

PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYL-ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

X * HALBSANDWICHKOMPLEXE DES Fe UND Ni ALS REAKTIVE ZWISCHENPRODUKTE

U. KÖLLE*, B. FUSS, F. KHOUZAMI und J. GERSDORF

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Prof.-Pirlet-Strasse 1, D-5100 Aachen (B.R.D.)

(Eingegangen den 12. Februar 1985)

Summary

Reaction of $\text{NiX}_2 \cdot \text{DME}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$; $\text{DME} = 1,2\text{-Dimethoxyethane}$) with $\text{Cp}'\text{Li}$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) in THF at -10°C yields as intermediates dimeric halogeno complexes $[\text{Cp}'\text{NiX}]_2$ (1) as shown by mass spectroscopy. 1 reacts with neutral and anionic donor ligands viz. PPh_3 to $\text{Cp}'\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{X}$, 1,5-COD to $[\text{Cp}'\text{NiCOD}]^+$, CpNa to $\text{CpCp}'\text{Ni}$ and with COTLi_2 to $(\text{Cp}'\text{Ni})_2\text{COT}$ ($\text{COT} = \text{cyclooctatetraene}$). Analogously the reaction product from $\text{FeBr}_2 \cdot \text{DME}$ and $\text{Cp}'\text{Li}$ at -80°C in THF is converted by CpNa to $\text{CpCp}'\text{Fe}$ and by CO to $\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von $\text{NiX}_2 \cdot \text{DME}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$; $\text{DME} = 1,2\text{-Dimethoxyethan}$) mit $\text{Cp}'\text{Li}$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) in THF bei -10°C ergibt massenspektroskopisch nachweisbare Halogenokomplexe $[\text{Cp}'\text{NiX}]_2$ (1). 1 reagiert mit PPh_3 zu $\text{Cp}'\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{X}$, mit CpNa zu $\text{CpCp}'\text{Ni}$, mit 1,5-COD zu $[\text{Cp}'\text{NiCOD}]^+$ und mit COTLi_2 zu $(\text{Cp}'\text{Ni})_2\text{COT}$ ($\text{COT} = \text{Cyclooctatetraen}$). Ebenso reagiert das aus $\text{FeBr}_2 \cdot \text{DME}$ und $\text{Cp}'\text{Li}$ bei -80°C entstehende $\{\text{Cp}'\text{FeBr}\}_n$ mit CpNa zu $\text{CpCp}'\text{Fe}$ und mit CO zu $\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$.

Einleitung

Der Ersatz des üblichen Cyclopentadienyl- gegen einen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden gestattet im Falle des Cobalts die Isolierung bzw. Charakterisierung neuartiger Halogeno-Halbsandwichkomplexe der Konstitution $\text{Cp}'\text{CoXL}$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-}$

* IX. Mitteilung siehe Ref. 1.

C_5Me_5 ; $X = Cl, Br$; $L = \text{Pyridin, Phosphane}$) bzw. dimerer Komplexe $[Cp'CoX]_2$ ($X = Cl, Br, NH_2$ u.a.) [1–3]. Insbesondere der letztgenannte Komplextyp zeichnet sich durch eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten aus, die zu neuen Co^{II} [1,2], Co^{III} [4] oder Co^I [2] -Komplexen Zugang geben.

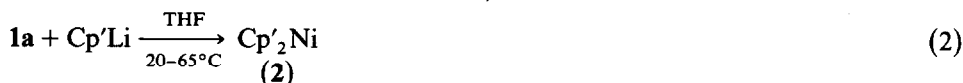
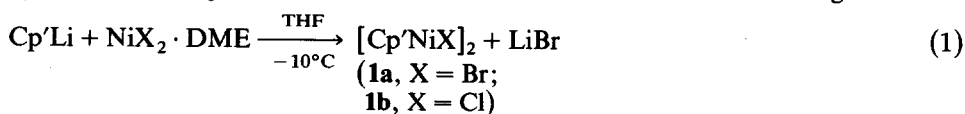
Es erschien uns daher von Interesse, zu untersuchen, inwieweit reaktive Monocyclopentadienyl-Halogenokomplexe sich von den Nachbarelementen des Cobalts, Eisen und Nickel, darstellen oder nachweisen lassen. Da der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand derartige Spezies generell zu stabilisieren scheint, wurden die Umsetzungen damit durchgeführt. Die Strategie besteht darin, den Monohalogenokomplex bei möglichst tiefer Temperatur in Lösung zu erzeugen und ihn anschließend mittels geeigneter Abfangreaktionen zu stabilisieren.

