

JOM 24028PC

Preliminary Communication

(Dimethylaminoethyl)cyclopentadienyl-Liganden in der Chemie von Gruppe-13-Elementen (Al, Ga, In) *

Peter Jutzi, Jürgen Dahlhaus und Michael Bangel

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld (Deutschland)

(Eingegangen den 9. Juli 1993)

Abstract

The synthesis of cyclopentadienyl complexes containing polydentate $C_5R_4(CH_2CH_2NMe_2)$ ligands ($R = H, Me$) and Group 13 elements (Al, Ga, In) is described. The compounds $(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)AlX_2$ ($X = Me, Cl, Br, I$), $(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)MCl_2$ ($M = Ga, In$), $(C_5H_4CH_2CH_2NMe_2)AlX_2$ ($X = H, Me, Et, Cl$), $(C_5H_4CH_2CH_2NMe_2)GaCl_2$, and $(C_5H_4CH_2CH_2NMe_2)InMe_2$ are obtained by three different procedures. All compounds that have been characterized, so far, by X-ray diffraction studies show an additional intramolecular coordination of the nitrogen atom in the side chain. Monomeric structures and sufficient volatilities make them potential candidates for MOCVD processes.

Cyclopentadienyl-Systeme mit einer zusätzlichen Donor-Funktion in der Seitenkette stehen augenblicklich im Mittelpunkt des Interesses. Diese mehrzähligen Liganden führen durch intramolekulare Koordination zu interessanten Effekten bezüglich Struktur und Reaktivität. Wir haben kürzlich über Komplexe des $C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2$ -Liganden mit s-, p-, d- und f-Block-Elementen berichtet [1–3]. Bei Bedarf tritt jeweils eine intramolekulare Basenkoordination des Zentralatoms auf. Ähnlich verhalten sich auch Komplexe mit dem unsubstituierten $C_5H_4CH_2CH_2NMe_2$ -System [4]. Im folgenden wollen wir beispielhaft zeigen, daß in Verbindungen dieser beiden difunktionellen $C_5R_4CH_2CH_2NMe_2$ -Liganden ($R = H, Me$) mit Gruppe-13-Elementen das Elektronendefizit der Metallatome durch intramolekulare Basenstabilisierung ausgeglichen wird.

Die Ausgangsstoffe 1-(2-[*N,N*-Dimethylamino]ethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien **1** [5] bzw. 2-(*N,N*-Dimethylamino)ethylcyclopentadien **2** [4a] wer-

den nach Literaturangaben synthetisiert; sie lassen sich mit *n*-Butyllithium in Diethylether zum entsprechenden Cyclopentadienyl-Anion deprotonieren. Durch Umsetzung des Lithiumsalzes von **1** mit stöchiometrischen Mengen Dimethylaluminiumchlorid bzw. Aluminium(III)halogenid $AlHal_3$ ($Hal = Cl, Br, I$) in Diethylether gelangt man in guten Ausbeuten zu den neuen Verbindungen $(\eta^1: \eta^1-C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)AlMe_2$ (**3**) bzw. $(\eta^{2/3}: \eta^1-C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)AlHal_2$ (**4**: $Hal = Cl$, **5**: $Hal = Br$, **6**: $Hal = I$). In **3–6** tritt jeweils eine intramolekulare Stickstoff-Koordination am Aluminium auf. Dies wird durch NMR-Daten, im Falle von **3** und **4** auch durch Röntgenstrukturanalysen, sowie durch das Verhalten gegenüber Donor-Solventien belegt. So erhält man im Gegensatz zu analogen $C_5Me_5-(Cp^*)$ -substituierten Aluminiumverbindungen [6] keine Ether-Addukte. Die intramolekulare Basenstabilisierung führt sowohl in Lösung als auch im Kristall zu monomeren Molekülen [7*, 8*]. Lithiierung von **1** und Reaktion mit Metall(III)chlorid MCl_3 ($M = Ga, In$) in Diethylether liefert die Verbindungen $(\eta^1: \eta^1-C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)MCl_2$ (**7**: $M = Ga$, **8**: $M = In$). Ihre Strukturen sind derjenigen von **3** vergleichbar [9*]. **3–8** fallen als Feststoffe an und sind überraschend luftstabil.

