

Journal of Organometallic Chemistry, 385 (1990) C39–C42
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20735PC

Preliminary communication

Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Liganden

XIII *. Komplexierung des 1,3-Di-t-butylcyclopentadienyl-Liganden am Eisen, Cobalt und Titan

Jun Okuda

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

(Eingegangen den 16. Januar 1990)

Abstract

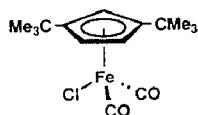
The reaction of di-t-butylcyclopentadienyllithium $\text{Li}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{CMe}_3)_2\text{-1,3}]$, prepared by addition of methyllithium to 2-t-butyl-6,6-dimethylfulvene, with FeCl_2 , CoCl_2 , and TiCl_3 has been studied. A barrier to ring rotation of ΔG^\ddagger 12.6 kcal mol⁻¹ has been estimated by variable-temperature ¹H NMR spectroscopy for 1,1',3,3'-tetra-t-butylcobaltocenium ion.

An 1,3-Di-t-butylcyclopentadienyl ("Bu₂Cp")-Übergangsmetallkomplexen wurde erstmals NMR-spektroskopisch die Rotationsbehinderung des Fünfringliganden um die Achse Metall-Ringmitte beobachtet. So berichtete Werner et al. über den Nachweis starrer Rotamerer im Fall des Cobalt-Halbsandwich-Komplexes (Bu₂Cp)Co(PMe₃)₂ [2], während die Rotationsbarriere für das 1,1',3,3'-Tetra-t-butylferrocen Fe(Bu₂Cp)₂ von Streitwieser und Luke zu ΔG^\ddagger 13.1 kcal mol⁻¹ ermittelt wurde [3]. Bemerkenswerterweise sind die erwähnten Komplexe jeweils durch electrophile t-Butylierung des entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplexes dargestellt worden, obwohl Di-t-butylcyclopentadien bereits lange bekannt ist [4]. In jüngster Zeit gelang Lemenowskii et al. die Synthese der Titanocen-Derivate (Bu₂Cp)₂TiCl_n (n = 1, 2) [5], aber die Zahl der Übergangsmetallkomplexe mit diesem Liganden ist überraschend gering geblieben [6]. In Zusammenhang mit systematischen Studien zum Komplexierungsverhalten von sperrigen Cyclopentadienyl-Derivaten mit mehr als zwei Trimethylsilyl-Gruppen [7] haben wir zum Vergleich exemplarisch Reaktionen von 1,3-Di-t-butylcyclopentadienyllithium mit Chloriden des Eisens, Cobalts und Titans durchgeführt.

* XII. Mitteilung: Siehe Ref. 1.

Das 1,3-Di-*t*-butylcyclopentadienyllithium $\text{Li}(\text{Bu}_2\text{Cp})$ haben wir entweder durch Metallierung von Di-*t*-butylcyclopentadien mit *n*-Butyllithium oder durch Addition von Methylithium an 2-*t*-Butyl-6,6-dimethylfulven [8] hergestellt und als luftempfindliches Pulver isoliert.

Eisen(II)chlorid. Wird $\text{Li}(\text{Bu}_2\text{Cp})$ bei tiefen Temperaturen in THF mit einem Äquivalent $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$ unter CO-Atmosphäre umgesetzt, so erhält man nach Erwärmen auf Raumtemperatur neben $\text{Fe}(\text{Bu}_2\text{Cp})_2$ und $[(\text{Bu}_2\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ bei Einstellung optimaler Bedingungen als Hauptprodukt in 30–40% Ausbeute $(\text{Bu}_2\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$. Letzteres kann als carminrote Plättchen isoliert und durch Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie charakterisiert werden. Offensichtlich reicht der sterische Anspruch des Bu_2Cp -Liganden nicht aus, die reaktive Zwischenstufe mit nur einem Ringliganden genügend kinetisch zu stabilisieren. Die analoge Umsetzung vom elektronisch ähnlichen, sterisch aber anspruchsvolleren 2,4-Di-*t*-butyl-1-trimethylsilylcyclopentadienyllithium $\text{Li}(\text{Bu}_2\text{SiCp})$ führt ausschliesslich zur Bildung des Halbsandwich-Komplexes $(\text{Bu}_2\text{SiCp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ [9].



