

Halbsandwich-Komplexe der Elemente Titan und Zirconium mit dem (Diisopropylaminoethyl)cyclopentadienyl-Ligand: Molekülstruktur von $[(C_5H_4CH_2CH_2N(H)Pr_2)ZrCl_3]^+Cl^- \cdot 2CH_3OH$

Peter Jutzl^{*}, Thomas Redeker, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld, Germany

Eingegangen 26 September 1996

Abstract

The synthesis of titanium and zirconium complexes with the donor functionalized 2-(*N,N*-diisopropylaminoethyl)cyclopentadienyl (Cp^N) ligand is described. The reaction of $TiCl_4$ with $(C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2)Li$ leads to the formation of the highly moisture-sensitive half-sandwich complex $(C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2)TiCl_3$ (1), which easily forms a coordination polymer. Complex 1 reacts with one equivalent of HCl under protonation of the amino group to give the monomeric hydrochloride $[(C_5H_4CH_2CH_2N(H)Pr_2)TiCl_3]^+Cl^-$ (2), which shows excellent solubility in polar solvents. The compound $(C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2)Ti(NMe_2)_3$ (3) is prepared by the reaction of $Ti(NMe_2)_4$ with one equivalent of $C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2$ (Cp^NH). Reaction of 3 with three equivalents of isopropanol affords the isopropoxy derivative $(C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2)Ti(O^iPr)_3$ (4) in quantitative yield. The reaction of $(C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2)Li$ with Me_3SiCl leads to the formation of the Cp^N -transfer reagent $(C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2)SiMe_3$ (5). The polymeric zirconium compound $[(C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2)ZrCl_3]_n$ (6) is synthesized by the reaction of 5 with $ZrCl_4$. 6 reacts with one equivalent of HCl under protonation of the amino group to give the monomeric air- and moisture-stable hydrochloride $[(C_5H_4CH_2CH_2N(H)Pr_2)ZrCl_3]^+Cl^- \cdot 2CH_3OH$ (7). The structure of 7 has been determined by single-crystal X-ray diffractometry. The reaction of 7 with water leads under exchange of the donor ligands to the formation of the air- and water-stable hydrochloride $[(C_5H_4CH_2CH_2N(H)Pr_2)ZrCl_3]^+Cl^- \cdot 2H_2O$ (8). The compound $(C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2)Zr(NMe_2)_3$ (9) is prepared by the reaction of $Zr(NMe_2)_4$ with one equivalent of $C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2$ in nearly quantitative yield.

Zusammenfassung

Die Synthese von Titan- und Zirconium-Komplexen mit dem 2-(*N,N*-Diisopropylaminoethyl)cyclopentadienyl (Cp^N)-Liganden wird beschrieben. Bei der Umsetzung von $TiCl_4$ mit $(C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2)Li$ entsteht der extrem feuchtigkeitsempfindliche Titan-Halbsandwich-Komplex $(C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2)TiCl_3$ (1), der leicht ein Koordinationspolymer bildet. Durch Reaktion von 1 mit einem Äquivalent HCl erhält man das an der Amino-Funktion protonierte, in polaren Solventien sehr gut lösliche monomere Hydrochlorid $[(C_5H_4CH_2CH_2N(H)Pr_2)TiCl_3]^+Cl^-$ (2). Der Komplex $(C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2)Ti(NMe_2)_3$ (3) konnte durch Reaktion von $Ti(NMe_2)_4$ mit einem Äquivalent $C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2$ (Cp^NH) dargestellt werden. Durch Umsetzung von 3 mit drei Äquivalenten Isopropanol entsteht in quantitativer Ausbeute das Isopropoxy-Derivat $(C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2)Ti(O^iPr)_3$ (4). Durch Umsetzung von $(C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2)Li$ mit Me_3SiCl erhält man den Cp^N -Überträger $(C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2)SiMe_3$ (5). Die polymere Zirconiumverbindung $[(C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2)ZrCl_3]_n$ (6) kann durch Umsetzung von 5 mit $ZrCl_4$ dargestellt werden. Durch Reaktion von 6 mit einem Äquivalent HCl erhält man das monomere, luftstabile Hydrochlorid $[(C_5H_4CH_2CH_2N(H)Pr_2)ZrCl_3]^+Cl^- \cdot 2CH_3OH$ (7). Die Molekülstruktur von 7 konnte durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die Umsetzung von 7 mit H_2O liefert unter Austausch der Donor-Liganden das luft- und wasserstabile Hydrochlorid $[(C_5H_4CH_2CH_2N(H)Pr_2)ZrCl_3]^+Cl^- \cdot 2H_2O$ (8). Die Verbindung $(C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2)Zr(NMe_2)_3$ (9) konnte durch Reaktion von $Zr(NMe_2)_4$ mit einem Äquivalent $C_5H_4CH_2CH_2N^+Pr_2$ in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Keywords: Titanium; Zirconium; Half-sandwich; (Diisopropylaminoethyl)cyclopentadienyl ligand

^{*} Corresponding author.

