

Journal of Organometallic Chemistry, 375 (1989) C13–C16
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20221PC

Preliminary communication

Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Liganden

X *. Synthese von kationischen [Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl](aren)eisen-Komplexen

Jun Okuda *

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

(Eingegangen den 10. July 1989)

Abstract

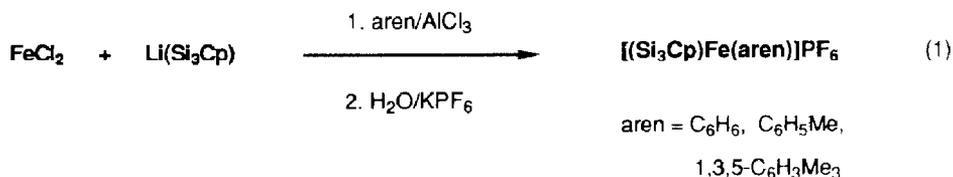
[Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl](arene)iron cations $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3\}\text{(arene)Fe}]^+$ are accessible when the intermediate, formed during the reaction of ferrous chloride with tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium, is treated with aluminum chloride and arene, and can be isolated as the hexafluorophosphates.

Kationische Cyclopentadienyl(aren)eisen-Komplexe stellen in der eisenorganischen Chemie potentiell reaktive Ausgangsverbindungen dar [2]. Als Vorstufen für die lichtinitiierten Polymerisationskatalysatoren für Epoxide haben sie technisch bereits eine gewisse Bedeutung erlangt [3]. Ihre präparative Darstellung geht auf die Nesmeyanovsche Abbaureaktion von Ferrocen zurück [4], die bezüglich der Variation des Fünfringliganden aber nur eine beschränkte Anwendungsbreite hat [2]. So versagt diese Methode bei der Synthese von Pentamethylcyclopentadienyl(aren)eisen-Komplexen, wofür Halbsandwich-Komplexe wie $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ [5] und $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{acac})$ [6] als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden. Nachfolgend beschreiben wir Versuche zur Darstellung kationischer (Aren)eisen-Komplexe mit dem an der Fünfringperipherie sterisch aufwendig substituierten 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Liganden Si_3Cp .

Wie wir unlängst bei der Einführung des sterisch anspruchsvollen Si_3Cp -Liganden in die Koordinationssphäre des Eisens gefunden haben, bildet sich bei tiefen Temperaturen aus Eisen(II)chlorid und $\text{Li}(\text{Si}_3\text{Cp})$ ein sehr reaktiver Halbsandwich-Komplex, der als eine Quelle für das 14-Elektronen-Fragment " $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{FeCl}$ " fungiert [7–9]. Obwohl sich bislang diese Spezies aufgrund ihrer hohen Empfind-

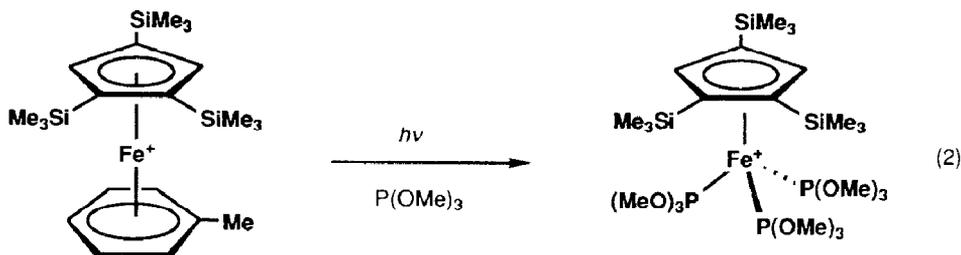
* IX. Mitteilung: Siehe Ref. 1).

