekülsymmetrie aufgehoben ist und das Spektrum aus drei separaten Signalen für die SiMe_3 -Gruppen sowie zwei Signalen für die Ring-Protonen besteht. Koaleszenz beobachtet man für die SiMe_3 -Resonanzen bei -40°C , während die beiden Signale für die Ring-Protonen bei -27°C zu einem Signal verschmelzen. Offensichtlich wird bei tiefen Temperaturen ein Äquilibrierungsprozeß eingefroren, bei dem zwei chirale Rotamere ineinander übergeführt werden (Gl. 2). Aus den beiden Koaleszenztemperaturen kann übereinstimmend ein Wert für die freie Aktivierungsenthalpie von 10.5 kcal/mol abgeschätzt werden. Die beobachtete Rotationshinderung der beiden Molekülhälften zueinander muß von der Tatsache herrühren, daß der PPh_3 -Ligand nicht an zwei vicinal am Fünfring angeordneten SiMe_3 -Substituenten während der Rotation des $\text{NiCl}(\text{PPh}_3)$ -Rumpfes um die

Nickel-Ring-Achse passieren kann. Ähnliche Beobachtungen haben Werner et al. an Cobalt-Halbsandwich-Komplexen mit disubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden gemacht und die Rotationsbarrieren auf repulsive Interligand-Wechselwirkungen zurückgeführt [7].



Während das Bromid $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Br}$ in analoger Weise zum Chlorid ausgehend von $\text{Li}(\text{Si}_3\text{Cp})$ und $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ unter vergleichbaren Bedingungen dargestellt werden kann, erhält man das Iodo-Derivat $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{I}$ glatt durch eine nucleophile Substitution an $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ mit NaI in Aceton. Mit den hier beschriebenen Halogeno-Komplexen werden nun auch über Grignard-Reaktionen Alkyl-Derivate $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{R}$ zugänglich, die ebenfalls stark temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren aufweisen und somit das Studium der dynamischen Struktur dieser Komplexe in Lösung erlauben.

Experimenteller Teil

Chloro[tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl](triphenylphosphan)nickel. Man tropft bei -80°C 50 ml einer 0.1 molaren Lösung von Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium in THF bei -80°C zu einer Suspension von 650 mg (5 mmol) wasserfreiem Nickelchlorid in THF und läßt die Mischung langsam auf 0°C erwärmen. Bei derselben Temperatur wird das Reaktionsgemisch 3 h lang gerührt, wobei eine klare dunkelbraune Lösung entsteht. Man zieht das Lösungsmittel ab, extrahiert den öligen Rückstand mit 3×15 ml Pentan und filtriert die Extrakte rasch durch eine mit Kieselgur belegte Glasfritte. Anschließend wird das Filtrat unter gutem Rühren mit einer Pentan-Lösung von 1.31 g (5 mmol) Triphenylphosphan versetzt. Der purpurfarbene Niederschlag wird abfiltriert und aus Ether/Pentan bei -40°C als violettrote Nadeln auskristallisiert. Ausb. 110 mg (1.75 mmol; 35%). Schmp. 196°C . Zers. ab 240°C . ^1H -NMR (CD_3COCD_3 , 25°C): 0.14 (s, 18H, SiCH_3), 0.19 (s, 9H, SiCH_3), 4.72 (s, 2H, C_5H_2) ppm. ^1H -NMR (CD_3COCD_3 , -80°C): -0.21, 0.11, 0.32 (s, 9H, SiCH_3), 3.73, 5.64 (s, 1H, C_5H_2), 6.95 (br, 3H, C_6H_5), 7.50 (br, 9H, C_6H_5), 8.15 (br, 3H, C_6H_5) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 25°C): 0.60, 1.44 (SiCH_3), 103.80, 112.55, 115.55 (Fünfring-C), 128.38, 130.50 (*m*-, *p*- C_6H_5), 133.47 (d, $J(\text{PC})$ 45 Hz, *o*- C_6H_5), 135.08 (d, $J(\text{PC})$ 10 Hz, *i*- C_6H_5) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 25°C): 24.2 (s) ppm. IR (KBr): 1248s, 837vs, 749s, 702s, 693s, 529s cm^{-1} . EI-MS: *m/e* 374 ($M^+ - \text{PPh}_3$, 5%), 359 ($M^+ - \text{PPh}_3 - \text{CH}_3$, 5%), 262 (PPh_3^+ , 100%). Anal. Gef.: C, 60.10; H, 6.89; Cl, 5.73. $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{ClNiPSi}_3$ (638.09) ber.: C, 60.23; H, 6.95; Cl, 5.56%.