1. Einleitung

Komplexe mit Cyclopentadienyl-Liganden, die in der Seitenkette eine zusätzliche Donor-Funktionalität tragen, werden in der Chemie von s-, p-, d-, und f-Block-Elementen zur Zeit intensiv bearbeitet [1–18]. Cyclopentadienyl-Systeme mit einer N-funktionalisierten Seitenkette finden dabei spezielle Berücksichtigung [1–16]. Die zusätzliche Donor-Funktion kann zu interessanten Effekten in Bezug auf Struktur und Reaktivität führen. So sollte eine intramolekulare Koordination an das Metallzentrum eine bestehende Elektronenmangel-Situation stabilisieren können. Des weiteren kann man elektronische Effekte erwarten, die sich durch die nicht-koordinierende $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{Pr}_2$ -Gruppe bzw. durch den $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{Pr}_2\text{R}^-$ -Rest auf das ML_n -Fragment auswirken. Ein anderer wichtiger Aspekt ist in der Möglichkeit zu sehen, entsprechende Komplexe über die vorhandene Amino-Funktion an Oberflächen zu fixieren. Schließlich sollte sich durch eine Quarternisierung der N-Funktion die Löslichkeit in polaren Solventien wesentlich erhöhen.

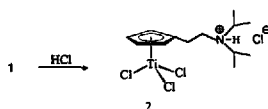
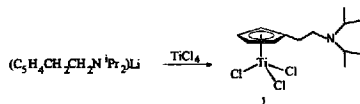
Wir haben kürzlich über Bent-Sandwich-Komplexe [1,2] des [2-(N,N-Diisopropylamino)ethyl]cyclopentadienyl (Cp^{N} -Liganden mit den Metallen Titan und Zirkonium berichtet. Im vorliegenden Beitrag werden Halbsandwich Komplexe der Elemente Titan und Zirkonium mit dem Cp^{N} -Liganden vorgestellt.

2. Ergebnisse und Diskussion

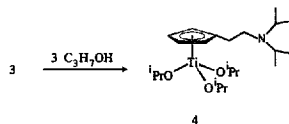
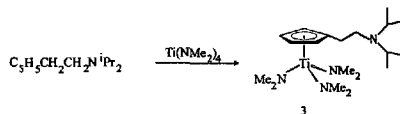
2.1. Titan-Komplexe

Die Umsetzung von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{Pr}_2)\text{Li}$ [1] ($\text{Cp}^{\text{N}}\text{Li}$) mit TiCl_4 in Toluol/Diethylether führt unter Salzeleminierung in guten Ausbeuten zum Halbsandwich Komplex $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{Pr}_2)\text{TiCl}_3$ (1), welcher in Form eines tiefroten Öls anfällt (Schema 1).

Nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches läßt sich



Schema 1.



Schema 2.

1 nicht wieder in Lösung bringen. Dieses Phänomen wurde auch schon bei der analogen Sandwich-Verbindung $\text{Cp}^{\text{N}}\text{TiCl}_2$ [1] beobachtet und ist durch Bildung von Koordinationspolymeren mit intermolekularer Koordination der Amino-Funktion zu erklären. Dies unterscheidet 1 von dem Halbsandwich-Komplex $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{TiCl}_3$ [9], in dem die weniger sperrige Dimethylamino-Funktion intramolekular koordiniert. In polaren Lösungsmitteln wie Chloroform und Dichlormethan ist 1 gut löslich, dabei erfolgt aber teilweise Zersetzung zu nicht näher charakterisierbaren Spezies. Die im Vergleich zur Stammverbindung CpTiCl_3 extreme Feuchtigkeitsempfindlichkeit von 1 kann durch die zusätzliche Amino-Funktion erklärt werden, die den Hydrolyseprozess durch Abfangen des entstehenden HCl beschleunigt [1].

Die Charakterisierung von 1 erfolgt durch Derivatisierung. Durch Reaktion mit methanolischer HCl wird die Polymerstruktur unter Protonierung der Amino-Gruppe aufgebrochen. Dabei entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute das monomere Hydrochlorid $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Pr}_2)\text{TiCl}_3]^+\text{Cl}^-$ (2). Die luftstabile Verbindung 2 ist in wenig polaren Lösungsmitteln wie Pentan und Diethylether unlöslich, in polaren Solventien wie Methanol und Acetonitril dagegen sehr gut löslich. Für die Protonen am Cyclopentadienyl-Ring findet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Multiplets bei $\delta = 6.63$ ppm und $\delta = 6.69$ ppm. Die Methylene- und Isopropyl-Protonen der Seitenkette zeigen gegenüber dem freien Liganden $\text{Cp}^{\text{N}}\text{H}$ [1] einen deutlichen Tieffeld-Shift, der für eine Protonierung der Amino-Funktion typisch ist [1,2].

Die Reaktion von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ mit einem Äquivalent $\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{Pr}_2$ ($\text{Cp}^{\text{N}}\text{H}$) in siedendem Toluol führt unter Eliminierung von Dimethylamin zum Halbsandwich Komplex $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{Pr}_2)\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ (3). Im Gegensatz zu der analogen Stammverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ [19] gelingt die Synthese von 3 in hohen Ausbeuten. Nach Entfernen des Lösungsmittels ist keine weitere Aufreinigung nötig (Schema 2).

