

Metallkomplexe mit verbrückten permethylierten Cyclopentadienylliganden

Peter Jutzi* und Reiner Dickbreder

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Eingegangen am 6. Dezember 1985

Metal Complexes with Bridged Permethyiated Cyclopentadienyl Ligands

The preparation of the permethylated silyl-bridged dicyclopentadienyl ligands $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5\text{H})_2$ (1) and $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5\text{H}))_2$ (2) is reported. Reaction of dimetalated 1 with TiCl_4 and ZrCl_4 yielded the corresponding metallocenophane dihalides 3 and 4, while treatment of the dilithio derivative of 2 with $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$, SnCl_2 , and FeCl_2 yielded the bridged metallocenes 5, 6, and 7.

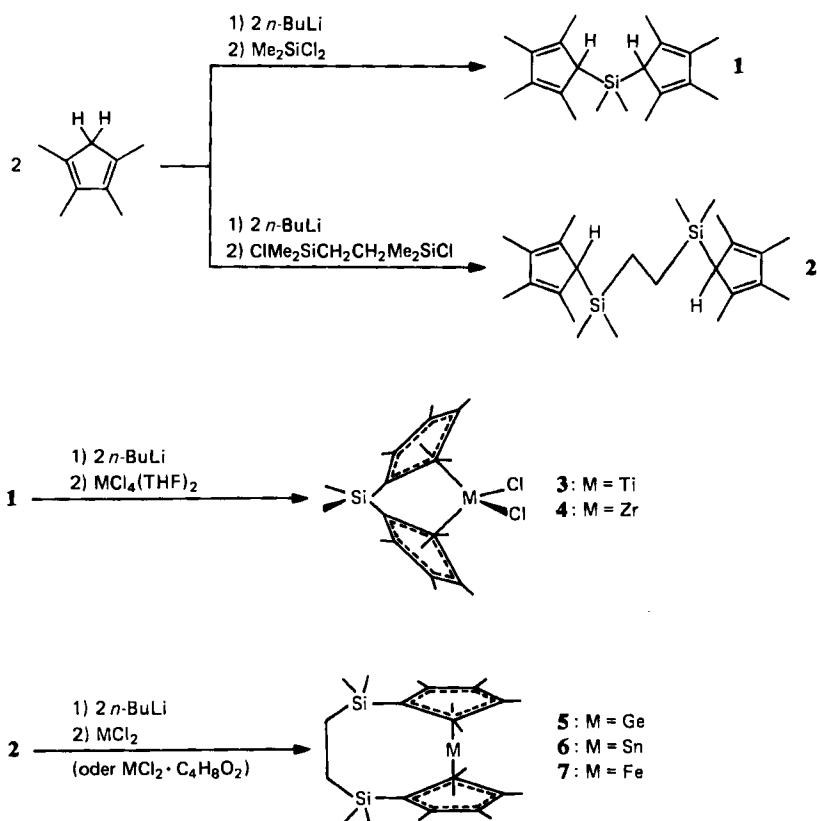
In der Komplexchemie von Haupt- und Nebengruppenelementen ist in den letzten Jahren vermehrt der Pentamethylcyclopentadienyl- statt des Cyclopentadienylliganden zum Einsatz gekommen. Entsprechende π -Komplexe haben sich dabei oft als thermisch vergleichsweise stabiler erwiesen; die Synthese mancher Verbindungen ist überhaupt erst mit dem permethylierten Cp-System möglich gewesen^{1,2)}. Sterische und/oder elektronische Effekte der Methylgruppen sind hierfür verantwortlich. Aus der Chemie der Metallocene mit Haupt- oder Nebengruppenelementen als Zentralatom ist ferner bekannt, daß durch Änderung des Winkels zwischen den Ebenen der Cyclopentadienylringe die energetische Abfolge der Grenzorbitale verändert und damit die Reaktivität derartiger Systeme entscheidend beeinflusst werden kann^{3,4)}.

