

Journal of Organometallic Chemistry, 367 (1989) C1–C4
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 9886PC

Preliminary communication

Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Liganden

VIII *. Rotationsbarriere der Ringliganden in Tetrakis- und Hexakis(trimethylsilyl)cobaltocenium-ion

Jun Okuda

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 D-8046 Garching (Federal Republic of Germany)*

(Eingegangen den 13. Februar 1989)

Abstract

1,1',3,3'-Tetrakis- and 1,1',2,2',4,4'-hexakis(trimethylsilyl)cobaltocenium ions have been prepared by oxidation of the corresponding cobaltocene derivatives $\text{Co}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_{5-n}(\text{SiMe}_3)_n]_2$ ($n = 2, 3$) and isolated as their hexafluorophosphates. Variable-temperature ^1H NMR spectroscopy reveals that ring rotation of the five-membered rings is hindered in solution.

Durch die Einführung sperriger Substituenten an der Peripherie der Cyclopentadienyl-Ringe in Ferrocenen wird die Rotationsbarriere der Fünfringliganden um die Metall-Ring-Achse soweit erhöht, daß sie mithilfe temperaturabhängiger ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmbar wird. Bisher konnte dieser Effekt, der auf ausgeprägte interannulare Abstoßungen der Liganden zurückzuführen ist, bei 1,1',3,3'-Tetra(t-butyl)- [2], 1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)- [1,3], 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)- [4] und 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octa(i-propyl)ferrocen [5] beobachtet werden, während in 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octaphenylferrocen bei tiefer Temperatur lediglich die Rotation der Phenyl-Reste um die C-C-Bindung eingefroren wird [6]. Im folgenden berichten wir über das dynamische Verhalten von Cobaltocenium-Ionen $[\text{Co}(\text{Si}_n\text{Cp})_2]^+$ ($\text{Si}_n\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_{5-n}(\text{SiMe}_3)_n$, $n = 2, 3$), die den entsprechenden isoelektronischen Ferrocen-Derivaten $\text{Fe}(\text{Si}_n\text{Cp})_2$ zur Seite gestellt werden können.

Zur Darstellung des vierfach trimethylsilylsubstituierten Cobaltocenium-Ions $[\text{Co}(\text{Si}_2\text{Cp})_2]^+$ wird zunächst in Analogie zur Synthese des entsprechenden Ferro-

* VII. Mitteilung: siehe Ref. 1.

cens $\text{Fe}(\text{Si}_2\text{Cp})_2$ [3] und Nickelocen $\text{Ni}(\text{Si}_2\text{Cp})_2$ [7] das Lithium-Derivat $\text{Li}(\text{Si}_2\text{Cp})$ mit einem halben Äquivalent wasserfreiem Cobalt(II)chlorid in THF zum Cobaltocen $\text{Co}(\text{Si}_2\text{Cp})_2$ umgesetzt, das in situ durch salzsaure Eisen(III)chlorid-Lösung oxidiert und aus der Wasserphase als gelbes Hexafluorophosphat in 70% Ausbeute isoliert wird. Das Cobaltocen $\text{Co}(\text{Si}_2\text{Cp})_2$ seinerseits kann durch Reduktion von $[\text{Co}(\text{Si}_2\text{Cp})_2]^+$ mit Natrium-Amalgam in sublimierbaren dunkelbraunen Kristallen gewonnen werden [8]. Elementaranalyse, IR-, ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten belegen eindeutig die erwartete Konstitution. Bei Raumtemperatur weist $[\text{Co}(\text{Si}_2\text{Cp})_2]^+$ ein ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz; CD_3COCD_3) auf, das aus einem scharfen Singulett der Intensität 18 für die vier Trimethylsilyl-Gruppen bei 0.41 ppm sowie einem Dublett und Triplett der Intensität 2 bzw. 1 für die Methin-Protonen bei 5.81 und 6.08 ppm besteht. Erniedrigt man die Meßtemperatur auf -50°C , so zeigt das Dublett bei 5.81 ppm ein Koaleszenzverhalten und ist bei -90°C in zwei Signale bei 6.16 und 6.34 ppm aufgespalten. Merkwürdigerweise beobachtet man für das Singulett bei 0.41 ppm selbst bei -90°C nur eine schwache Verbreiterung. In Analogie zum dynamischen Verhalten von $\text{Fe}(\text{Si}_2\text{Cp})_2$ kann man aus diesen Daten ableiten, daß die Rotation der Si_2Cp -Liganden bei tiefen Temperaturen eingefroren ist. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für diesen Prozeß beträgt 10.7 ± 0.5 kcal/mol und ist mit der des Ferrocen-Analogons (ΔG^\ddagger 11.0 kcal/mol) vergleichbar [1,3].