Cobalt(II)chlorid. Die Umsetzung von $\text{Li}(\text{Bu}_2\text{Cp})$ mit CoCl_2 in THF führt in glatter Reaktion zum 1,1',3,3'-Tetra-*t*-butylcobaltocen, das in situ mit FeCl_3 zum 1,1',3,3'-Tetra-*t*-butylcobaltocenium-Kation $[\text{Co}(\text{Bu}_2\text{Cp})_2]^+$ oxidiert werden kann. Das Hexafluorophosphat wird als CH_2Cl_2 -Solvat in langen goldgelben Nadeln isoliert und charakterisiert. Die temperaturabhängig aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren (400 MHz; CD_3COCD_3) zeigen jeweils ein Koaleszenzverhalten für das Dublett der enantiotopen vicinalen Ringprotonen sowie für die Protonen der beiden *t*-Butyl-Gruppen, wobei die Koaleszenztemperaturen bei -10.5 bzw. -23.5°C liegen. Die daraus abgeschätzte Rotationsbarriere ΔG^\ddagger beträgt $12.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ und ist etwas niedriger als der Wert für das isoelektronische $\text{Fe}(\text{Bu}_2\text{Cp})_2$, liegt aber im erwarteten Bereich (Tab. 1).

Titan(III)chlorid. Bei der Darstellung des Titanocen-Derivates $(\text{Bu}_2\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$ aus TiCl_4 und $\text{Li}(\text{Bu}_2\text{Cp})$ ist eine Ausbeute von lediglich 30% erzielt worden [5], was

Tabelle 1

^1H -NMR-spektroskopisch bestimmte Barrieren für die Ringrotation ΔG^\ddagger in sterisch aufwendig substituierten Cobaltocenium-Ionen $[(\text{Ringligand})_2\text{Co}]^+$

Ringligand	ΔG^\ddagger (kcal mol $^{-1}$)	Lit.
Bu_2Cp	12.7	diese Arbeit
Si_2Cp^a	10.7	11
BuSi_2Cp^b	8.8	7c
Si_3Cp^c	9.9	11

^a 1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl. ^b 4-*t*-Butyl-1,2-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl. ^c 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl.

auf unkontrollierte Redoxreaktionen zurückzuführen ist. Die Umsetzung von TiCl_3 mit $\text{Li}(\text{Bu}_2\text{Cp})$ hingegen liefert zunächst grünes $(\text{Bu}_2\text{Cp})_2\text{TiCl}$ und nach Oxidation mit Salzsäure oder AgCl in etwa 60% Gesamtausbeute orangefarbenes $(\text{Bu}_2\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$. Vorläufige $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Studien zeigen keine Temperaturabhängigkeit der Signale im Gegensatz zum analogen 1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)-titanocendichlorid [10], was jedoch mit der praktisch C_{2v} -symmetrischen Molekülstruktur im Kristall in Einklang ist. Diese Befunde deuten darauf hin, dass das Komplexierungsverhalten von $\text{Li}(\text{Bu}_2\text{Cp})$ mit dem von $\text{Li}(\text{Si}_2\text{Cp})$ vergleichbar ist, dass sich aber die Ligandeneigenschaften unter Umständen unterscheiden können.