lichkeit einer Isolierung und Konstitutionsermittlung entzogen hat, lag es nahe, sie unter Chlorid-Abstraktion mit Aren-Liganden abzufangen. Wird eine Pentan-Lösung der von THF weitgehend befreiten Reaktionsmischung von $\text{FeCl}_2 \cdot 1.5\text{THF}$ und $\text{Li}(\text{Si}_3\text{Cp})$ bei tiefen Temperaturen mit 1.5 Äquivalenten wasserfreiem Aluminiumchlorid und einem Überschuß von Benzol, Toluol oder Mesitylen umgesetzt, so erhält man nach hydrolytischer Aufarbeitung durch Ausfällen mit Hexafluorophosphat-Anion den kationischen (Aren)eisen-Komplex $[(\text{Si}_3\text{Cp})\text{Fe}(\text{aren})]\text{PF}_6$ in 40–50% Ausbeute bezogen auf eingesetztes Eisen(II)chlorid. Die neuen Verbindungen



lassen sich als thermisch beständige, orangefarbene Nadeln isolieren, und ihre Konstitution eines "gemischten Sandwich-Komplexes" mit je einem Si_3Cp - und η^6 -Aren-Liganden eindeutig durch Elementaranalyse und ^1H - sowie ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten belegen. Zur Synthese ist zu bemerken, daß das stöchiometrische Verhältnis von Eisen(II)chlorid zum chlorid-abstrahierenden Agens Aluminiumchlorid keinesfalls 1/1.5–2.0 überschreiten darf, da ansonsten eine unkontrollierte Eliminierung der ringständigen Trimethylsilyl-Gruppen beobachtet wird. Vermutlich bildet sich intermediär aus der Zwischenstufe durch die Einwirkung von Aluminiumchlorid eine hochreaktive Lewis-Säure vom Typ " $[(\text{Si}_3\text{Cp})\text{Fe}]^+$ ", deren Konzentration aber einen gewissen Wert nicht überschreiten darf, um selektiv mit einem Aren abzureagieren. Wir haben auch festgestellt, daß erwartungsgemäß das 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen [8] unter den Nesmeyanovschen Bedingungen zum kationischen Aren-Komplex nicht abgebaut wird, und daß der Umsatz der Reaktion von $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{-Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ [7] mit Aren und Aluminiumchlorid recht gering ist, obwohl hierbei als einziges isolierbares Produkt das gewünschte Aren-Kation erhalten wird.

Die Photolyse des Toluol-Komplexes $[(\text{Si}_3\text{Cp})\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ ergibt in Gegenwart eines Überschusses an Trimethylphosphit in CH_2Cl_2 gemäß Gl. 2 glatt den Tris(trimethylphosphit)-Komplex $[(\text{Si}_3\text{Cp})\text{Fe}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{PF}_6$, der in Form von



gelben Schuppen anfällt und elementaranalytisch sowie ^1H , ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden kann. Temperaturabhängig aufgenommene NMR-Spektren deuten an, daß bis -80°C keine gehinderte Rotation der Ringliganden zu beobachten ist. Wird die Photolyse in reinem Acetonitril durchgeführt, so erhält man eine bei 0°C über mehrere Stunden beständige, intensiv violette Lösung.

Sie enthält vermutlich in Analogie zum entsprechenden $C_5H_5^-$ [10] bzw. C_5Me_5 -Derivat [11] den äußerst labilen Tris(acetonitril)-Komplex $[(Si_3Cp)Fe(CH_3CN)_3]PF_6$.

Experimenteller Teil

[Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl](toluol)eisen-hexafluorophosphat. Zu einer Suspension von 2.35 g (10 mmol) $FeCl_2(THF)_{1.5}$ tropft man bei $-95^\circ C$ 10 ml einer 1 molaren THF-Lösung von Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium in 50 ml THF und läßt die Mischung unter Rühren auf $-40^\circ C$ erwärmen. Das Lösungsmittel wird bei $-40^\circ C$ soweit wie möglich entfernt, der Rückstand mit 50 ml Pentan extrahiert und rasch über eine mit Kieselgur belegte Glasfritte filtriert. Die klare Lösung wird mit 2.67 g (20 mmol) wasserfreiem Aluminiumchlorid und 20 ml (17.34 g, 200 mmol) Toluol versetzt und bei $0^\circ C$ 8 h gerührt, wobei die Farbe des Reaktionsgemisches aufhellt. Man hydrolysiert mit 30 ml Eiswasser und extrahiert die dunkle organische Phase mit 2×10 ml Wasser. Aus den vereinigten Wasserphasen wird mit einer wäßrigen Lösung von 1.84 g (10 mmol) Kaliumhexafluorophosphat ein orangegelber Niederschlag ausgefällt, der abgesaugt und im Vakuum getrocknet wird. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Ether liefert 2.50 g (4.4 mmol, 44%) orange Nadeln. Schmp. $221^\circ C$. 1H -NMR (CD_3COCD_3 ; $25^\circ C$): 0.42 (s, 9H, $SiCH_3$), 0.45 (s, 18H, $SiMe_3$), 2.58 (s, 3H, $C_6H_5CH_3$), 5.11 (s, 2H, C_5H_2), 6.44 (s br, 5H, C_6H_5). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_3COCD_3 ; $25^\circ C$): -0.60 ($SiCH_3$), 1.00 ($SiCH_3$), 21.23 ($C_6H_5CH_3$), 87.54, 89.40, 91.16 (C_5), 87.90, 89.02, 91.94, 103.96 (C_6H_5). IR (KBr): 2965m, 1270s, 1083ms, 850vs, 757m, 555m cm^{-1} . Anal. Gef.: C, 43.82; H, 6.46; Fe, 9.79. $C_{21}H_{37}F_6FePSi_3$ (574.63) ber.: C, 43.90; H, 6.49; Fe, 9.72%.