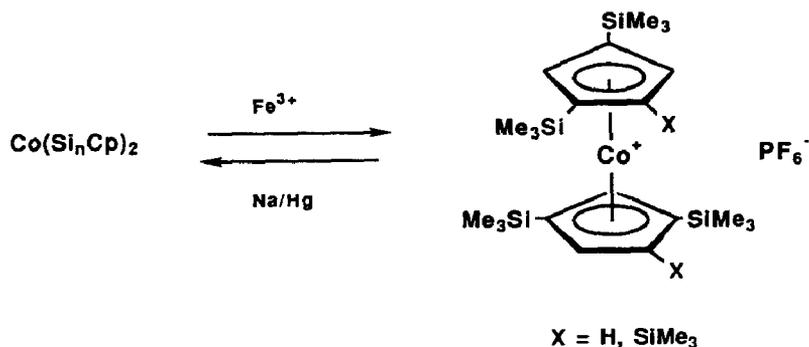
Die Synthese von $[\text{Co}(\text{Si}_3\text{Cp})_2]^+$ erfolgt völlig analog zur oben beschriebenen Darstellung von $[\text{Co}(\text{Si}_2\text{Cp})_2]^+$. Die erzielten Ausbeuten am orangefarbenen Hexafluorophosphat liegen mit 40–50% jedoch etwas niedriger, was mit der Beobachtung einhergeht, daß das als Zwischenstufe angenommene Dimer $[\text{Co}(\text{Si}_3\text{Cp})\text{Cl}]_2$ wesentlich inerte ist [9]. Die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren (400 MHz; CD_3COCD_3) bei verschiedenen Temperaturen läßt wiederum eine starke Temperaturabhängigkeit erkennen. So besteht das Spektrum bei Raumtemperatur aus zwei Singulett bei 0.44 und 0.45 ppm im Intensitätsverhältnis 1/2 für die Trimethylsilyl-Gruppen sowie einem weiteren Singulett bei 5.89 ppm, das den Ringprotonen des Si_3Cp -Liganden zugeordnet wird. Das intensivere Singulett im Hochfeld sowie die Resonanz der Ringprotonen sind im Tieftemperaturgrenzfall jeweils in zwei Signale aufgespalten. Aus den beiden Koaleszenztemperaturen -76°C für die Methyl-Protonen der Trimethylsilyl-Gruppen; -65°C für die Methin-Protonen) kann übereinstimmend die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger von 9.9 ± 0.5 kcal/mol abgeschätzt werden. Wir haben kürzlich mit einiger Ausführlichkeit das dynamische Verhalten von $\text{Fe}(\text{Si}_3\text{Cp})_2$ (ΔG^\ddagger 11.0 kcal/mol) studiert [4,10] und die Hypothese aufgestellt, daß in diesem sechsfach substituierten Metallocen im Gegensatz zum vierfach substituierten Derivat $\text{Fe}(\text{Si}_2\text{Cp})_2$ bei tiefen Temperaturen eine Torsionsbewegung der beiden Ringliganden um den Metall-Ring-Vektor und nicht eine volle Rotation der Ringliganden eingeschränkt wird. Die vorstehenden Ergebnisse stehen nicht in Widerspruch zu dieser Annahme, da für $[\text{Co}(\text{Si}_3\text{Cp})_2]^+$ sogar eine geringfügig niedrigere Aktivierungsbarriere als für $[\text{Co}(\text{Si}_2\text{Cp})_2]^+$ gefunden wird.