Ergebnisse

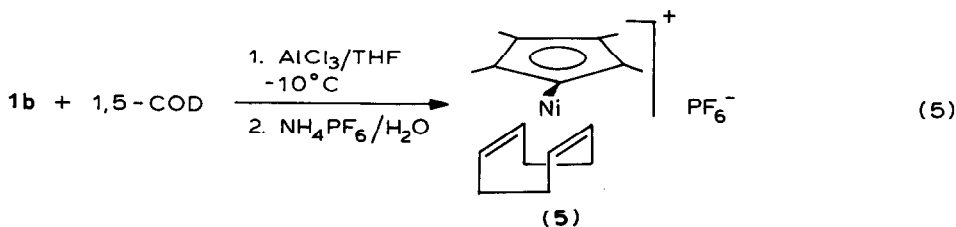
A. Nickel

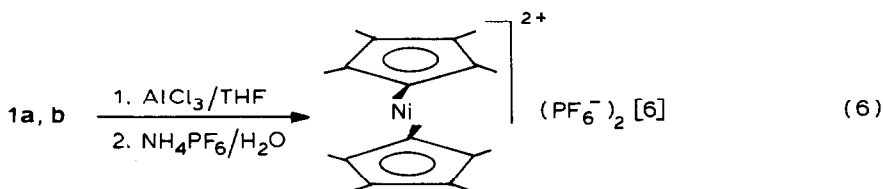
Wie wir bereits früher bei der Darstellung des Decamethylnickelocens [5,6] beobachtet hatten, reagiert $NiBr_2 \cdot DME$ ($DME = 1,2\text{-Dimethoxyethan}$) bei -20 bis $-10^\circ C$ in THF mit $Cp'Li$ zunächst zu einer braunroten Lösung, die mit weiterem $Cp'Li$ bei Rückflusstemperatur dann den neutralen Sandwichkomplex bildet (Gl. 1, 2). Das Fragment $Cp'NiBr$ wurde als Phosphankomplex durch Zugabe von Triphenylphosphan anschliessend an Reaktion 1 abgefangen.

Wie im Falle des Cobalts reagiert auch **1a** mit $CpNa$ bei tiefer Temperatur zum gemischten, neutralen Sandwich Pentamethylnickelocen. Beide Verbindungen, **3** und **4**, sind bereits früher auf anderem Wege dargestellt worden. Die hier vorgestellten Synthesen bilden jedoch in beiden Fällen eine wesentliche Vereinfachung.



Die Identität von **3** und **4** ist durch Schmelzpunkte und Spektren (s. Experimenteller Teil) sichergestellt. In Gegenwart von Lewisäure ($AlCl_3$) lässt sich **1b**, nicht **1a**, zum kationischen Olefinkomplex umsetzen.



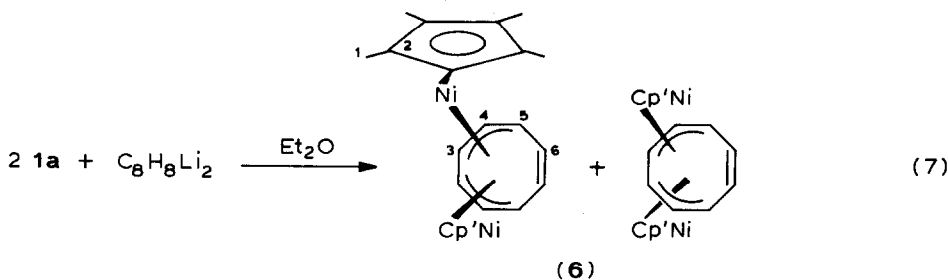


Da Elektrophile mit Decamethylnickelocen, anders als mit Nickelocen, zu stabilen Addukten reagieren [6], lassen sich kationische Diolefin Komplexe des Nickels vom Typ 5 nur auf diesem Wege darstellen. Mit weniger chelatisierenden Diolefinen wie Cyclooctatetraen wurde kein Olefin Komplex erhalten. Hier tritt unter lewis-sauren Bedingungen Disproportionierung ein und als einziger metallorganischer Komplex wird das Decamethylnickelocenium-Dikation isoliert (Gl. 6).