Aus den obigen Gründen schien es uns interessant, die beiden beschriebenen Effekte zu kombinieren und π -Liganden auf der Basis verbrückter permethylierter Cyclopentadienylsysteme darzustellen. Wir berichten hier über die Synthese von zwei derartigen Systemen und beschreiben an einigen Beispielen deren Einsatz zur Synthese von überbrückten π -Komplexen (Metallocenophanen).

Bei der Synthese der Chelatliganden gehen wir von 2,3,4,5-Tetramethyl-2,4-cyclopentadien⁵⁾ aus. Die Verknüpfung der beiden Ringe über Silylbrücken erweist sich dabei als vorteilhaft, da infolge der Fähigkeit der Silylgruppe zu sigmatroper Wanderung⁶⁾ die Problematik nicht C–H-acider Isomerer mit vinylständigem Proton umgangen werden kann. Die Verknüpfung der beiden Tetramethylcyclopentadienylreste erfolgt im einfachsten Fall über eine Dimethylsilandiyl-Einheit. Der dabei resultierende Ligand (1) wurde kürzlich auch von Marks⁷⁾ vorgestellt; als gegenüber der beschriebenen Synthese vorteilhaft erweist sich die Darstellung aus Tetramethylcyclopentadienyllithium und Dichlordimethylsilan. Analog dazu wird mit 1,2-Ethandiylbis(chlordimethylsilan) der Chelatligand 2 erhalten.

1,1'-(Dimethylsilandiyl)bis(2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien) (1) und 1,1'-[1,2-Ethandiylbis(dimethylsilyl)]bis(2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien) (2) fallen als farblose Kristalle an. Die Identität der Verbindungen ist durch analytische und spektroskopische Daten belegt. Durch 1,5-sigmatrope Wanderung der Silylgruppen ist prinzipiell das Auftreten meh-

erer Isomerer denkbar. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen jedoch, daß **1** und **2** als C–H-acide Isomere mit allylisch gebundenem Silylrest vorliegen.



Die für Metallocenophan-Synthesen notwendige zweifache Metallierung der Verbindungen **1** und **2** erfolgt mit *n*-Butyllithium. In Anlehnung an Arbeiten von Köpf⁶⁾ und Peterson⁹⁾ führt die Umsetzung von dimetalliertem **1** mit THF-Addukten von Titan- und Zirkontetrachlorid zu den Metallocenophan-dichloriden **3** und **4**. Entsprechende Umsetzungen von dimetalliertem **2** mit dem Germanium(II)-chlorid-Dioxan-Addukt, mit Zinn(II)-chlorid oder mit Eisen(II)-chlorid führen zu den Metallocenophanen **5**, **6** und **7**. Die Identität der Komplexe **3**–**7** ist durch analytische und spektroskopische Daten gesichert (siehe Experimenteller Teil).

Durch die Synthese der Verbindungen **3**–**7** als Beispiele sowie durch die Darstellung einer zu **3**, **4** analogen Thoriumverbindung⁷⁾ ist die vielseitige Anwendung der hier beschriebenen π -Liganden offenkundig.

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die gewährte Förderung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. — Schmelzpunkte: Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparatur; Probe in abgeschmolzener Kapillare. — ^1H -NMR-Spektren: Bruker AM 300 (300 MHz) in CDCl_3 , ext. TMS. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker AM 300 (75 MHz) in CDCl_3 , ext. TMS. — $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker AM 300 (60 MHz) in CDCl_3 , ext. TMS. — Massenspektren: Varian 311 A (70 eV, 300 μA Emission); es sind nur charakteristische Fragmente angegeben. — CH-Analysen: Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, sowie Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

