

2,2',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-3,3'-bis(tri-methylsilyl)-1,1'-diazacobaltocen [1]

2,2',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-3,3'-bis(tri-methylsilyl)-1,1'-diazacobaltocene [1]

Norbert Kuhn^{a,*}, Stefan Stubenrauch^b,
Dieter Bläser^c, Roland Boese^c

^a Institut für Anorganische Chemie der
Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
D-72076 Tübingen

^b Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH)
Duisburg, Lotharstr. 1, D-47048 Duisburg

^c Institut für Anorganische Chemie der
Universität (GH) Essen, Universitätsstr. 3–5,
D-45117 Essen

Z. Naturforsch. **54b**, 424–426 (1999);
eingegangen am 5. November 1998

Heterocycles, Pyrroles, Cobalt, X-Ray Data

The 1,1'-diazacobaltocene pyr_2Co (**3**) is obtained from the reaction of 2,5-di-*tert*-butyl-3-trimethylsilylpyrrole (**2**) and CoCl_2 . The X-ray structure is reported.

1,1'-Diazametallozene (**1**) [2] von Eisen [3], Cobalt [4], Nickel [5], Zinn [6] und Blei [7] konnten in Folge der sterischen Abschirmung der Stickstoffatome durch *tert*-Butylsubstituenten als stabile Verbindungen erhalten werden. Die Synthese dreifach sterisch anspruchsvoll substituierter Pyrrole [8] hat den Aufbau sterisch überfrachteter Diazametallozene in Analogie zu carbocyclischen Metallozenen [9] ermöglicht.

Durch Umsetzung von lithiiertem 2,5-Di-*tert*-butyl-3-trimethylsilylpyrrol (**2**) mit CoCl_2 haben wir das sechsfach substituierte Diazacobaltocen **3** in guter Ausbeute als kurzzeitig luftstabilen, braunen Feststoff erhalten. Die Kristallstrukturanalyse (Tab. I und II, Abb. 1 [10]) zeigt die für sterisch überfrachtete Metallozene [9,11] charakteristische ekliptische Anordnung der Ringliganden, die auch für Tetra-*tert*-butyldiazametallozene [3–5] beobachtet wurde. Die Geometrie der in guter Näherung coplanaren Ringliganden (Interplanarwinkel 8.9°) entspricht Literaturvorgaben von Azacyclopentadienyl-Komplexen [2]. Der Abstand zwischen den geometrischen Mitten der Fünfringe und dem Metallzentrum beträgt für beide Ringli-

Tab. I. $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{CoN}_2\text{Si}_2$ (**3**): Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Versetzungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Co(1)	2158(1)	2149(1)	7624(1)	17(1)
Si(1)	5318(1)	-447(1)	8212(1)	21(1)
Si(2)	-25(1)	5264(1)	6796(1)	24(1)
N(1)	1861(2)	3141(2)	8800(1)	20(1)
N(2)	2887(2)	1380(2)	6344(1)	22(1)
C(1)	3342(2)	2474(2)	8481(1)	19(1)
C(2)	3641(2)	1075(2)	8417(1)	20(1)
C(3)	2216(2)	953(2)	8672(1)	19(1)
C(4)	1170(2)	2229(2)	8915(1)	18(1)
C(5)	-388(2)	2576(2)	9421(1)	20(1)
C(6)	-251(2)	2475(2)	10333(1)	28(1)
C(7)	-1325(2)	3974(2)	9251(1)	28(1)
C(8)	-1115(2)	1604(2)	9267(1)	27(1)
C(9)	4391(2)	3208(2)	8511(1)	22(1)
C(10)	5857(2)	2693(2)	7885(1)	27(1)
C(11)	4670(2)	3000(2)	9396(1)	27(1)
C(12)	3684(2)	4689(2)	8389(1)	29(1)
C(13)	6322(2)	-647(2)	7108(1)	30(1)
C(14)	6633(2)	-567(2)	8894(2)	30(1)
C(15)	4685(2)	-1892(2)	8519(1)	28(1)
C(21)	2672(2)	2717(2)	6351(1)	22(1)
C(22)	1162(2)	3478(2)	6706(1)	21(1)
C(23)	496(2)	2492(2)	6969(1)	20(1)
C(24)	1579(2)	1235(2)	6721(1)	20(1)
C(25)	1325(2)	-48(2)	6647(1)	23(1)
C(26)	893(3)	18(2)	5806(2)	38(1)
C(27)	2730(2)	-1218(2)	6645(2)	30(1)
C(28)	85(3)	-213(2)	7332(2)	34(1)
C(29)	3847(2)	3175(2)	5785(1)	26(1)
C(30)	3915(3)	4450(2)	6088(1)	32(1)
C(31)	3424(3)	3393(2)	4930(1)	34(1)
C(32)	5364(2)	2114(2)	5685(1)	33(1)
C(33)	218(3)	6117(2)	7660(1)	32(1)
C(34)	209(3)	6256(2)	5829(2)	33(1)
C(35)	-1967(2)	5279(2)	6988(2)	30(1)