Experimenteller Teil

Bromodicarbonyl(1,3-di-t-butylcyclopentadienyl)eisen. Zu einer Lösung von 5 mmol 1,3-Di-t-butylcyclopentadienyllithium in 40 ml THF gibt man bei -95°C 1.175 g (5 mmol) $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1.5}$ und lässt die Mischung langsam unter Einleiten von CO-Gas auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile wird mit 3×15 ml Pentan extrahiert, die Extrakte werden eingeeengt und an Kieselgel (Aktivität II-III, Säule 1.5×30 cm, 15°C) chromatographiert. Mit Pentan als Eluens erhält man zunächst in einer gelben Bande 100 mg $\text{Fe}(\text{Bu}_2\text{Cp})_2$ und dann eine braune Zone, die Spuren $[(\text{Bu}_2\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ enthält. Verwendet man Pentan/Ether (5/1) als Eluens, so gewinnt man aus einer roten Zone nach Einengen und Abkühlen auf -78°C carminrote Kristalle von $(\text{Bu}_2\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$. Ausb. 600 mg (1.4 mmol; 29%). Schmp. 107°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 ; 25°C): 1.04 (s, 18H, CH_3), 4.17 (d, $^4J(\text{H,H})$ 1.9 Hz, 2H, C_5H_2), 4.61 (t, $^4J(\text{H,H})$ 1.9 Hz, 1H, C_5H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 ; 25°C): 30.77 (CCH_3), 31.07 (CCH_3), 82.13, 86.58, 111.83 (Ring-C), 214.98 (CO). IR (Pentan): 2042s, 2000s cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$). IR (KBr): 2031vs, 1972vs cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$). EI-MS: m/e 324 (M^+ , 3%), 296 ($M^+ - \text{CO}$, 8%), 268 ($M^+ - 2\text{CO}$, 55%), 253 ($M^+ - 2\text{CO}$, $-\text{CH}_3$, 100%). Anal. Gef.: C, 55.24; H, 6.46; Cl, 10.11. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ClFeO}_2$ (324.63) ber.: C, 55.50; H, 6.52; Cl, 10.92%.

1,1',3,3'-Tetra-t-butylcobaltocenium-hexafluorophosphat. Die Synthese erfolgt analog zu 1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)cobaltocenium-hexafluorophosphat [11] und ergibt bei der Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Ether in 60% Ausbeute goldgelbe Nadeln des Mono- CH_2Cl_2 -Solvats, die nur sehr langsam verwittern. Schmp. 285°C , $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 ; 0°C): 1.39 (s, 18H, CH_3), 5.61 (s, 2H, CH_2Cl_2), 5.78 (t, $^4J(\text{H,H})$ 1.8 Hz, 1H, C_5H), 5.88 (d, $^4J(\text{H,H})$ 1.8 Hz, 2H, C_5H_2). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 ; -90°C): 1.28 (s, 9H, CH_3), 1.34 (s, 9H, CH_3), 5.79 (s, 2H, CH_2Cl_2), 5.89 (s, 1H, C_5H), 5.95 (s, 1H, C_5H_2), 6.10 (s, 1H, C_5H_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3COCD_3 ; 25°C): 30.33 (CCH_3), 30.62 (CCH_3), 54.86 (CH_2Cl_2), 78.83, 78.76, 120.57 (Ring-C). IR (KBr): 2970m, 1489s, 1372ms, 840vs, 557s cm^{-1} . Anal. Gef.: C, 50.67; H, 6.99; Co, 9.30. $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{CoF}_6\text{P}$ (643.46) ber.: C, 50.40; H, 6.89; Co, 9.16%.

Dank. Der Volkswagen-Stiftung und dem Bund der Freunde der TU-München sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. W.A. Herrmann danken wir für seine wohlwollende Förderung; Herrn Prof. Dr. K. Hafner, TH-Darmstadt, sowie Herrn Dr. E.W. Casserly, Pennzoil Products Company, Texas, für Informationen über die Synthese von 1,3-Di-t-butylcyclopentadien.

Literatur

- 1 J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, 384 (1990) C21.
- 2 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.
- 3 W.D. Luke und A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3241; T.E. Bitterwolf, A.C. Ling, *J. Organomet. Chem.*, 141 (1977) 355.
- 4 R. Riemschneider, *Z. Naturf. B*, 18 (1963) 641.
- 5 I.F. Urazowski, V.I. Ponomaryov, O.G. Ellert, I.E. Nifantev und D.A. Lemenovskii, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) 181.
- 6 Hauptgruppen-Komplexe: P. Jutzi, W. Leffers, S. Pohl und W. Saak, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1449; S.T. Abu-Orabi und P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 307; P. Jutzi und R. Dickbreder, *ibid.*, 373 (1989) 301.
- 7 (a) J. Okuda und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1899; (b) *idem*, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) 99; (c) J. Okuda, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1075.
- 8 O. Helmling und K. Hafner, unveröffentlicht; vgl. auch S. Gutmann, P. Burger, H.-U. Hund, J. Hofmann und H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) 343.
- 9 J. Okuda, unveröffentliche Ergebnisse.
- 10 J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C43.
- 11 J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) C1.