Tabelle 1

Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ [20], $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^1\text{Pr}_2)\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ (3) und $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^1\text{Pr}_2)\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3$ (9) (δ -Werte in ppm)

	^1H -NMR		^{13}C -NMR	
	Cp-H	N-(CH ₃) ₂	Cp-C	N-(CH ₃) ₂
$\text{CpTi}(\text{NMe}_2)_3$ ^a	6.11	3.16	110.6	50.4
3 ^a	5.88, 5.90	3.13	109.6, 110.9	49.8
9 ^a	6.00	2.97	109.8, 110.4	45.0

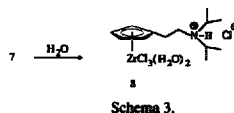
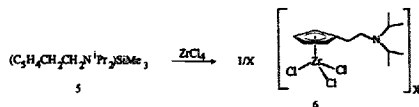
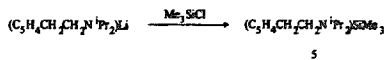
^a Gemessen in C_6D_6 .

Die extrem feuchtigkeitsempfindliche, in unpolaren wie auch aprotischen polaren Lösungsmitteln wie Toluol und THF sehr gut lösliche Verbindung 3 fällt in Form eines braunroten Öls an. Die Charakterisierung von 3 erfolgt durch NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie Massenspektrometrie. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 3 sind mit denen von $\text{CpTi}(\text{NMe}_2)_3$ [20] vergleichbar (Tabelle 1). Da die ^1H -NMR-Daten für die Protonen der Diisopropylaminoethyl-Seitenkette denen im freien Cyclopentadienyl an entsprechen, wird keine intramolekulare Koordination der N^1Pr_2 -Funktion an das Metallzentrum angenommen.

Die Umsetzung von 3 mit drei Äquivalenten Isopropanol führt unter Eliminierung von drei Äquivalenten Dimethylamin quantitativ zum Isopropoxy-Derivat $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^1\text{Pr}_2)\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (4), welches in Form eines feuchtigkeitsempfindlichen braun-gelben Öls anfällt. Komplex 4 ist sowohl in unpolaren als auch aprotischen Lösungsmitteln gleichermaßen gut löslich. Verbindung 4 ist durch NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert. Die für den Cyclopentadienylring und die Isopropoxy-Gruppen gefundenen ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen sind mit denen von $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ [21] vergleichbar (Tabelle 2). Die gemessenen NMR-Daten für die Diisopropylaminoethyl-Funktion deuten auf eine Struktur hin, in der keine intramolekulare Koordination der Diisopropylaminoethyl-Funktion erfolgt.

2.2. 2-(*N,N*-Diisopropylamino)ethylcyclopentadienyl-trimethylsilan ($\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$)

Um ein möglichst breit gefächertes Spektrum an unterschiedlich reaktiven Cp^{N} -Überträgern zur Verfügung zu haben, ist neben den metallierten Spezies $\text{Cp}^{\text{N}}\text{M}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) das Trimethylsilyl-Derivat von Inte-



resse, da es eine schonende Übertragung des Cp^{N} -Liganden ermöglichen sollte [4,7,9]. Die Darstellung des [2-(*N,N*-Diisopropylamino)ethyl]cyclopentadienyl-trimethylsilans $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^1\text{Pr}_2)\text{SiMe}_3$ (5) gelingt durch Reaktion von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^1\text{Pr}_2)\text{Li}$ mit Me_3SiCl .

Nach fraktionierter Destillation wird 5 in guten Ausbeuten in Form einer farblosen, kurzzeitig luftstabilen und auch thermostabilen Flüssigkeit erhalten. Im ^1H - und ^{13}C -NMR sind aufgrund von sigmatropen Umlagerungen drei verschiedene Isomere zu beobachten, von denen das Isomer mit der Silylgruppe in Allyl-Stellung das Hauptisomer darstellt.

2.3. Zirconium-Komplexe

Die Umsetzung von 5 mit ZrCl_4 in Toluol führt in sehr guten Ausbeuten zum Halbsandwich-Komplex $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^1\text{Pr}_2)\text{ZrCl}_2]_x$ (6) (Schema 3), welcher in Form eines beigen, kurze Zeit luftstabilen Feststoffes

Tabelle 2

Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^1\text{Pr}_2)\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (4) und $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ [21] (C_6D_6 , δ -Werte in ppm)

	^1H -NMR		^{13}C -NMR		
	$\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	Cp-C
$\text{Cp}^{\text{N}}\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (4)	1.20 ^a	4.58 ^b	26.30	77.20	111.1, 112.6, 130.9
$\text{CpTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ [21]	1.51 ^a	4.53 ^b	27.46	78.84	113.60

^a Duplett ($^3J = 6.1 \text{ Hz}$).

^b Multiplett.