Experimenteller Teil

1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)cobaltocenium-hexafluorophosphat. Zu einer Lösung von 10 mmol Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium in 50 ml THF fügt man bei -30°C 650 mg (2.5 mmol) wasserfreies Cobalt(II)chlorid hinzu, läßt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und kocht anschließend



$$n = 2,3$$



Schema 1

3 h am Rückfluß. Die dunkelbraune Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 810 mg (5 mmol) Eisen(III)chlorid in 10 ml verd. Salzsäure versetzt und 1 h gerührt, wobei eine Farbaufhellung zu beobachten ist. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen und nach Zugabe von 10 ml Ether filtriert. Aus dem Filtrat fällt man mit einer wäßrigen Lösung von 920 mg (5 mmol) Kaliumhexafluorophosphat einen gelben Niederschlag, der abgesaugt und im Vakuum getrocknet wird. Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Ether liefert 2.2 g (3.5 mmol, 71%) gelbe Kristalle. Schmp. 208 °C (Zers.). ¹H-NMR (CD₃COCD₃; 0 °C): 0.41 (s, 18H, SiCH₃), 5.81 (t, ⁴J(H,H) 1.2 Hz, 1H, C₅H), 6.08 (d, ⁴J(H,H) 1.2 Hz, 2H, C₅H₂). ¹H-NMR (CD₃COCD₃; -90 °C): 0.36 (s, 18H, SiCH₃), 5.90 (t, 1H, C₅H), 6.16 (s, 1H, C₅H₂), 6.34 (s, 1H, C₅H₂). ¹³C{¹H}-NMR (CD₃COCD₃; 25 °C): -0.29 (SiCH₃), 91.68 (C₅H₂), 95.23 (C₅H), 98.33 (CSi). IR (KBr): 2956m, 1262s, 1083ms, 838vs, 757m, 558s cm⁻¹. Anal. Gef.: C, 42.06; H, 6.90; Co, 9.25. C₂₂H₄₂CoF₆PSi₄ (622.83) ber.: C, 42.43; H, 6.80; Co, 9.46%.

1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)cobaltocenium-hexafluorophosphat. Eine Lösung von 8 mmol Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium in 40 ml THF wird bei -78 °C mit 520 mg (4 mmol) wasserfreiem Cobalt(II)chlorid versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die intensiv grüne Lösung wird bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 3 h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen der nunmehr dunkelbraunen Reaktionsmischung wird unter Eisbadkühlung eine salzsaure Lösung von 650 mg Eisen(III)chlorid hinzugefügt und solange gerührt, bis eine gelbbraune Mischung entstanden ist. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in 100 ml Wasser aufgenommen und nach Zugabe von 10 ml Ether filtriert. Aus dem Filtrat fällt man mit einer wäßrigen Lösung von 730 mg (4 mmol) Kaliumhexafluorophosphat einen orangegelben Niederschlag aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Ether ergibt 1.5 g (2 mmol, 50%) orangefarbene Kristalle. Schmp. 217 °C (Zers.). ¹H-NMR (CD₃COCD₃; 0 °C): 0.44 (s, 9H, SiCH₃), 0.45 (s, 18H, SiCH₃), 5.89 (s, 2H, C₅H). ¹H-NMR (CD₃COCD₃; -90 °C): 0.37, 0.39, 0.41 (s, 9H, SiCH₃), 5.87, 6.14 (s, 1H, C₅H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 25°C): 0.32 (SiCH_3), 1.50 (SiCH_3), 96.42 (C(3,5)), 97.86 (C(4)), 104.74 (C(1,2)). IR (KBr): 2961m, 1255s, 1094ms, 840vs, 757s, 559s cm^{-1} . Anal. Gef.: C, 43.86; H, 7.68; Co, 7.3. $\text{C}_{28}\text{H}_{58}\text{CoF}_6\text{PSi}_6$ (767.19) ber.: C, 43.84; H, 7.62; Co, 7.68%.

Dank. Herrn Prof. Dr. W.A. Herrmann danke ich für seine großzügige Unterstützung, dem Bund der Freunde der TU-München für eine Sachbeihilfe.

Literatur

- 1 J. Okuda und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 W.D. Luke und A. Streitweiser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3241.
- 3 J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C43.
- 4 J. Okuda und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1899.
- 5 H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.*, 354 (1988) 203.
- 6 M.P. Castellani, J. Wright, S.J. Geib, A.L. Rheingold und W.C. Trogler, *Organometallics*, 5 (1986) 1116.
- 7 G.A. Tolstikov, M.S. Miftakhov und Y.B. Monakov, *Zh. Obshch. Khim.*, 46 (1976) 1778.
- 8 J. Okuda, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9 U. Kölle, B. Fuss und F. Khouzami, *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 230.
- 10 J. Okuda, *Chem. Ber.*, im Druck.