Tab. II. $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{CoN}_2\text{Si}_2$ (**3**): Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$].

C(2)–C(3)	1.431(2)	N(1)–C(4)	1.366(2)
C(3)–C(4)	1.439(2)	N(2)–C(24)	1.364(3)
C(21)–C(22)	1.450(3)	N(1)–C(1)	1.393(2)
C(22)–C(23)	1.435(3)	N(2)–C(21)	1.394(2)
C(1)–C(2)	1.453(2)	C(23)–C(24)	1.438(3)
C(2)–C(3)–C(4)	108.2(2)	C(24)–N(2)–C(21)	106.6(2)
C(3)–C(2)–C(1)	103.2(2)	N(1)–C(1)–C(2)	111.8(2)
C(4)–N(1)–C(1)	106.7(2)	N(1)–C(4)–C(3)	110.1(2)
C(22)–C(23)–C(24)	108.1(2)	N(2)–C(21)–C(22)	111.9(2)
C(23)–C(22)–C(21)	103.0(2)	N(2)–C(24)–C(23)	110.2(2)

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Kuhn.

0932–0776/99/0300–0424 \$06.00 © 1999 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · www.znaturforsch.com D



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

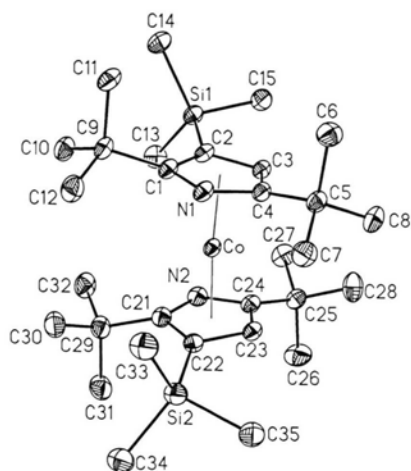
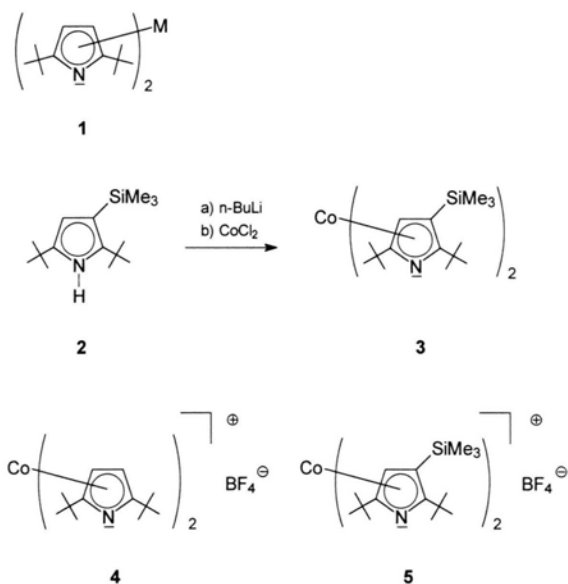


Abb. 1. Ansicht von $C_{30}H_{56}CoN_2Si_2$ (**3**) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen).

