

*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

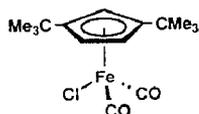
The reaction of di-t-butylcyclopentadienyllithium  $\text{Li}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{CMe}_3)_2\text{-1,3}]$ , prepared by addition of methyllithium to 2-t-butyl-6,6-dimethylfulvene, with  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ , and  $\text{TiCl}_3$  has been studied. A barrier to ring rotation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

An 1,3-Di-t-butylcyclopentadienyl ("Bu<sub>2</sub>Cp")-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 (Bu<sub>2</sub>Cp)Co(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [2], während die Rotationsbarriere für das 1,1',3,3'-Tetra-t-butylferrocen Fe(Bu<sub>2</sub>Cp)<sub>2</sub> von Streitwieser und Luke zu  $\Delta G^\ddagger$  13.1 kcal mol<sup>-1</sup> 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 (Bu<sub>2</sub>Cp)<sub>2</sub>TiCl<sub>n</sub> (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  $\text{Bu}_2\text{Cp}$ -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  $\text{CoCl}_2$  in THF führt in glatter Reaktion zum 1,1',3,3'-Tetra-*t*-butylcobaltocen, das in situ mit  $\text{FeCl}_3$  zum 1,1',3,3'-Tetra-*t*-butylcobaltocenium-Kation  $[\text{Co}(\text{Bu}_2\text{Cp})_2]^+$  oxidiert werden kann. Das Hexafluorophosphat wird als  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Solvat in langen goldgelben Nadeln isoliert und charakterisiert. Die temperaturabhängig aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400 MHz;  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) 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.  $-23.5^\circ\text{C}$  liegen. Die daraus abgeschätzte Rotationsbarriere  $\Delta G^\ddagger$  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  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{Li}(\text{Bu}_2\text{Cp})$  ist eine Ausbeute von lediglich 30% erzielt worden [5], was

Tabelle 1

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

Ringligand	$\Delta G^\ddagger$ (kcal mol $^{-1}$ )	Lit.
$\text{Bu}_2\text{Cp}$	12.7	diese Arbeit
$\text{Si}_2\text{Cp}^a$	10.7	11
$\text{BuSi}_2\text{Cp}^b$	8.8	7c
$\text{Si}_3\text{Cp}^c$	9.9	11

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

auf unkontrollierte Redoxreaktionen zurückzuführen ist. Die Umsetzung von  $\text{TiCl}_3$  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  $\text{AgCl}$  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  $\text{C}_{2v}$ -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  $-95^\circ\text{C}$  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  $3 \times 15$  ml Pentan extrahiert, die Extrakte werden eingeeengt und an Kieselgel (Aktivität II-III, Säule  $1.5 \times 30$  cm,  $15^\circ\text{C}$ ) 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  $-78^\circ\text{C}$  carminrote Kristalle von  $(\text{Bu}_2\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ . Ausb. 600 mg (1.4 mmol; 29%). Schmp.  $107^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $25^\circ\text{C}$ ): 1.04 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 4.17 (d,  $^4J(\text{H,H})$  1.9 Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.61 (t,  $^4J(\text{H,H})$  1.9 Hz, 1H,  $\text{C}_5\text{H}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $25^\circ\text{C}$ ): 30.77 ( $\text{CCH}_3$ ), 31.07 ( $\text{CCH}_3$ ), 82.13, 86.58, 111.83 (Ring-C), 214.98 (CO). IR (Pentan): 2042s, 2000s  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CO})$ ). IR (KBr): 2031vs, 1972vs  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CO})$ ). 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether in 60% Ausbeute goldgelbe Nadeln des Mono- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Solvats, die nur sehr langsam verwittern. Schmp.  $285^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ;  $0^\circ\text{C}$ ): 1.39 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 5.61 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 5.78 (t,  $^4J(\text{H,H})$  1.8 Hz, 1H,  $\text{C}_5\text{H}$ ), 5.88 (d,  $^4J(\text{H,H})$  1.8 Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ;  $-90^\circ\text{C}$ ): 1.28 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.34 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 5.79 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 5.89 (s, 1H,  $\text{C}_5\text{H}$ ), 5.95 (s, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 6.10 (s, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ;  $25^\circ\text{C}$ ): 30.33 ( $\text{CCH}_3$ ), 30.62 ( $\text{CCH}_3$ ), 54.86 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 78.83, 78.76, 120.57 (Ring-C). IR (KBr): 2970m, 1489s, 1372ms, 840vs, 557s  $\text{cm}^{-1}$ . 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.