Als weiterer anionischer π -Cyclooctatetraen könnte Dilithiocyclooctatetraen mit 1a zur Reaktion gebracht werden. Durch Chromatographie an Al_2O_3 bei -30°C und Kristallisation bei -80°C wurde 6 in 70% Ausbeute erhalten (Gl. 7). Die Konstitution folgt zunächst aus Massenspektrum und Elementaranalyse (s. Experimenteller Teil). Wegen der bei Raumtemperatur fluktuierenden Struktur werden im ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 270 MHz) nur zwei Singulets (δ 1.75, 30H, Cp' und δ 4.10, 8H, COT) beobachtet. Bei -40°C besteht das Spektrum neben dem Methylsingulett aus einer Anzahl aufgelöster Multipletts bei δ 3.5–4.0 und 5.2–5.9, die den komplexierten allylischen und den unkomplexierten olefinischen Protonen zugeordnet werden. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum ($\nu_0 = 68$ MHz) stellt auch bei Raumtemperatur bereits den Tieftemperaturgrenzfall dar. Die beobachteten chemischen Verschiebungen (s. Experimenteller Teil) sind mit Literaturdaten ähnlicher Allyl-Nickel-Komplexe [9,10] in guter Übereinstimmung. Aufgrund von Satellitenpeaks der Signale für C(1) und C(2) wird auf das Vorliegen eines chromatographisch nicht trennbaren *cis* / *trans*-Isomerengemisches (im Verhältnis ca. 1/2) geschlossen.

Einen direkten Hinweis auf die Bildung der dimeren Halogenokomplexe 1 liefert das Massenspektrum des Reaktionsproduktes von Gl. 1 ($\text{X} = \text{Br}$). Wird THF bei -10°C abgezogen, so ist ein grösserer Teil des Rückstandes wie bei den betreffenden Cobaltverbindungen [1,2,4a] in Pentan mit rotbrauner Farbe löslich und bei -80°C friert ein Feststoff aus, der einerseits die Reaktionen nach Gl. 2 und 3 gibt, andererseits im Massenspektrum den Molpeak für 1a ($m/e = 544$ bez. auf ^{58}Ni und ^{79}Br , Isotopenmuster für Ni_2Br_2 , $I_{\text{rel.}}$ 5%) aufweist.

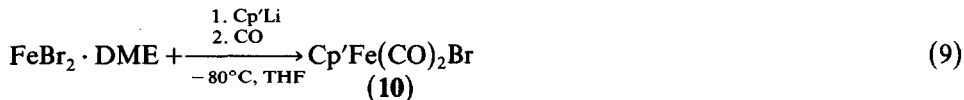
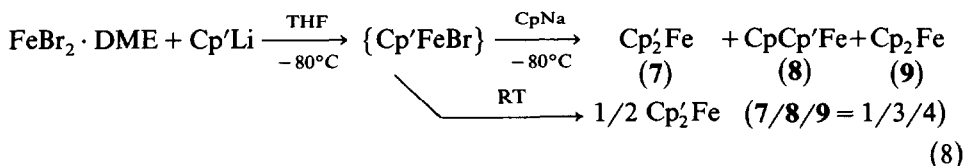
ESR-Untersuchungen des aus Pentan ausgefrorenen Reaktionsproduktes zeigen



die Anwesenheit zweier Komplexe: in 2-Methylpentan-Glas (77 K), welches bis 20% THF enthält, dominiert eine rhombische Spezies mit $g_z = 2.247$, $g_y = 2.073$ und $g_x = 2.022$. In THF-reicheren (bis 100%) Gläsern tritt zunehmend eine zweite Spezies grösserer Linienbreite auf, die sich besonders durch eine Hochfeldkomponente ($g = 1.77$) auszeichnet. Während die g -Faktoren der Spezies 1 mit $g > g_e$ diese eindeutig als einen Ni^{I} -Komplex (d^9) ausweisen müssen die Signale bei höherem Feld von einem Ni^{III} (d^7)-Komplex stammen, so dass 1 offenbar in Lösung disproportioniert. Diese Disproportionierung wird gegenwärtig von uns genauer untersucht.