Bromo[tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl](triphenylphosphan)nickel. Ausgehend von $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$ erhält man analog zum Chloro-Derivat in 30% Ausbeute rotviolette Kristalle. Schmp. 187°C ; Zers. ab 210°C . ^1H -NMR (C_6D_6 , 50°C): 0.30 (s, 9H, SiCH_3), 0.32 (s, 18H, SiCH_3), 5.08 (s br, 2H, C_5H_2), 7.05 (m, 6H, C_6H_5), 7.94 (m, 4H, C_6H_5) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 25°C): 28.5 (s) ppm. IR (KBr): 1248s, 836vs, 746s, 701s, 692s, 529s cm^{-1} . EI-MS: *m/e* 682 (M^+ , 1%), 420 ($M^+ - \text{PPh}_3$,

2%), 405 ($M^+ - PPh_3$, $-CH_3$, 2%), 262 (PPh_3^+ , 57%). Anal. Gef.: C, 56.44; H, 6.44; Br, 11.15. $C_{32}H_{44}BrNiPSi_3$ (682.54) ber.: C, 56.31; H, 6.50; Br, 11.71%.

Iodo[tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl](triphenylphosphan)nickel. Eine Lösung von 320 mg (0.5 mmol) $(Si_3Cp)Ni(PPh_3)_3Cl$ in 10 ml Aceton wird mit 150 mg (1.0 mmol) wasserfreiem NaI versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand mit 3×15 ml Ether extrahiert und die Extrakte durch eine mit Kieselgur belegte Glasfritte filtriert. Man konzentriert das Filtrat auf wenige ml, fügt Pentan hinzu und kühlt auf $-78^\circ C$. Dunkelrote Kristalle. 310 mg (0.43 mmol; 85%). Schmp. $194^\circ C$; Zers. ab $210^\circ C$. 1H -NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): 0.33 (s, 9H, $SiCH_3$), 0.35 (s, 18H, $SiCH_3$), 5.31 (s br, 2H, C_5H_2) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): 0.59, 1.84 ($SiCH_3$), 106.0, 109.45, 115.02 (Fünfring-C), 128.50, 130.46 (m, p - C_6H_5), 134.99 (d, $J(PC)$ 46 Hz, o - C_6H_5), 135.60 (d, $J(PC)$ 10 Hz, i - C_6H_5) ppm. IR (KBr): 1246s, 835vs, 751s, 743s, 529s cm^{-1} . EI-MS: m/e 728 (M^+ , 1%), 466 ($M^+ - PPh_3$, 23%), 451 ($M^+ - PPh_3$, $-CH_3$, 10%), 378 ($M^+ - PPh_3$, $-SiMe_4$). Anal. Gef.: C, 52.78; H, 6.15, I, 17.09. $C_{32}H_{44}INiPSi_3$ (729.54) ber.: C, 52.68; H, 6.08; I, 17.40%.

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

Literatur

- 1 J. Okuda und E. Herdtweck, Chem. Ber., im Druck.
- 2 U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami und J. Gersdorf, J. Organomet. Chem., 290 (1985) 77.
- 3 W. Kläui und L. Ramacher, Angew. Chem., 98 (1986) 107; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 25 (1986) 97.
- 4 P. Jutzi, und R. Sauer, J. Organomet. Chem., 50 (1973) C29.
- 5 J. Okuda, J. Organomet. Chem., 333 (1987) C41.
- 6 T. Dernberger, Dissertation, Universität Würzburg, 1980.
- 7 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.