Ähnliche Befunde erhält man auch bei Einsatz des am Cyclopentadienylring nicht methylierten $C_5H_4CH_2CH_2NMe_2$ -Liganden. Reaktion von 2-(*N,N*-Dimethylamino)ethylcyclopentadien **2** mit dem Alan-Diethylether-Addukt $H_3Al \cdot (OEt)_n$ [10] in Et_2O führt zunächst zu einem Alan-(2-[*N,N*-Dimethylamino]ethylcyclopentadien)-Addukt (**9**). Durch mehrstündiges Erhitzen einer Lösung von **9** in *n*-Hexan gelangt man unter H_2 -Eliminierung und Knüpfung einer Aluminium-Kohlenstoff-Bindung zu $(\eta^1: \eta^1-C_5H_4CH_2CH_2NMe_2)AlH_2$ (**10**), dem ersten bekannten Cyclopentadienylalan [11*]. Umsetzungen von lithiiertem **2** mit R_2AlCl ($R = Me, Et$) bzw. MCl_3 ($M = Al, Ga$) in Diethylether führen zu Verbindungen des Typs $(\eta^1: \eta^1-C_5H_4CH_2CH_2NMe_2)AlR_2$ (**11**: $R = Me$, **12**: $R = Et$) bzw. $(C_5H_4CH_2CH_2NMe_2)MCl_2$ (**13**: $M = Al$, **14**: $M = Ga$). Reaktion von freiem Cyclopentadien **2** mit $Me_3In \cdot OEt_2$ [12] in Toluol liefert unter Abspal-

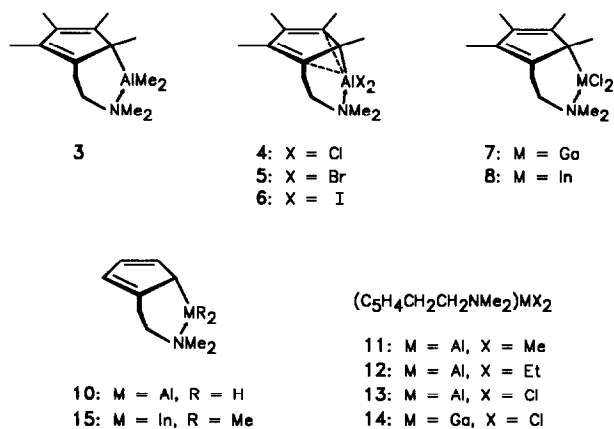
Correspondence to: Prof. Dr. P. Jutzi.

* Herrn Prof. Dr. H. Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

tion von Methan die Verbindung ($\eta^1:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$)InMe₂ (**15**). Bei den luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoffen **10–15** tritt jeweils wieder eine Basenkoordination über die Stickstoffatome auf. Durch Röntgenstrukturuntersuchungen wird für **10** und **15** das Vorliegen monomerer Moleküle belegt.

Die meisten der neuen Verbindungen **3–15** sind bereits durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie Elementaranalysen eindeutig charakterisiert worden. Exemplarisch sind in Tabelle 1 ¹H-NMR-Daten aufgeführt. Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der dem Stickstoffatom in der Seitenkette benachbarten Methyl- und Methylenprotonen von **3–15** mit denen von freiem **1** bzw. **2**, so zeigt sich ein signifikanter Tieffeld-Shift ($\Delta\delta$ -Werte von 0.14–0.59 ppm), der auf der (intramolekularen) Basenkoordination beruht. Mit der ¹H-NMR-Spektroskopie steht somit eine einfache und effiziente Sonde für die Wechselwirkung der Dimethylaminofunktion mit Metallzentren zur Verfügung. Alle Verbindungen **3–15** sind in Lösung hoch dynamisch und zeigen wie die bekannten Dialkyl(cyclopentadienyl)aluminium-Verbindungen [13,14] fluktuierendes Verhalten. Diese Moleküldynamik führt im ¹H-NMR-Spektrum zu zwei Paaren jeweils äquivalenter Methylgruppen bzw. Protonen am



Schema 1.

Cp-Ring. Im Gegensatz dazu beobachtet man im Kristall unsymmetrische, "eingefrorene" Strukturen (siehe Schema 1).

Mit der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß intramolekular basenstabilisierte Cyclopentadienyl-Verbindungen von Gruppe-13-Elementen prinzipiell auf drei verschiedenen Routen zugänglich sind. Die hier beschriebenen Verbindungen zeichnen sich durch monomere Strukturen sowie eine gute Löslich-

TABELLE 1. ¹H-NMR-Daten von **3–8** und **10–15** (CDCl₃; Bruker AM 300, 300.1 MHz, ext. TMS)