Schema 1:



ganden 1.789 Å und zeigt nur geringe Abweichungen von den Werten anderer Azacyclopentadienylmetall-Komplexe [4,12,13]; die hierdurch bewirkte sterische Wechselwirkung der Substituenten wird durch ein deutliches Herausrücken der an die Ringatome gebundenen Substituenten aus der zugehörigen Ringebene gemindert [C(5) 0.322(8), C(9) 0.342(5), Si(1) 0.272(2), C(25) 0.347(2), C(29)

0.321(8), Si(2) 0.257(8) Å]; dieser Zusammenhang wird durch die weitgehende „Planarität“ des Azacyclopentadienylrings im entsprechenden Trichlorotitan-Komplex [14] bestätigt.

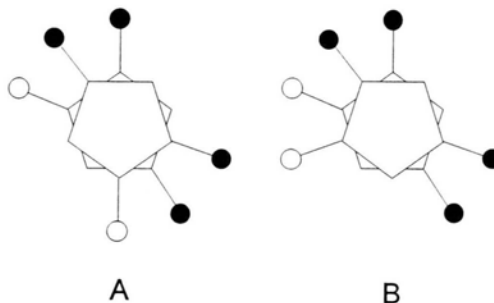
3 ist verglichen mit **1** ($M = Co$) thermisch weniger belastbar und zersetzt sich bereits ab *ca.* 70 °C; dies führen wir auf die oben diskutierte sterische Überfrachtung zurück. Beim Versuch der Oxidation mit Ferricenium-Salzen haben wir neben dem auch aus **1** zugänglichen Diazacobalticenium-Ion **4** [4,12] die Zielverbindung **5** als Tetrafluoroborat-Salz nur als Nebenprodukt erhalten. Das komplexe NMR-Spektrum verweist auf eine eingeschränkte Rotation der Ringliganden, wie sie auch bei den Tetra-*tert*-butyldiazaferrocenen beobachtet wurde [15]. Darüber hinaus gestattet das Substitutionsmuster der Ringliganden das Auftreten von Diastereomeren (**A** und **B**) in den Verbindungen **3** und **5**. Tatsächlich weist eine von **5** durchgeführte Kristallstrukturanalyse den verwendeten Kristall dem Diastereomertyp **B** zu, während die zuvor für **3** beschriebene Struktur dem Typ **A** zugehörig ist. Dieses Ergebnis spricht für die Bildung beider Diastereomere bei der Synthese von **3**.

Die im Vergleich mit dem carbocyclischen Analogon unproblematische Synthese sterisch anspruchsvoll substituierter Pyrrole eröffnet einen bequemen Zugang zu überfrachteten Metalloenen. Über unsere Ergebnisse zum Aufbau entsprechender Imidazol- und Pyrazol-Komplexe wollen wir demnächst berichten.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. 2,5-Di-*tert*-butyl-3-trimethylsilylpyrrol (**2**) wurde nach Literaturangaben [8] erhalten. – Massenspektrum: Varian MAT 311A. Kristallstrukturanalyse: Nicolet-R 3m/V-Vierkreisdiffraktometer.

Schema 2:



$C_{30}H_{56}CoN_2Si_2$ (**3**)

Eine Lösung von 4.16 g (16.5 mmol) **2** in 40 ml Pentan wird mit 16.5 mmol *n*-Butyllithium in 10 ml Pentan versetzt und 15 min zum Sieden erhitzt. Anschließend wird eine Lösung von 1.07 g (8.2 mmol) $CoCl_2$ (wfr.) in 5 ml Tetrahydrofuran zugegeben und erneut 1 h zum Sieden erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der verbleibende Rückstand mit 30 ml Pentan extrahiert. Nach Einengen der Lösung und Umkristallisation bei $-78^\circ C$ wird **3** in Form brauner Kristalle erhalten. Ausbeute: 3.71 g (80%). – MS (EI, 70 eV): $m/z(\%) = 559$ [100, M^+], 544 [2, $M^+ - CH_3$] und weitere Bruchstücke.

