

1,3-Di-t-butylcyclopentadienyl als π -Ligand in der Komplexchemie von Germanium, Zinn und Blei

Peter Jutzi * und Reiner Dickbreder

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 18. April 1989)

Abstract

The synthesis of the metallocenes of the type $[t\text{-Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{El}$ (El = Ge (1), Sn (2), Pb (3)) with the group 14 elements germanium, tin, and lead is described. Reaction of 1, 2, and 3, with tetrafluoroboric acid gives the corresponding half-sandwich complexes of the type $[t\text{-Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3]\text{El}(\text{BF}_4)$ (El = Ge (4), Sn (5), Pb (6)). The structure of these π -complexes in solution is discussed on the basis of ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , ^{207}Pb NMR data and molecular weight determinations.

Zusammenfassung

Die Synthese der Metallocene vom Typ $[t\text{-Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{El}$ (El = Ge (1), Sn (2), Pb (3)) mit den Gruppe 14-Elementen Germanium, Zinn und Blei wird beschrieben. Reaktion von 1, 2 bzw. 3 mit Tetrafluorborsäure führt zu den entsprechenden Halbsandwich-Komplexen vom Typ $[t\text{-Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3]\text{El}(\text{BF}_4)$ El = Ge (4), Sn (5) Pb (6). Die Struktur dieser π -Komplexe in Lösung wird anhand von ^1H -, ^{13}C -, ^{119}Sn - und ^{207}Pb -NMR-Daten sowie von Molmassen-Bestimmungen diskutiert.

Einleitung

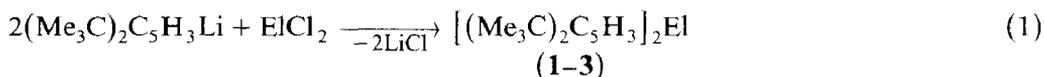
In den letzten Jahren hat das Interesse an Metallocenen der Gruppe 14 des Periodensystems stark zugenommen. Die Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen am Cyclopentadienylring ermöglichte die Darstellung einer Vielzahl neuer π -Komplexe mit interessanten chemischen und strukturellen Eigenschaften [1–9].

In dieser Arbeit berichten wir über Darstellung und einige Eigenschaften von π -Komplexen des Germaniums, Zinns und Bleis mit dem 1,3-Di-t-butylcyclopentadienyl-Liganden. Hier interessierte uns der Einfluß der sperrigen t-Butyl-Gruppen auf Struktur und Reaktivität entsprechender Sandwich- und Halbsandwich-Komplexe. Den 1,3-Di-t-butylcyclopentadienyl-Liganden hatten wir vor kurzem schon

als σ -Liganden in Verbindungen von Elementen aus der Gruppe 14 und 15 vorgestellt [10,11].

Sandwich- und Halbsandwich-Komplexe von Germanium(II), Zinn(II) und Blei(II)

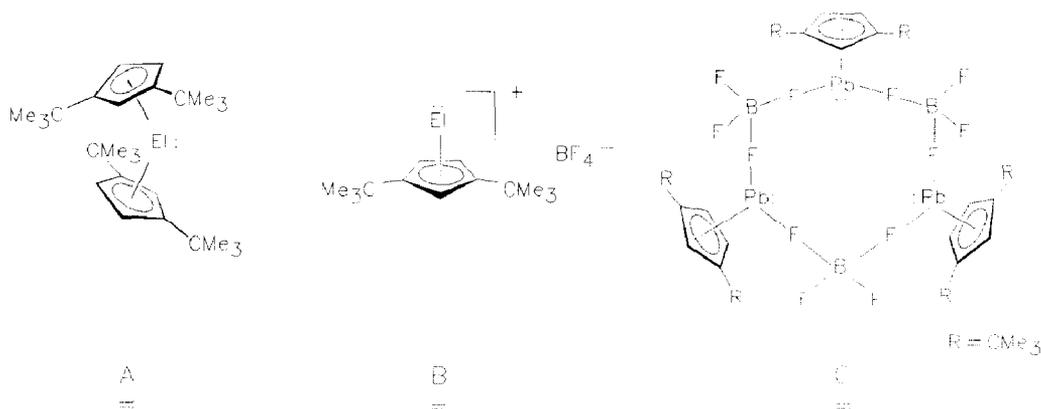
Die Umsetzung einer Lösung von 1,3-Di-*t*-butylcyclopentadienyllithium in THF mit einem halben Äquivalent $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$, SnCl_2 oder PbCl_2 führt in guten Ausbeuten zu den thermisch stabilen Verbindungen **1**, **2** und **3**, die aus Hexan in kristalliner Form anfallen (Gl. 1).