Tabelle 3

Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Pr}_2)\text{TiCl}_2]^+\text{Cl}^-$ (2) und $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Pr}_2)\text{-ZrCl}_2]^+\text{Cl}^- \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (7) [In Deutero-Methanol ist der Austauschprozess der Methanol-Liganden so schnell, daß kein Resonanzsignal beobachtet wird; Aufgrund der hohen Acidität des Lösungsmittels findet ein so schneller Wasserstoff-Deuterium-Austausch statt, daß das erwartete Signal der NH-Gruppe nicht beobachtet wird] (CD_3OH , δ -Werte in ppm)

$^1\text{H-NMR}$					
Cp-H	Cp-CH ₂	CH ₂ -N	CH-(CH ₃) ₂	CH-(CH ₃) ₂	
2	6.63, 6.69 ^a	3.21 ^a	3.44 ^a	3.77 ^a	1.39, 1.40 ^b
7	6.36, 6.46 ^a	3.26 ^a	3.46 ^a	3.76 ^a	1.38, 1.40 ^c

^a Multiplett.

^b Zwei Duplets ($^3J = 6.8\text{ Hz}$).

^c Zwei Duplets ($^3J = 6.8/7.8\text{ Hz}$).

anfällt. 6 zeichnet sich durch seine völlige Unlöslichkeit in polaren wie unpolaren Solventien aus. Deshalb ist eine NMR-spektroskopische Charakterisierung in Lösung nicht möglich. Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte bislang nicht erhalten werden, da 6 mit Spuren von ZrCl_4 verunreinigt ist. Die Charakterisierung erfolgt durch Massenspektrometrie und durch Derivatisierung mit HCl (siehe unten). Die extreme Unlöslichkeit und die Reaktionsträgheit von 6 sind ein Indiz für das Vorliegen eines Koordinationspolymers. Die über Chlorbrücken aufgebaute polymere Stammverbindung CpZrCl_3 [22] kann in das monomere THF-Addukt $\text{CpZrCl}_3 \cdot 2\text{THF}$ [23] überführt werden. Die analoge Spaltung von 6 in das monomere THF-Addukt

gelingt nicht. Diese extreme Reaktionsträgheit wird durch eine zusätzliche intermolekulare Koordination der Diisopropylaminoethyl-Funktion erklärt.

Die polymere Verbindung 6 reagiert mit einem Äquivalent HCl in methanolischer Lösung unter Protonierung der Aminogruppe zum monomeren, Methanol-stabilisierten Hydrochlorid $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N}(\text{H})\text{Pr}_2)\text{ZrCl}_2]^+\text{Cl}^- \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (7) (Schema 3), welches in Form eines farblosen, luftstabilen Feststoffes anfällt. Verbindung 7 ist in wenig polaren Lösungsmitteln wie Pentan und Diethylether unlöslich, in polaren Solventien wie Methanol und Wasser dagegen sehr gut löslich. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten für den Diisopropylaminoethylcyclopentadienyl-Liganden in 7 sind mit denen im Hydrochlorid 2 vergleichbar (Tabelle 3).

Die zwei Moleküle Methanol sind nur mäßig fest an das Zirconium-Zentrum gebunden. Das in Acetonitril- d_3 aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 7 zeigt für die CH_3 -Gruppen der koordinierenden Methanol-Moleküle ein Singulett bei $\delta = 3.29\text{ ppm}$. In Methanol- d_4 erfolgt der Austausch dieser Moleküle so schnell, daß kein Resonanzsignal zu beobachten ist. In D_2O beobachtet man ausschließlich ein Singulett bei $\delta = 3.09\text{ ppm}$ für nicht-koordinierendes Methanol, was für einen Ligandenaustausch ($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) spricht. Das entsprechende Wasser-Addukt 8 kann isoliert werden (siehe unten).

Kristallisation von 7 aus Acetonitril/Methanol liefert farblose Kristalle. Die durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigt die monomere Struktur von 7 (siehe Abb. 1).

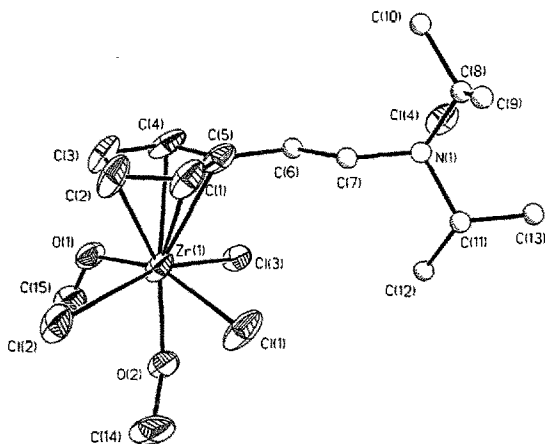


Abb. 1. Molekülstruktur von 7 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel: Zr-Cp⁰(centroid) 2.226 Å, Zr-Cl(1) 2.477 Å, Zr-Cl(2) 2.495 Å, Zr-Cl(3) 2.499 Å, Zr-O(1) 2.221 Å, Zr-O(2) 2.271 Å, Cp⁰(centroid)-Zr-Cl(1) 102.9°, Cp⁰(centroid)-Zr-Cl(2) 103.9°, Cp⁰(centroid)-Zr-Cl(3) 102.3°, Cp⁰(centroid)-Zr-O(1) 101.0°, Cp⁰(centroid)-Zr-O(2) 176.4° (trans-Ligand).