Tris(trimethylphosphit)[tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]eisenhexafluorophosphat. Eine Lösung von 290 mg (0.5 mmol) $[(Si_3Cp)Fe(C_6H_5CH_3)]PF_6$ in 40 ml CH_2Cl_2 wird mit 60 μl (5.0 mmol) Trimethylphosphit versetzt und 2 h lang mit einer Quecksilbermitteldrucklampe unter Eisbadkühlung bestrahlt. Die orangegelbe Lösung wird eingengt und mit Ether versetzt. Das zunächst als gelbliches Öl abgeschiedene Rohprodukt wird aus CH_2Cl_2 /Ether zu hellgelben Schuppen kristallisiert. Ausbeute: 300 mg (0.4 mmol, 70%). Schmp. $217^\circ C$ (Zers.). 1H -NMR (CD_3COCD_3 ; $25^\circ C$): 0.21 (s, 9H, $SiCH_3$), 0.27 (s, 18H, $SiCH_3$), 3.87 (vt q, 27H, $POCH_3$), 4.82 (s, 2H, C_5H). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_3COCD_3 ; $25^\circ C$): 0.22 ($SiCH_3$), 1.58 ($SiCH_3$), 55.03 ($POCH_3$), 90.15, 97.81, 101.29 (Ring-C). ^{31}P -NMR (CD_3COCD_3 ; $25^\circ C$): -142.78 (sept., $J(P,F)$ 292 Hz, PF_6), 173.78 (s, $POCH_3$). IR (KBr): 2956m, 1250s, 1082s, 1032s, 835vs, 785ms, 774ms, 752m, 558s cm^{-1} . Anal. Gef.: C, 33.25; H, 6.54; Fe, 6.81. $C_{23}H_{56}F_6FeO_9P_4Si_6$ (854.70) ber.: C, 32.32; H, 6.60; Fe, 6.53%.

Dank. Herrn Prof. Dr. W.A. Herrmann danke ich für seine großzügige Unterstützung, der Stiftung Volkswagenwerk sowie dem Bund der Freunde der TU-München für Sachbeihilfen.

Literatur

- 1 J. Okuda, Angew. Chem., im Druck.
- 2 R.G. Sutherland, M. Iqbal und A. Piorko, J. Organomet. Chem., 302 (1986) 307; H. Schumann, Chemiker-Ztg., 108 (1984) 239, 345.
- 3 K. Meier und G. Rihs, Angew. Chem., 97 (1985) 879, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 858.

- 4 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'kenau und I.N. Bolesova, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 149 (1963) 615.
- 5 J.-R. Hamon, D. Astruc und P. Michaud, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 758; D. Astruc, J.-R. Hamon, E. Roman und P. Michaud, *ibid.*, 103 (1981) 7502.
- 6 E.E. Bunel, L. Valle und J.M. Manriquez, Organometallics, 4 (1985) 1680.
- 7 J. Okuda, J. Organomet. Chem., 333 (1987) C41.
- 8 J. Okuda und E. Herdtweck, Chem. Ber., 121 (1988) 1899.
- 9 J. Okuda, Chem. Ber., im Druck.
- 10 T.P. Gill und K.R. Mann, Inorg. Chem., 22 (1983) 1986.
- 11 D. Catheline und D. Astruc, Organometallics, 3 (1984) 1094.