1,1'-(Dimethylsilandiyl)bis(2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien) (1): Der Suspension von Tetramethylcyclopentadienyllithium, bereitet aus 19.5 g Tetramethylcyclopentadien (160 mmol) in 700 ml THF und 100.5 ml einer 1.59 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (160 mmol) werden 9.60 ml Dichlordimethylsilan (79.8 mmol) in 50 ml THF zugesetzt. Nach 5 d Rückflußkochen wird eine klare, gelborangefarbene Lösung erhalten. Nach Abdestillieren und anschließendem Abkondensieren der Solventien i. Vak. wird der Rückstand mit 150 ml Petrolether (50/70°C) aufgenommen. Nach Filtration und Einengen i. Vak. wird das verbliebene orangegelbe Öl destilliert; die bei 97–105°C/0.02 mbar erhaltene Fraktion kristallisiert bei Raumtemp. Umkristallisation aus Petrolether liefert 15.5 g (65%) farblose Rhomben; Schmp. 68–70°C. — ^1H -NMR: δ = –0.35 (s; 6H, Me_2Si), 1.82, 1.98 (m, s; 2 \times 12H, Me_4C_5), 3.16 (m; 2H). — ^{13}C -NMR: δ = –5.52 (Me_2Si), 11.08, 14.71 (Me_4C_5), 54.48, 133.20, 136.20 (Me_4C_5). — ^{29}Si -NMR: δ = 1.67. — MS: m/z = 300 (8%, M^+), 179 (100, $\text{M} - \text{Me}_4\text{C}_5\text{H}$), 119 (6).

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Si}$ (300.6) Ber. C 79.92 H 10.73 Gef. C 79.89 H 10.72

1,1'-[1,2-Ethandiylbis(dimethylsilyl)]bis(2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien) (2): Der Suspension von Tetramethylcyclopentadienyllithium, bereitet aus 28.4 g Tetramethylcyclopentadien (232 mmol) in 1000 ml THF und 150 ml einer 1.55 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (233 mmol) werden 25.0 g 1,2-Ethandiylbis(chlordimethylsilan) (116 mmol) in 100 ml THF zugesetzt. Nach 24 h Rückflußkochen wird eine klare, gelbbraune Lösung erhalten. Nach Abdestillieren bzw. Abkondensieren der Solventien i. Vak. wird mit 150 ml Petrolether aufgenommen, vom unlöslichen Rückstand abgetrennt und die Lösung vollständig eingengt. Das verbliebene gelbe Öl kristallisiert beim Kühlen auf –20°C; Umkristallisation aus Petrolether liefert 32.0 g (72%) farblose Kristalle; Schmp. 56°C. — ^1H -NMR: δ = –0.77 (s; 12H, Me_2Si), 0.33 (s; 4H, CH_2), 1.80, 1.91 (2 br. s; 2 \times 12H, Me_4C_5), 2.86 (m; 2H). — ^{13}C -NMR: δ = –3.92 (Me_2Si), 6.88 (CH_2), 11.11, 14.46 (Me_4C_5), 54.23, 133.15, 135.33 (Me_4C_5). — ^{29}Si -NMR: δ = 4.65. — MS: m/z = 386 (27%, M^+), 265 (60, $\text{M} - \text{Me}_4\text{C}_5\text{H}$), 179 (25, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5\text{H})$), 145 (100).

$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Si}_2$ (386.8) Ber. C 74.53 H 10.96 Gef. C 73.96 H 10.85

*[(Dimethylsilandiyl)bis(2,3,4,5-tetramethyl-*h*⁵-cyclopentadienyl)]titandichlorid* (3): Bei 0°C werden einer Lösung von 9.40 g (31.3 mmol) **1** in 200 ml THF 42.0 ml einer 1.50 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (63.0 mmol) zugetropft. Nach 2 d wird der braunen Reaktionsmischung eine aus 3.40 ml TiCl_4 (30.9 mmol) in 70 ml THF bereitete Suspension von $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ zugetropft, wobei sich die Mischung schwarzbraun verfärbt. Nach 2 h Erwärmen auf 40–50°C werden die Solventien abdestilliert bzw. i. Vak. abgezogen, und der Rückstand wird mit 900 ml heißem Toluol extrahiert. Beim Einengen und Kühlen der Lösung auf –20°C wird eine rote Kristallmasse erhalten. Umkristallisation aus Toluol liefert 3.16 g (24%) tiefrote Rhomben; Schmp. >250°C. — ^1H -NMR: δ = 0.98 (s; 6H,