B. Eisen

Mit der Reaktion von FeCl_3 mit CpNa bei tiefer Temperatur haben sich Tsutsui und Mitarbeiter [11] ausführlich befasst. Die von den Autoren postulierten σ -Cyclopentadienylkomplexe sind in der Folgezeit allerdings nie bestätigt worden. Um eine homogene Reaktion bei tiefer Temperatur zu ermöglichen, haben wir als Fe-Salz das in THF gut lösliche DME-Addukt $\text{FeBr}_2 \cdot \text{DME}$ (aus Br_2 und Fe-Pulver in DME dargestellt) eingesetzt. Dieses reagiert bei -80°C mit $\text{Cp}'\text{Li}$ im Molverhältnis 1/1 zu einer dunkelbraunen Lösung, die beim Aufwärmen Decamethylferrocen liefert.



Die intermediäre Bildung eines $\text{Cp}'\text{Fe}$ -Halogenokomplexes wird durch dessen Cyclopentadienylierung mit CpNa zum Pentamethylferrocen, bewiesen. Wird $\text{FeBr}_2 \cdot \text{DME}$ zuerst mit $\text{Cp}'\text{Li}$ bei -80°C im Molverhältnis 1/1 und die entstandene braune Lösung anschliessend bei derselben Temperatur mit einem Äquivalent CpNa umgesetzt, so resultiert nach Aufarbeitung ein Gemisch aus Decamethyl- (7), Pentamethyl- (8) und Ferrocen (9) im Verhältnis 1/3/4, aus welchem 7 chromatographisch abgetrennt und 8 gegenüber 9 auf ein Verhältnis von 2/1 angereichert werden konnte. Die Zusammensetzung folgt eindeutig aus NMR- und Massenspektren.

Lässt man im Gegensatz hierzu $\text{Cp}'\text{Li}$ und CpNa , zu gleichen Teilen vorgelegt, bei -80°C mit einem Äquivalent $\text{FeBr}_2 \cdot \text{DME}$ abreagieren, so entsteht nach Aussagen der Spektren nur 7 und 9 und kein Pentamethylferrocen.

Eine weitere, auch präparativ nützliche, Reaktion von $\{\text{Cp}'\text{FeBr}\}$ ist seine in-situ-Carbonylierung zu 10, durch welche das Carbonylhalogenid in einem Schritt aus FeBr_2 , $\text{Cp}'\text{Li}$ und CO in brauchbarer Ausbeute erhalten wird.

Die Ergebnisse bestätigen die bereits beim Co [2,12] und beim Ni (s.o.) gemachte Erfahrung, dass unter gleichen Bedingungen die Reaktion von CpNa mit einem Halogenid MX_2 sehr viel rascher abläuft als die des (kaum löslichen) $\text{Cp}'\text{Li}$, wobei die Reaktivität offenbar in der Reihe $\text{Co} < \text{Ni} < \text{Fe}$ zunimmt. Sie zeigen

darüberhinaus, dass auch in Fällen, in denen die Monocyclopentadienylierungsprodukte $\{\text{Cp}'\text{MX}\}$ nicht isolierbar sind, diese gleichwohl als Zwischenstufen für die Darstellung von Halbsandwichkomplexen dienen können.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter N_2 -Atmosphäre mit absolutierten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Spektrometer: NMR Bruker WH 270; Varian EM 360; EPR: Bruker ER 420; Massenspektrometer: Varian CH5DF. Schmelzpunkte wurden in zugeschmolzenen Kapillaren unter N_2 im Siliconbad bestimmt und sind unkorrigiert.

Bis[bromo(pentamethylcyclopentadienyl)nickel] (1a)

1.42 g (10 mmol) $\text{Cp}'\text{Li}$ [4] werden bei 0°C mit 3.1 g $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$ (11 mmol Ni [13]) in 15 ml THF 10 min gerührt, das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert. Der braune Extrakt wird bei 0°C aufkonzentriert. Beim Kühlen auf -80°C fällt ein braunrotes Kristallisat aus. Ausb. 2.15 g (80%). **1b** ist luftempfindlich (verfärbt sich grün bei Luftzutritt) und thermolabil. MS (m/e bez. auf ^{58}Ni und ^{79}Br , $I_{\text{rel.}}\%$): 544 (5, M^+ mit der Isotopenverteilung für Ni_2Br_2), 328 (35, $\text{Cp}'_2\text{Ni}$), 272 (50, $\text{Cp}'\text{NiBr}$), 192 (100, $\text{Cp}'\text{Ni} - \text{H}$).