El	Ge,	Sn,	Pb
	1	2	3

Man erhält die Germaniumverbindung **1** in farblosen Kristallen, die bei 85°C schmelzen. Die cremefarbenen Kristalle der Zinnverbindung **2** werden bereits bei Raumtemperatur wachsig, wohingegen die goldgelben Kristalle der Bleiverbindung **3** schon oberhalb von 10°C zu einem gelbbraunen Öl zerlaufen. Die Komplexe **1**, **2** und **3** erweisen sich als luft- und hydrolyseempfindlich. Demnach wird trotz der raumerfüllenden *t*-Butylgruppen das jeweilige Zentralmetall nicht genügend abgeschirmt.

^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von **1–3** deuten auf das Vorliegen von π -gebundenen Cyclopentadienylringen hin. Eine für Gruppe 14-Metallozene typische gewinkelte Struktur des Typs A ist anzunehmen. In den ^1H -NMR-Spektren beobachtet man jeweils nur ein Signal für die *t*-Butylprotonen, was für eine ungehinderte Rotation des Cyclopentadienylliganden spricht. Die magnetisch äquivalenten Ringprotonen zeigen ein Dublett, wohingegen das Signal des verbleibenden Ringprotons eine Tripletstruktur aufweist. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Zinn- und Bleiverbindung (**2**, **3**) treten zusätzlich Kopplungen zu den Heterokernen auf. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **2**, wie auch im ^{207}Pb -NMR-Spektrum von **3**, findet man die jeweilige Resonanz wie erwartet bei extrem hohen Feldstärken.



in CDCl_3 . Massenspektren: Varian 311 A (70 eV, 300 μA Emission); es sind nur charakteristische, zumeist metallorganische Fragmente angegeben. CH-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller (Göttingen).

Bis(1,3-di-t-butylcyclopentadienyl)germanium (1)

Zu einer Lösung von 15.0 g (84.1 mmol) 1,3-Di-t-butylcyclopentadien in 80 ml THF tropft man unter Eiskühlung 53 ml einer 1.53 M n-Butyllithiumlösung in Hexan. Nach 2-stdg. Rühren bei Raumtemperatur tropft man bei -30°C eine Suspension von 9.7 g (42.1 mmol) $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ in 20 ml THF zu. Nach Abziehen der Solventien i. Vak. wird der Rückstand mit 150 ml Hexan extrahiert. Einengen zur Sättigung und Kühlen der Lösung auf -25°C liefert 13.3 g (74%) farblose Kristalle; Schmp. 85°C .

$^1\text{H-NMR}$: 1.19 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.35 (d, 4H, 4-H, 5-H, $^3J(\text{H-H}) = 2.3$ Hz), 5.88 (t, 2H, 2-H, $^4J(\text{H-H}) = 2.3$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$: 31.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 101.7 (C-4, C-5), 110.1 (C-2), 144.1 (C-1, C-3). MS: m/e (rel.Int.): M^+ 426 (0.1), $M^+ - ((\text{CH}_3)_3)_2\text{C}_5\text{H}_3$ 251 (100).

Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 521. Gef.: C, 72.55; H, 9.46. $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Ge}$ (427.21) ber.: C, 73.10; H, 9.91%.

Bis(1,3-di-t-butylcyclopentadienyl)zinn (2)

Zu einer Lösung von 7.12 g (39.9 mmol) $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{C}_5\text{H}_4$ in 60 ml THF gibt man bei 0°C 25.4 ml einer 1.57 molaren n-Butyllithiumlösung in Hexan. Nach 2-stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird auf -30°C gekühlt und mit 20 ml einer Lösung von SnCl_2 in 20 ml THF (4.17 g SnCl_2 , 22.0 mmol) versetzt. Nach Abziehen der Solventien i. Vak. wird der Rückstand mit 50 ml Hexan aufgenommen. Nach Kühlen auf -25°C erhält man 6.50 g (69%) cremefarbene Kristalle, die bei Raumtemperatur zerfließen.