 $C_{30}H_{56}CoN_2Si_2$ (559.89 g/mol)

Ber.	C 64.36	H 10.08	Co 10.5%
Gef.	C 64.12	H 10.25	Co 10.3%

Kristallstrukturanalyse von **3**

$C_{30}H_{56}CoN_2Si_2$ (559.88), Kristalldimension *ca.* $0.35 \times 0.32 \times 0.05$ mm, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 9.931(3)$, $b = 10.863(3)$, $c = 16.615(4)$ Å, $\alpha = 85.68(2)$, $\beta = 76.89(2)$, $\gamma = 69.96(2)^\circ$, $V = 1640.2(7)$ Å³, $\mu = 0.616$ mm⁻¹, 7423 gesammelte Reflexe, 7163 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.0399$), davon 6290 beobachtet [$F_o > 4\sigma(F)$], 316 Parameter, R_1 [$I > 2\sigma(I)$] = 0.0459, wR_2 (alle Daten) = 0.1251, Restelektronendichte 0.416 eÅ⁻³, Wasserstoffatome als reitende Gruppen mit idealisierten Geometrien mit dem 1.2-fachen (1.5-fachen für Methylgruppen) U-Wert des äquivalenten C-Atoms, Nicolet R3m/V-Vierkreisdiffraktometer, Siemens SHELXTL Version 5.03.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] Heterozyklen als Liganden, 23. 22. Teil dieser Serie: N. Kuhn, R. Fawzi, T. Kratz, M. Steimann, G. Henkel, Phosphorus, Sulfur and Silicon **108**, 107 (1996).
- [2] N. Kuhn, Bull. Soc. Chim. Belges **99**, 707 (1990); Ch. Janiak, N. Kuhn, Advances in Nitrogen Heterocycles **2**, 179 (1996).
- [3] N. Kuhn, K. Jendral, R. Boese, D. Bläser, Chem. Ber. **124**, 89 (1991).
- [4] N. Kuhn, M. Köckerling, S. Stubenrauch, D. Bläser, R. Boese, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1991**, 1368.
- [5] N. Kuhn, G. Henkel, J. Kreutzberg, S. Stubenrauch, C. Janiak, J. Organomet. Chem. **456**, 97 (1993).
- [6] N. Kuhn, G. Henkel, S. Stubenrauch, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1992**, 760.
- [7] N. Kuhn, G. Henkel, S. Stubenrauch, Angew. Chem. **104**, 765 (1992).
- [8] N. Kuhn, S. Stubenrauch, J. Prakt. Chem. **335**, 285 (1993).
- [9] Vgl. hierzu Ch. Janiak, H. Schumann, Adv. Organomet. Chem. **33**, 291 (1991); M. L. Hays, T. P. Hanusa, *ibid.* **40**, 117 (1996).
- [10] Weitere Angaben zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-410548 angefordert werden.
- [11] Vgl. z.B. W. D. Luke, A. Streitwieser, J. Am. Chem. Soc. **103**, 3241 (1981); J. Okuda, E. Herdtweck, Chem. Ber. **121**, 1899 (1988); H. Sitzmann, R. Boese, P. Stellberg, Z. Anorg. Allg. Chem. **622**, 751 (1996); H. Sitzmann, J. Organomet. Chem. **354**, 203 (1988); J. Okuda, *ibid.* **385**, C39 (1990); J. S. Overby, N. J. Schoell, T. P. Hanusa, *ibid.* **560**, 15 (1998) und dort zitierte Literatur.
- [12] N. Kuhn, R. Fawzi, H. Kotowski, M. Steimann, Z. Kristallogr., New Cryst. Struct. **212**, 437 (1997).
- [13] K. J. Chase, R. F. Bryan, M. K. Wood, R. N. Grimes Organometallics **10**, 2631 (1991).
- [14] N. Kuhn, S. Stubenrauch, R. Boese, D. Bläser, J. Organomet. Chem. **440**, 289 (1992); R. Boese, D. Bläser, N. Kuhn, S. Stubenrauch, Z. Kristallogr. **209**, 188 (1994).
- [15] N. Kuhn, K. Jendral, S. Stubenrauch, R. Mynott, Inorg. Chim. Acta **206**, 1 (1993).