Bromo(pentamethylcyclopentadienyl)(triphenylphosphan)nickel (3a)

Zu 10 ml einer THF-Lösung, die 1.37 g **1a** (2.5 mmol, 5 mmol Ni) enthält, werden 1.31 g (5 mmol) PPh_3 gegeben. Die Farbe schlägt sofort von braun nach rot um. Nach weitgehendem Abziehen des Lösungsmittels, Extraktion des Rückstandes mit 15 ml Toluol, Filtration und Kühlen auf -80°C wird **3** in Form roter Kristalle vom Schmp. 209°C (Lit. [7] Schmp. $209\text{--}211^\circ\text{C}$ (Zers.)) erhalten. Ausb. 2.2 g (82%). $^1\text{H-NMR}$ (Benzen- d_6 , δ): 1.33 (d, $J(\text{P-H})$ 1.6 Hz, 15H, Cp'), ≈ 7.30 (m, 15H, Ph).

1,2,3,4,5-Pentamethylnickelocen (4)

Wie oben werden 1.42 g (10 mmol) $\text{Cp}'\text{Li}$ und 3.1 g $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$ bei 0°C in 15 ml THF umgesetzt. Nach 15 min werden bei derselben Temperatur 10 mmol CpNa in THF zugesetzt, worauf die Lösungsfarbe sofort nach grün umschlägt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in Pentan aufgenommen, filtriert, das Pentan wiederum abgezogen und der verbleibende Rückstand bei $70^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr sublimiert. Man erhält 2.15 g (83%) dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. 118°C (Schmp. Lit. [8] 116°C).

η^4 -1,5-Cyclooctadien(pentamethylcyclopentadienyl)nickel-hexafluorophosphat (5)

Zu 1.55 g (11 mmol) $\text{Cp}'\text{Li}$, suspendiert in 30 ml THF, werden bei -10°C 2.5 g $\text{NiCl}_2 \cdot \text{DME}$ (11 mmol Ni) zugegeben. Bei derselben Temperatur wird die entstandene rotbraune Lösung mit 1.5 g (14 mmol) 1,5-Cyclooctadien und 2.7 g (20 mmol) wasserfreiem AlCl_3 versetzt; hierbei wird die Mischung sofort grün. Nach 30 min wird mit Eiswasser hydrolysiert, filtriert und aus dem Filtrat mit NH_4PF_6 gefällt. Nach Abfiltrieren, Trocknen und Umfällen des Niederschlages aus Methylenchlorid/Ether erhält man 2.0 g (40%) **5** in Form eines grünen, luftstabilen Pulvers. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 , δ): 1.75 (s, 15H, Cp'), ≈ 2.65 (m, 4H, CH_2), ≈ 3.0 (m, 4H, CH_2), 4.50 (m, 4H, CH). Analyse. Gef.: C, 48.58; H, 5.96. $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{NiP}$ (447.1) ber.: C, 48.36; H, 6.09%.

cis- und trans-Cyclooctatetraen-bis[η^3 -(pentamethylcyclopentadienyl)nickel] (6)

2.84 g (20 mmol) Cp'Li werden in 50 ml THF wie oben mit 4.6 g (20 mmol) NiCl₂ · DME bei –10°C umgesetzt. Dazu werden nach 15 min 1.15 g (10 mmol) Dilithiocyclooctatetraen in 20 ml Ether gegeben, worauf sich die Lösung sehr schnell rotviolett färbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit Ether aufgenommen und über eine auf –30°C gekühlte Säule an Al₂O₃ (4% Wasser) mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Nach Einengen und Kühlen auf –80°C fällt **6** als dunkelvioletter Feststoff (3.45 g, 70%) an, der auch bei –30°C unter N₂ nur begrenzt haltbar ist. ¹³C-NMR (Toluen-*d*₈, 20°C, Numerierung s. Gl. 7, δ): 10.82, 10.97 (C(1)), 97.10, 97.37 (C(2)), 28.97 (C(3)), 78.52 (C(4)), 60.02 (C(5)), 121.66 (C(6)). MS (*m/e* bez. auf ⁵⁸Ni): 490 (5, *M*⁺), 384 (5, *M* – COT), 328 (100, Cp'₂Ni), 314 (65, Cp'₂Ni – CH₂), 193 (55, Cp'Ni). Analyse Gef.: C, 68.35; H, 7.78. C₂₈H₃₈Ni₂ (492.0) ber.: C, 68.21, H, 7.78%.