Me_2Si), 1.80, 2.07 (2 s; $2 \times 12\text{H}$, Me_4C_3). — ^{13}C -NMR: $\delta = 3.14$ (Me_2Si), 13.66, 16.59 (Me_4C_3), 92.59, 129.80, 143.44 (Me_4C_3). — ^{29}Si -NMR: $\delta = -12.58$. — MS: $m/z = 416$ (59%, M^+), 381 (51, $\text{M} - \text{Cl}$), 380 (100), 365 (73), 177 (45).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{SiTi}$ (417.4) Ber. C 57.55 H 7.25 Gef. C 57.51 H 7.25

[(Dimethylsilandiyl)bis(2,3,4,5-tetramethyl- h^5 -cyclopentadienyl)]zirkondichlorid (4): Bei 0°C werden einer Lösung von 4.24 g (14.11 mmol) **1** in 80 ml THF 18.0 ml einer 1.57 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (28.26 mmol) zugetropft. Nach 2 d wird die erhaltene bräunliche Suspension bei 0°C einer aus 3.29 g ZrCl_4 (14.11 mmol) in 100 ml THF bereiteten Suspension von $\text{ZrCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ zugesetzt. Nach 5 h Rückflußkochen wird die braunviolette Reaktionsmischung i. Vak. zur Trockne eingeengt und der Rückstand mit 200 ml heißem Toluol extrahiert. Beim Einengen und Kühlen der Lösung auf -25°C werden 0.98 g (15%) lindgrüne Rhomben erhalten; Schmp. $>250^\circ\text{C}$. — ^1H -NMR: $\delta = 0.95$ (s; 6H, Me_2Si), 1.91, 2.03 (2 s; $2 \times 12\text{H}$, Me_4C_3). — ^{13}C -NMR: $\delta = 3.48$ (Me_2Si), 12.40, 15.02 (Me_4C_3), 93.86, 125.17, 136.08 (Me_4C_3). — ^{29}Si -NMR: $\delta = -14.10$. — MS: $m/z = 460$ (100%, M^+), 407 (71).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{SiZr}$ (460.7) Ber. C 52.14 H 6.56 Gef. C 52.29 H 6.67

{[1,2-Ethandiylbis(dimethylsilyl)]bis(2,3,4,5-tetramethyl- h^5 -cyclopentadienyl)}germanium (5): 3.50 g (9.05 mmol) **2** in 150 ml THF werden mit 11.5 ml einer 1.59 M Lösung von Butyllithium in Hexan (18.29 mmol) bei 0°C metalliert. Die erhaltene Lösung und eine Suspension von 2.09 g $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ (9.05 mmol) in 150 ml THF werden gleichzeitig langsam in 150 ml auf 0°C gekühltes THF getropft. Nach Einengen der erhaltenen grünlich gelben Lösung zur Trockne wird mit 100 ml Hexan aufgenommen und filtriert. Einengen und Kühlen der Lösung auf -25°C liefert blaßgelbe Rhomben, die aus Hexan umkristallisiert werden. Ausb. 1.60 g (40%); Schmp. $243-246^\circ\text{C}$ (Zers.). — ^1H -NMR: $\delta = 0.28$ (s; 12H, Me_2Si), 0.68 (s; 4H, CH_2), 1.93, 2.03 (2 s; $2 \times 12\text{H}$, Me_4C_3). — ^{13}C -NMR: $\delta = 0.14$ (Me_2Si), 11.10 (CH_2), 10.18, 13.26 (Me_4C_3), 110.73, 125.36, 126.30 (Me_4C_3). — MS: $m/z = 458$ (69%, M^+), 279 (97), 59 (100).