Der Komplex **7** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Das Zirconiumatom ist verzerrt tetragonal bipyramidal von sechs Liganden umgeben. Bei dieser Betrachtung besetzt der π^5 -gebundene Cp^N -Ligand eine Koordinationsstelle und nimmt die obere Spitze der Bipyramide ein. Drei Ecken der Grundfläche sind mit Chlorliganden besetzt. Die zwei Methanol-Moleküle belegen die vierte Ecke der Grundfläche (*cis*-Position zum Cp^N -Liganden) und die untere Spitze der Bipyramide (*trans*-Position zum Cp^N -Liganden). Das Zirconiumatom liegt 0.53 \AA oberhalb der durch die drei Chlor- und den Methanol-Liganden aufgespannten Ebene. Die Zirconium–Chlor-Bindung *trans* zum koordinierenden Methanol-Molekül ist geringfügig kürzer ($Zr-Cl(1) 2.477(2) \text{ \AA}$) als die benachbarten *cis* $Zr-Cl$ Bindungen ($Zr-Cl(2) 2.499(2) \text{ \AA}$, $Zr-Cl(3) 2.495(2) \text{ \AA}$). Die Zirconium–Sauerstoff-Bindung zum Methanol-Liganden in *cis*-Orientierung zum Cp^N -Liganden ist deutlich kürzer ($Zr-O(1) 2.221(4) \text{ \AA}$) als die *trans* $Zr-O$ Bindung ($Zr-O(2) 2.271(4) \text{ \AA}$). Vergleichbare Unterschiede in den Bindungslängen werden auch bei den Addukten $CpZrCl_3 \cdot DME$ [24], $CpZrCl_3 \cdot DMF$ [22,23] und $CpZrCl_3 \cdot 2THF$ [22,23] beobachtet (*trans*-Effekt). Das Methylen-Kohlenstoffatom (C(6)) der diisopropylaminoethyl-funktionalisierten Seitenkette in **7** liegt um 4.2° abgewinkelt aus der Ebene des Cyclopentadienylrings vor. Die Reaktion von **7** mit überschüssigem H_2O führt unter Austausch der zwei Methanol-Liganden quantitativ zum Hydrochlorid $[(C_5H_4CH_2CH_2-N(H)Pr_2)ZrCl_3]^+ Cl^- \cdot 2H_2O$ (**8**) (Schema 3). Komplex **8** fällt in Form eines farblosen, luft- und wasserstabilen amorphen Feststoffes an, der in polaren Lösungsmitteln wie Wasser und Acetonitril sehr gut, in wenig polaren Solventien wie Ether vollständig unlöslich ist. Die Charakterisierung von **8** erfolgt auf der Basis von NMR-Daten und der Elementaranalyse. Die NMR-Daten von **8** stimmen mit denen von **7** überein (Gemessen in CD_3CN , siehe Sektion 4); ausgenommen der Signale für die unterschiedlichen Donor-Liganden Methanol bzw. Wasser.

Die Umsetzung von $Zr(NMe_2)_4$ mit einem Äquivalent $C_5H_4CH_2CH_2N^iPr_2$ ($Cp^N H$) in siedendem Toluol führt unter Eliminierung von Dimethylamin zum Halbsandwich-Komplex $(C_5H_4CH_2CH_2N^iPr_2)Zr(NMe_2)_3$ (**9**) (Schema 4).

Die extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche, in unpolaren wie auch aprotischen polaren Lösungsmitteln wie Toluol und THF sehr gut lösliche Verbindung **9**

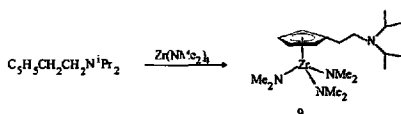
fällt in ausgezeichneter Ausbeute in Form eines hellgelben Öls an. Im Unterschied zur Stammverbindung $C_5H_5Zr(NMe_2)_3$ [19,20] ist nach Entfernen des Lösungsmittels keine weitere destillative Aufreinigung nötig. Die 1H -NMR-Daten von **9** sind mit denen des analogen Titan-Komplexes **3** vergleichbar (Tabelle 1). Aus den beobachteten Verschiebungen erscheint eine intramolekulare Koordination der Diisopropylaminoethyl-Funktion eher unwahrscheinlich.

3. Zusammenfassung

Die Synthese der neuen Titan- und Zirconium-Verbindungen **1–9** mit dem 2-(*N,N*-Diisopropylamino)ethyl-cyclopentadienyl (Cp^N)-Liganden wird beschrieben. Die Charakterisierung und Strukturklärung erfolgt durch NMR-Spektroskopie. Die Molekülstruktur des Zirconium-Halbsandwich-Komplexes **7** konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.