Umsetzung von FeBr₂ · DME mit Cp'Li und CpNa

0.686 g (2 mmol) FeBr₂ · DME [13] (ca. 90%) wurden in 20 ml THF suspendiert und bei –80°C 0.285 g (2 mmol) Cp'Li zugegeben. Nach 10 min Rühren wurde bei derselben Temperatur eine Lösung von 2 mmol CpNa in 10 ml THF zugetropft, weitere 10 min bei –80°C gerührt und dann innerhalb 2 h auf Raumtemperatur aufwärmen lassen. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand mit 50 ml Pentan extrahiert und die Pentanlösung über 10 g Al₂O₃ (4% H₂O) filtriert. Nach Abziehen verbleiben 0.3 g gelben Feststoffes, dessen ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) die Signale von Decamethylferrocen (**7**) (δ 1.63; 15%), 1,2,3,4,5-Pentamethylferrocen (**8**) (δ 1.90; 3.65; 48%) und Ferrocen (**9**) (δ 4.15, 36%) aufwies. Chromatographie über Al₂O₃ ergab eine 1. Fraktion aus **7** (47%) und **8** (53%), eine 2. Fraktion aus **8** (63%) und **9** (37%) neben fast reinem **9**. MS der 2. Fraktion: 257 (20, CpCp'Fe + 1), 256 (100, *M*⁺), 241 (12, *M* – CH₃), 186 (44, Cp₂Fe).

Bromo(dicarbonyl)(pentamethylcyclopentadienyl)eisen (10)

In einem 100 ml Schlenkrohr wurden 0.343 g (1 mmol) FeBr₂ · DME in 20 ml THF auf –80°C gekühlt. Hierzu wurde eine Suspension von 0.145 g (1 mmol) Cp'Li in 3 ml Pentan gegeben und 15 min gerührt. Daraufhin wurde das Schlenkrohr bei derselben Temperatur evakuiert und ca. 1.5 atm CO aufgedrückt. Nach 1 h Rühren bei –80°C ist eine hellrote, klare Lösung entstanden. Es wurde unter CO-Druck auf Raumtemperatur erwärmt, THF abgezogen und der Rückstand mit Methylenchlorid aufgenommen. Nach Filtrieren, Abziehen des Lösungsmittels und Waschen des Rückstandes mit 5 ml Pentan um mitgebildetes **7** zu entfernen, verbleiben 0.19 g (59%) **10** in Form dunkelroter Kristalle vom Schmp. 158°C (Schmp. Lit. [14] 160–162°C). ν (CO) (Pentan) 2030, 2085 cm^{–1}. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.82.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Literatur

- 1 IX. Mitteilung, siehe U. Kölle, B. Fuss und M. Belting, *Organometallics*, im Druck.
- 2 U. Kölle, F. Khouzami und B. Fuss, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 132; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 230.

- 3 E. Raabe und U. Kölle, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) C29.
- 4 (a) U. Kölle und B. Fuss, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 743; (b) U. Kölle und B. Fuss, *Ibid.*, 117 (1984) 753.
- 5 U. Kölle und F. Khouzami, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 658.
- 6 U. Kölle, F. Khouzami und H. Lueken, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1178.
- 7 A. Yamazaki und T. Mise, *J. Organomet. Chem.*, 164 (1979) 391.
- 8 H. Werner und Th. Dernberger, *J. Organomet. Chem.*, 198 (1980) 97.
- 9 P.W. Jolly in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 6, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 145 ff.
- 10 B. Henc, P.W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, R. Bärn, E.G. Hoffmann, R. Mynott, G. Schroth, K. Seevogel, J.C. Sekutowski und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1981) 425.
- 11 M. Tsutsui, M. Hancock, J. Ariyoshi und M.N. Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5233.
- 12 U. Kölle, F. Sistig und J. Gersdorf, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 253.
- 13 (a) Zur Darstellung von $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$ wurde Ni-Pulver in DME bei 0°C bis Raumtemperatur mit der berechneten Menge Brom langsam bromiert, das DME-Addukt bei 0°C abgesaugt, mit Et_2O gewaschen und kurz getrocknet. Der Ni-Gehalt wurde komplexometrisch bestimmt; (b) $\text{FeBr}_2 \cdot \text{DME}$ wurde analog durch Bromieren von Fe-Pulver in DME erhalten und nach Kühlen auf -80°C isoliert.
- 14 R.B. King, W.M. Douglas und A. Efraty, *J. Organomet. Chem.*, 69 (1974) 131.