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{GeSi}_2$ (457.3) Ber. C 63.05 H 8.82

Gef. C 62.85 H 9.22 Molmasse 457 (kryoskopisch in Benzol)

{[1,2-Ethandiylbis(dimethylsilyl)]bis(2,3,4,5-tetramethyl- h^5 -cyclopentadienyl)}zinn (6): 3.35 g (8.66 mmol) **2** in 150 ml THF werden mit 11.0 ml einer 1.59 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (17.49 mmol) metalliert. Die erhaltene Lösung und eine Lösung von 1.64 g SnCl_2 (8.66 mmol) in 150 ml THF werden gleichzeitig langsam in 150 ml auf 0°C gekühltes THF getropft. Aufarbeitung wie oben liefert 1.50 g (34%) gelbe Rhomben; Schmp. $205-206^\circ\text{C}$. — ^1H -NMR: $\delta = 0.27$ (s; 12H, Me_2Si), 0.73 (s; 4H, CH_2), 1.98 (s; $^3\text{J}(\text{SnH}) = 2.9$ Hz; 12H, Me_4C_3), 2.09 (s; $^3\text{J}(\text{SnH}) = 4.1$ Hz; 12H, Me_4C_3). — ^{13}C -NMR: $\delta = 0.33$ (Me_2Si), 11.31 (CH_2), 10.46, 13.77 (Me_4C_3), 103.36, 124.23, 125.50 (Me_4C_3). — MS: $m/z = 504$ (79%, M^+), 325 (94), 59 (100).

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Si}_2\text{Sn}$ (503.4) Ber. C 57.26 H 8.00 Gef. C 57.49 H 8.14

{[1,2-Ethandiylbis(dimethylsilyl)]bis(2,3,4,5-tetramethyl- h^5 -cyclopentadienyl)}eisen (7): Einer Lösung von 4.60 g (11.89 mmol) **2** in 100 ml THF werden 15.5 ml einer 1.54 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (23.87 mmol) zugetropft. Nach 2 h wird die erhaltene orangefarbene Lösung einer Suspension von 11.19 mmol FeCl_2 , bereitet aus 222 mg Eisenpulver (3.96 mmol) und 1.28 g FeCl_3 (2.93 mmol) in 100 ml THF, zugetropft. Dabei nimmt die Mischung zunächst grüne, dann braungüne Färbung an. Nach Abziehen der Solventien wird der Rückstand i. Vak. sublimiert ($120^\circ\text{C}/3$ mbar); bei anschließender Umkristallisation des Produktes aus Pentan werden 2.60 g (50%) gelbbraunliche Kuben erhalten; Schmp.

136°C. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.17 (s; 12H, Me_2Si), 1.00 (br. s; 4H, CH_2), 1.65, 1.75 (2 br. s; 2 \times 12H, Me_4C_5). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 0.55 (Me_2Si), 9.41 (CH_2), 11.53, 12.52 (Me_4C_5), 63.76, 84.15, 84.97 (Me_4C_5). — MS: m/z = 440 (100%, M^+).

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{FeSi}_2$ (440.6) Ber. C 65.42 H 9.15 Gef. C 65.91 H 8.83

CAS-Registry-Nummern

1: 89597-05-7 / 2: 100516-68-5 / 3: 100516-63-0 / 4: 100516-64-1 / 5: 100516-65-2 / 6: 100516-66-3 / 7: 100516-67-4 / Tetramethylcyclopentadien: 4249-10-9

¹⁾ P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.*, im Druck.

²⁾ D. M. Roddick, M. D. Fryzuk, P. F. Seidler, G. L. Hillhouse und J. E. Bercaw, *Organometallics* **4**, 97 (1985).

³⁾ J. W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1729 (1976).

⁴⁾ P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger und Yi-Hung Tsay, *Chem. Ber.* **113**, 757 (1980).

⁵⁾ H. Saleske, Dissertation, Univ. Würzburg 1983.

⁶⁾ P. Jutzi, H. Saleske, D. Bühl und H. Grohe, *J. Organomet. Chem.* **252**, 29 (1983).

⁷⁾ C. M. Fendrick, E. A. Mintz, L. D. Schertz, T. J. Marks und V. W. Day, *Organometallics* **3**, 819 (1984).

⁸⁾ N. Klouras und H. Köpf, *Monatsh. Chem.* **112**, 887 (1981).

⁹⁾ C. S. Bajour, W. R. Tikkanen und J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **24**, 2539 (1985).

[284/85]

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1986 — Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Robert Temme, München.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grunewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.