$^1\text{H-NMR}$: 1.20 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.34 (d, 2H, 4-H, 5-H, $^3J(\text{H-H}) = 2.5$ Hz, $^2J(\text{Sn-H}) = 26$ Hz (d)), 5.91 (t, 1H, 2-H, $^4J(\text{H-H}) = 2.3$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$: 31.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 100.7 (C-4, C-5, $J(\text{Sn-C}) = 19.3$ Hz), 107.7 (C-2), $J(\text{Sn-C}) = 63.5$ Hz), 143.05 (C-1, C-3). $^{119}\text{Sn-NMR}$: -2100 . MS: m/e (rel.Int.): 474, M^+ (0.21), 297, $M^+ - ((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{C}_5\text{H}_3$.

Gef.: C, 64.90; H, 8.56. $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Sn}$ (473.30) ber.: C, 65.98; H, 8.94%.

Bis(1,3-Di-t-butylcyclopentadienyl)blei (3)

Zu einer auf -30°C gekühlten Lösung von 1,3-Di-t-butylcyclopentadienyl-lithium (58.8 mmol) in 80 ml THF gibt man eine Suspension aus 8.34 g (30.0 mmol) PbCl_2 in 50 ml THF. Nach Erwärmenlassen auf Raumtemperatur werden die Solventien abgezogen; der ölige Rückstand wird mit Hexan extrahiert. Einengen und Kühlen auf -30°C liefert goldgelbe Kristalle, die bei Raumtemperatur zu einem Öl zerfließen; Schmp. ca. 10°C ; Ausbeute: 11.3 g (64%).

$^1\text{H-NMR}$: 1.20 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.39 (d, 4H, 4-H, 5-H, $^3J(\text{H-H}) = 2.3$ Hz), $^2J(\text{Pb-H}) = 39.4$ Hz (d)), 5.95 (t, 2H, 2-H, $^4J(\text{H-H}) = 2.5$ Hz, $^2J(\text{Pb-H}) = 19.8$ Hz (t)). $^{13}\text{C-NMR}$: 31.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 103.3 (C-4, C-5, $J(\text{Pb-C}) = 37.4$ Hz), 105.9 (C-2, $J(\text{Pb-C}) = 81.9$ Hz), 142.7 (C-1, C-3, $J(\text{Pb-C}) = 26.4$ Hz). $^{207}\text{Pb-NMR}$: -4756 . MS: m/e (rel.Int.): 562, M^+ (2.1), 385, $M^+ - ((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{C}_5\text{H}_3$ (100).

Gef.: C 55.44; H, 7.35. $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Pb}$ (561.82) ber.: C, 55.58; H, 7.54%.

1,3-Di-t-butylcyclopentadienylgermanium(II)-tetrafluoroborat (4)

Zu einer auf -80°C gekühlten Lösung von 4.53 g (10.6 mmol) **1** in 50 ml Diethylether tropft man langsam 1.18 ml 9 M etherischer Tetrafluoroborsäure. Der amorphe farblose Niederschlag wird abfiltriert und aus wenig Toluol umkristallisiert. Man erhält 2.30 g (64%) farblose Nadeln; Schmp. 230°C .

$^1\text{H-NMR}$: 1.32 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.41 (t, 1H, 2-H, $^4J(\text{H-H}) = 2.3$ Hz), 6.43 (d, 2H, 4-H, 5-H, $^3J(\text{H-H}) = 2.4$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$: 31.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)$), 105.9 (C-4, C-5), 107.7 (C-2), 145.0 (C-1, C-3). $^{19}\text{F-NMR}$: -133.75 . MS *m/e* (rel.Int.): 235 ($(\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Ge}^+ - \text{CH}_4$ (100).

Gef.: C, 45.95; H, 6.28. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{Ge}$ (336.69) ber.: C, 46.37; H, 6.29%.