In den beschriebenen Verbindungen **1–9** wird keine intramolekulare Koordination der N-Funktion beobachtet. Das unterschiedliche Koordinationsverhalten der beiden aminofunktionalisierten Cyclopentadienylliganden Cp^N ($C_5H_4CH_2CH_2N^iPr_2$) und Cp^* ($C_5H_4-CH_2CH_2NMe_2$) in Halbsandwich-Komplexen der Elemente Titan und Zirconium kann auf die unterschiedlich starke sterische Abschirmung des N-Atoms der Amino-Funktion zurückgeführt werden. In den Komplexen Cp^*TiCl_3 [9] und $Cp^*ZrCl_3 \cdot THF$ [7] kommt es zu einer durch den Chelat-Effekt begünstigten intramolekularen Koordination des N-Atoms und zur Ausbildung monomerer Spezies. In den Verbindungen $Cp^N TiCl_3$ (**1**) und $Cp^N ZrCl_3$ (**6**) dagegen wird die Wechselwirkung der sterisch anspruchsvolleren Diisopropylamino-Funktion mit dem Metallzentrum so geschwächt, daß der Chelat-Effekt nicht mehr ausreicht, um durch intramolekulare Koordination eine monomere Spezies zu stabilisieren. Es erfolgt deshalb eine intermolekulare Koordination unter Ausbildung eines Koordinationspolymeren.

Die Protonierung der Amino-Funktion in den Verbindungen **2**, **7** und **8** führt zu einer herabgesetzten Reaktivität gegenüber Luftfeuchtigkeit und gegenüber protischen Lösungsmitteln. Dieses Phänomen kann durch eine 'intramolekulare Puffer-Funktion' der protonierten Amino-Gruppe erklärt werden [1,2]. Der nukleophile Angriff des Hydroxid-Anions ist vermutlich der erste Schritt im Zersetzungsprozess der Trichloride **1** und **6**. Als weiteres Merkmal zeigen alle protonierten Verbindungen eine wesentlich erhöhte Löslichkeit in polaren Solventien. Dieser Befund ist im Hinblick auf eine Organometallicchemie im wässrigem Milieu [25] von Bedeutung. Erste Versuche, die dargestellten Komplexe in der Polymerisation von Ethylen einzusetzen, waren



Schema 4.

erfolgreich. In zukünftigen Arbeiten soll der Einfluß der Amino-Funktion auf die Katalyse näher untersucht werden.

4. Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit sowie unter trockenem Argon durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren nach üblichen Methoden getrocknet. Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: $[\text{C}_5\text{H}_5\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{Pr}_2 = \text{Cp}^+\text{H}]$ [1], $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ [26] – Kernresonanzspektren (Bruker Avance DRX 500, Bruker AM 300): $^1\text{H-NMR}$ (500.1 und 300.1 MHz) ext. TMS. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 und 75.5 MHz) ext. TMS. Massenspektren: VG Autospec (70 eV EI, 200 μA Emission); es sind nur charakteristische Fragment-Ionen angegeben. CHN-Analysen: Analytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld. Schmelzpunkt: Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparat; in abgeschmolzenen Kapillaren (nicht korrigiert).

4.1. $[2-(N,N\text{-Diisopropylamino)ethyl}]cyclopentadienyl\text{-titantrichlorid}$ (1)

Zu einer Lösung von 637 mg (3.36 mmol) TiCl_4 in 40 ml Toluol tropft man bei -30°C eine Lösung von 3.36 mmol Cp^+Li in 30 ml Ether (dargestellt aus 650 mg (3.36 mmol) Cp^+H und 2.24 ml (3.36 mmol) einer 1.6 molaren $n\text{-BuLi}$ -Lösung in Diethylether). Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 20 h. Nach Filtration und Entfernen der Solventien im Hochvakuum wird der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wird 1 in Form eines tiefroten Öls erhalten. Ausb.: 750 mg (2.16 mmol = 64%). $^1\text{H-NMR}$ [Die Daten der nicht charakterisierten Spezies, die durch Reaktion mit dem Lösungsmittel entstehen, sind nicht aufgeführt] (CDCl_3): δ = 0.91 (d, 3J = 6.6 Hz, 12H, $\text{CH}-\text{CH}_2$), 2.69 (t, 3J = 7.4 Hz, 2H, $\text{Cp}-\text{CH}_2$), 2.88 (t, 3J = 6.8 Hz, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 2.99 (m, 2H, $\text{C}-\text{H}-\text{CH}_3$), 6.86, 6.89 (m, 4H, CpH). MS (CI) m/z (%): 310 (5) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 275 (5) [$\text{M}^+ - 2\text{Cl}$], 114 (75) [$(\text{C}_5\text{H}_7)_2\text{NCH}_2^+$]. Elementaranalyse: Aufgrund der extremen Empfindlichkeit von 1 konnte bislang keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

4.2. $[2-(N,N\text{-Diisopropylamino)ethyl}]cyclopentadienyl\text{-titantrichlorid-hydrochlorid}$ (2)