Verbindung	δ (C ₅ (CH ₃) ₄) bzw. δ (C ₅ H ₄) [ppm]	δ (NCH ₃); δ (CH ₂ CH ₂ NMe ₂) [ppm]	δ (El-R) [ppm]
3	1.82, 1.90 (2 s, 2 × 6 H)	2.38 (s, 6 H); 2.70 (s, 4 H)	El = Al, R = CH ₃ -1.30 (s, 6H)
4	1.91, 1.97 (2 s, 2 × 6 H)	2.59 (s, 6 H); 2.79 (s, 4 H)	
5	1.86, 1.94 (2 s, 2 × 6 H)	2.66 (s, 6 H); 2.76–2.84 (m, 4 H)	
6	1.81, 1.90 (2 s, 2 × 6 H)	2.74 (s, 6 H); 2.73–2.77 (m, 2H), 2.88 (t, 2 H, J = 5.9 Hz)	
7	1.68, 1.91 (2 s, 2 × 6 H)	2.65 (s, 6 H); 2.69, 2.75 (2 m, 2 × 2 H)	
8	1.82, 1.96 (2 s, 2 × 6 H)	2.59 (s, 6 H); 2.68–2.77 (m, 4 H)	
10	5.46–5.48 (m, 2 H), 6.53–6.55 (m, 2 H)	2.57 (s, 6 H); 2.79–2.83 (m, 2 H), 2.89–2.94 (m, 2 H)	El = Al, R = H 3.00–4.30 (br, s, ≈ 2 H)
11	5.39–5.41 (m, 2 H), 6.39–6.41 (m, 2 H)	2.52 (s, 6 H); 2.74–2.78 (m, 2 H), 2.86–2.90 (m, 2 H)	El = Al, R = CH ₃ -1.18 (s, 6 H)
12	5.48–5.50 (m, 2 H), 6.47–6.49 (m, 2 H)	2.53 (s, 6 H); 2.76–2.80 (m, 2 H), 2.88–2.92 (m, 2 H)	El = Al, R = CH ₂ CH ₃ -0.51– -0.37 (m, 4 H), 0.90–0.99 (m, 6 H)
13	5.35–5.37 (m, 2 H), 6.62–6.64 (m, 2 H)	2.75 (s, 6 H); 2.90–2.95 (m, 4 H)	
14	5.17–5.19 (m, 2 H), 6.61–6.63 (m, 2 H)	2.73 (s, 6 H); 2.88 (s, 4 H)	
15	5.55–5.57 (m, 2 H), 6.24–6.26 (m, 2 H)	2.34 (s, 6 H); 2.62, 2.82 (2 t, 2 × 2 H, J = 6.0 Hz)	El = In, R = CH ₃ -0.62 (s, 6 H)

keit in organischen Solventien aus. Ob die Flüchtigkeit und das Fragmentierungsverhalten dieser Materialien für eine Verwendung in MOCVD-Prozessen geeignet ist, wird in laufenden Untersuchungen geklärt. Orientierende Versuche zeigen, daß sich das Alan **10** [15*] in einem 'hot-wall' MOCVD-Reaktor bei etwa 600°C unter Ausbildung einer metallisch-glänzenden Aluminiumschicht zersetzt.

Literatur und Bemerkungen

- 1 P. Jutzi, J. Dahlhaus und M.O. Kristen, *J. Organomet. Chem.*, 450 (1993) C1.
- 2 P. Jutzi, M.O. Kristen, J. Dahlhaus, B. Neumann und H.-G. Stammler, *Organometallics*, 12 (1993) 2980.
- 3 J. Dahlhaus, *Dissertation*, Universität Bielefeld, 1993.
- 4 (a) T.-F. Wang, T.-Y. Lee, J.-W. Chou und C.-W. Ong, *J. Organomet. Chem.*, 423 (1992) 31; (b) T.-F. Wang und Y.-S. Wen, *J. Organomet. Chem.*, 439 (1992) 155; (c) W.A. Herrmann, R. Anwender, F.C. Munck und W. Scherer, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 331.
- 5 P. Jutzi und J. Dahlhaus, *Synthesis*, (1993) 684.
- 6 W. Leffers, *Dissertation*, Universität Bielefeld, 1988.
- 7 Kryoskopische Molmassenbestimmungen ergeben einen Assoziationsgrad von 1; die vorgeschlagene monomere Struktur im Kristall wird durch die Röntgenstrukturanalysen bestätigt.
- 8 Vgl. hierzu die pentamethylcyclopentadienyl(Cp*)-substituierten, dimeren Aluminium-Verbindungen $[(\eta^3\text{-Cp}^*)\text{Al}(\text{Me})\text{Cl}]_2$ [8a] und $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{AlCl}_2]_2$ [6,8b]. (a) P.R. Schonberg, R.T. Paine und C.F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7726; (b) H.-J. Koch, S. Schulz, H.W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke und G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1107.
- 9 Die Struktur von **8** ist durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.
- 10 E. Wiberg, H. Graf und R. Usón, *Z. anorg. allg. Chem.*, 272 (1953) 221.
- 11 Für die Modellverbindung $(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5)\text{AlH}_2$ wurden *ab-initio* MO-Rechnungen auf der Grundlage der Struktur von Dimethyl(cyclopentadienyl)aluminium durchgeführt: O. Gropen und A. Haaland, *J. Organomet. Chem.*, 92 (1975) 157.
- 12 H.C. Clark und A.L. Pickard, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 427.
- 13 Für einen Überblick zur Moleküldynamik in Cyclopentadien-Systemen siehe: P. Jutzi, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 983 und dort zit. Lit.
- 14 (a) P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.*, 26 (1986) 217; (b) J.J. Eisch, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 555–682.
- 15 **10** besitzt einen Sublimationspunkt von 60° bei 0.01 mbar.