1,3-Di-t-butylcyclopentadienylzinn(II)-tetrafluoroborat (5)

Zu einer Lösung von 13.5 g (28.5 mmol) **(2)** in 150 ml Diethylether werden langsam bei -80°C 3.16 ml einer 9 M HBF_4 -Lösung in Diethylether getropft. Der anfallende farblose Niederschlag wird abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 5.45 g (50%) farblose Rhomben; Schmp. 123°C .

$^1\text{H-NMR}$: 1.29 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.24, 6.34 (br. s., 3H, 2-H, 4-H, 5-H). $^{13}\text{C-NMR}$: 31.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 103.8 (C-4, C-5), 106.7 (C-2), 144.6 (C-1, C-3). $^{119}\text{Sn-NMR}$: -2337.7 . $^{11}\text{B-NMR}$: -19.6 . $^{19}\text{F-NMR}$: -139.5 . MS *m/e* (rel.Int.): 295 ($(\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Sn}^+$ (3.2), 178 ($(\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{C}_5\text{H}_4$ (78).

Molmasse (kryoskopisch in Nitrobenzol): 300. Gef.: C, 40.42; H, 5.68. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{Sn}$ (382.79) ber.: C, 40.78; H, 5.53%.

1,3-Di-t-butyl(cyclopentadienyl)blei(II)-tetrafluoroborat (6)

Zu einer Lösung von 7.33 g (13.05 mmol) **3** in 50 ml Diethylether tropft man bei -80°C 1.40 ml 9 M HBF_4 in Diethylether. Beim Erwärmenlassen auf Raumtemperatur und anschließenden Einengen auf ca. 15 ml erhält man gelbe Nadeln, die aus Diethylether umkristallisiert werden; Ausbeute: 2.84 g (46%); Schmp. 270°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$: 1.25 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 6.04 (d, 2H, 4-H, 5-H, $^3J(\text{H-H}) = 2.3$ Hz, $^2J(\text{Pb-H}) = 52$ Hz), 6.30 (t, 1H, $^4J(\text{H-H}) = 2.2$ Hz, $^2J(\text{Pb-H}) = 44.6$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$: 31.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 105.5 (C-4, C-5), 106.8 (C-2), 146.4 (C-1, C-3). $^{207}\text{Pb-NMR}$: -5461.8 . $^{11}\text{B-NMR}$: -19.8 . $^{19}\text{F-NMR}$: -132.8 . MS *m/e* (rel.Int.): 385 ($(\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Pb}^+$ (100).

Gef.: C, 32.20; H, 4.47. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{Pb}$ (471.32) ber.: C, 33.13; H, 4.49%. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 1373; (kryoskopisch in Nitrobenzol): 385.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. S.T. Abu-Orabi, Universität Yarmouk, Jordanien, danken wir für seine experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- 1 P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, Chem. Ber., 113 (1980) 757.
- 2 J.L. Atwood, W.E. Hunter, A.H. Cowley, R.A. Jones und C.A. Stewart, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1981) 925.

- 3 P. Jutzi und E. Schlüter, *J. Organomet. Chem.*, 25 (1983) 313.
- 4 A.H. Cowley, P. Jutzi, F.X. Kohl, J.G. Lasch, N.C. Norman und E. Schlüter, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 616.
- 5 P. Jutzi, E. Schlüter, M.B. Hursthouse, A.M. Arif und R.L. Short, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 285.
- 6 R. Hani und R.A. Geangel, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 197.
- 7 M.J. Heeg, Ch. Janiak und J.J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4259.
- 8 H. Schumann, Ch. Janiak, E. Hahn, C. Kolax, J. Loebel, M.D. Rausch, J.J. Zuckerman und M.J. Heeg, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 2656.
- 9 Ch. Janiak, H. Schumann, C. Stader, B. Wrackmeyer, J.J. Zuckerman, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1751.
- 10 S.T. Abu-Orabi und P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 169.
- 11 S.T. Abu-Orabi und P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 307.
- 12 P. Jutzi, F. Kohl und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 59.
- 13 P. Jutzi, R. Dickbreder und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 865.
- 14 P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.*, 26 (1986) 217.