Man nimmt 500 mg (1.44 mmol) 1 in 15 ml HCl-gesättigter Methanol-Lösung auf und rührt 30 min. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und waschen

mit 2×20 ml Pentan erhält man 2 als einen orangebraunen Feststoff. Ausb.: 510 mg (1.34 mmol = 93%). Schmp.: 130°C (Zers.) $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) [Aufgrund der hohen Acidität des Lösungsmittels findet ein so schneller Wasserstoff-Deuterium-Austausch statt, daß das erwartete Signal der NH-Gruppe nicht beobachtet wird]: δ = 1.39, 1.40 (2d(t), 3J = 6.8 Hz, 12H, $\text{CH}-\text{CH}_2$), 3.21 (m, 2H, $\text{Cp}-\text{CH}_2$), 3.44 (m, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 3.77 (m, 2H, $\text{C}-\text{H}-\text{CH}_3$), 6.63, 6.69 (m, 4H, CpH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): δ = 17.2, 18.7 ($\text{CH}-\text{CH}_3$), 29.2 ($\text{Cp}-\text{CH}_2$), 47.5 (CH_2-N), 56.6 ($\text{CH}-\text{CH}_3$), 120.4, 121.2 (Ring- $\text{CH}=\text{}$), 133.7 (Ring= $\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$). Cl-Analyse (nach Schöniger): Gef.: 35.1; ber.: 37.0. Elementaranalyse: Gef.: C, 42.56; H, 6.94; N, 3.64. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{Cl}_4\text{NTi}$ (383.02) ber.: C, 40.76; H, 6.05; N, 3.65%.

4.3. $[2-(N,N\text{-Diisopropylamino)ethyl}]cyclopentadienyl\text{-tris(dimethylamido)-titan}$ (3)

Zu einer Lösung von 1.12 g (5.00 mmol) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ in 15 ml Toluol gibt man 0.95 g (4.91 mmol) Cp^+H und erhitzt 5 h unter Rückfluß, wobei entstehendes Dimethylamin während der Reaktion durch wiederholtes, kurzzeitiges Anlegen eines Vakuums entfernt wird. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum bei 0.05 Torr/ 100°C entfernt. Man erhält 3 als braun-rotes Öl. Ausb.: 1.76 g (4.73 mmol = 95%). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.99 (d, 3J = 6.6 Hz, 12H, $\text{CH}-\text{CH}_2$), 2.69 (m, 4H, $\text{Cp}-\text{CH}_2$, $\text{N}-\text{CH}_2$), 2.97 (m, 2H, $\text{C}-\text{H}-\text{CH}_3$), 3.13 (s, 18H, $\text{Ti}-\text{NCH}_3$), 5.88 (m, 2H, CpH), 5.90 (m, 2H, CpH). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 21.2 ($\text{CH}-\text{CH}_3$), 32.5 ($\text{Cp}-\text{CH}_2$), 47.4 (CH_2-N), 49.0 ($\text{CH}-\text{CH}_3$), 49.8 ($\text{Ti}-\text{NCH}_3$), 109.6, 110.9 (Ring- $\text{CH}=\text{}$), 126.4 (Ring= $\text{C}-\text{CH}_2$). MS (CI) m/z (%): 371 (73) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 327 (81) [$\text{M}^+ - \text{HNMe}_2$], 282 (15) [$\text{M}^+ - 2\text{HNMe}_2$], 239 (5) [$\text{M}^+ - 2\text{NMe}_2 - \text{HNMe}_2$], 192 (16) [$\text{Cp}^+\text{H}^+ - \text{H}$], 114 (100) [$(\text{C}_5\text{H}_7)_2\text{NCH}_2^+$], 46 (88) [H_2NMe_2^+], 44 (55) [NMe_2^+]. Elementaranalyse: Gef.: C, 60.99; H, 10.91; N, 14.53. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Ti}$ (372.43) ber.: C, 61.27; H, 10.82; N, 15.04%.

4.4. $[2-(N,N\text{-Diisopropylamino)ethyl}]cyclopentadienyl\text{-tris(triisopropoxy)-titan}$ (4)

Zu einer Lösung von 1.07 g (2.87 mmol) 3 in 20 ml Toluol tropft man bei -20°C 511 mg (8.50 mmol) Isopropanol. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird 2 h auf 80°C erwärmt, wobei entstehendes Dimethylamin durch kurzzeitiges Anlegen eines Vakuums entfernt wird. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum bei 0.05 Torr/ 80°C entfernt. Verbindung 4 wird als braun-gelbes, luftempfindliches Öl erhalten. Ausb.: 1.20 g (2.87 mmol, quantitativ). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.00 (d, 3J = 6.5 Hz, 12H, $\text{NCH}-\text{CH}_3$), 1.20 (d, 3J = 6.1 Hz, 12H, $\text{OCH}-\text{CH}_3$), 1.26

((dd), $^3J = 6.0$ Hz, 6H, OCH-CH₃), 2.77 (m, 2H, Cp-CH₂), 2.84 (m, 2H, N-CH₂), 3.00 (m, 2H, NCH-CH₃), 4.58 (m, 2H, OCH-CH₃), 6.06–6.23 (m, 4H, CpH). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 21.1 (CH-CH₃), 26.3 (OCH-CH₃), 32.4 (Cp-CH₂), 46.1 (CH₂-N), 48.6 (NCH-CH₃), 77.2 (OCH-CH₃), 111.1, 112.6 (Ring-CH=), 130.9 (Ring=C-CH₂). MS (CI) *m/z* (%): 418 (43) [M⁺+H], 358 (52) [M⁺-OC₂H₅], 192 (5) [Cp⁺H⁺-H], 114 (100) [(C₃H₇)₂NCH₂⁺], 59 (4) [OC₂H₅⁺]. Elementaranalyse: Gef.: C, 61.98; H, 10.18; N, 3.41. C₂₂H₄₃NO₃Ti (417.47) ber.: C, 63.29; H, 10.38; N, 3.35%.

4.5. [2-(*N,N*-Diisopropylamino)ethyl]cyclopentadienyltrimethylsilan (5)

Zu einer Lösung von 10.3 g (53.3 mmol) Cp⁺Li in 120 ml THF (dargestellt durch Reaktion von [2-(*N,N*-Diisopropylamino)ethyl]cyclopentadien mit ⁿBuLi) werden bei 0°C 6.00 g (55.2 mmol) Trimethylchlorosilan getropft. Man rührt 14 h bei Raumtemperatur und erhitzt weitere 3 h unter Rückfluß. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand mit 70 ml Pentan extrahiert und filtriert. Das Solvens wird erneut im Vakuum entfernt und das Rohprodukt fraktioniert destilliert, wobei man 5 eine farblose Flüssigkeit erhält. Ausb.: 10.1 g (37.9 mmol = 71%). Sdp. = 79–82°C/0.01 Torr. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.06, 0.12, 0.13 (3s, 9H, Si-CH₃), 1.00, 1.02 (2d, $^3J = 5$ Hz, 12H, CH-CH₃), 2.47–2.57 (m, 4H, C-CH₂-N), 2.94–3.24 (m, 3H, allyl-CpH u. C-H-CH₃), 6.08–6.46 (m, 3H, vinyl-Cp-H). ¹³C-NMR (CDCl₃, Hauptisomer): δ = -2.1 (Si-CH₃), 20.7 (CH-CH₃), 32.7 (Cp-CH₂), 46.3 (CH₂-N), 48.8 (CH-CH₃), 50.9 (allyl-CpC), 127.3, 132.3, 133.6 (Ring-CH=), 143.9 (Ring=C-CH₂-CH₂). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 2.1. MS (EI) *m/z* (%): 250 (5) [M⁺-CH₃], 114 (100) [(C₃H₇)₂NCH₂⁺], 73 (21) [Si(CH₃)₃⁺], 72 (33) [(C₃H₇)₂N(CH₂)⁺]. Elementaranalyse: Gef.: C, 72.34; H, 11.69; N, 5.25. C₁₆H₃₁NSi (265.51) ber.: C, 72.38; H, 11.77; N, 5.28%.

4.6. [2-(*N,N*-Diisopropylamino)ethyl]cyclopentadienylzirconiumtrichlorid (6)

Zu einer Suspension von 1.22 g (5.24 mmol) ZrCl₄ in 30 ml Toluol tropft man bei 0°C 1.40 g (5.24 mmol) 5 gelöst in 5 ml Toluol. Die Reaktionsmischung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene Feststoff wird abgetrennt, dreimal mit 20 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 6 in Form eines beigen, in polaren wie unpolaren Solventien unlöslichen Feststoffs. Ausb.: 1.73 g (4.44 mmol = 85%). Schmp.: 135°C (Zers.). MS (LSIMS) *m/z* (%): 388 (4) [M⁺+H], 114 (46) [(C₃H₇)₂NCH₂⁺], 65 (23) [C₃H₇⁺]. Elementaranalyse: Aufgrund geringer Mengen ZrCl₄, die sich nicht vollständig abtrennen ließen, konnte bislang

keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

4.7. [2-(*N,N*-Diisopropylamino)ethyl]cyclopentadienylzirconiumtrichlorid-hydrochlorid-di-Methanol-Addukt (7)

Man löst 1.38 g (3.55 mmol) 6 in 10 ml methanolischer HCl und rührt 10 min bei Raumtemperatur. Anschließend wird das Solvens im Hochvakuum entfernt. 7 wird in Form eines luftstabilen, farblosen Feststoffes erhalten. Kristallisation aus Acetonitril liefert farblose Kristalle. Ausb.: 1.36 g (2.77 mmol = 78%). Schmp.: 130°C (Zers.). ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.35, 1.37 (2d(t), $^3J = 6.7/8.8$ Hz, 12H, CH-CH₃), 3.29 (m, 2H, Cp-CH₂), 3.29 (s, 6H, CH₂OH), 3.49 (m, 2H, N-CH₂), 3.72 (m, 2H, C-H-CH₃), 6.22 (t, 2.5 Hz, 2H, CpH), 6.57 (m, 2H, CpH), 6.91 (br. s, 1H, NH). ¹H-NMR (D₂O) [Aufgrund der hohen Acidität des Lösungsmittels findet ein so schneller Wasserstoff-Deuterium-Austausch statt, daß das erwartete Signal der NH-Gruppe nicht beobachtet wird]: δ = 1.11, 1.12 (2d(t), $^3J = 7.0$ Hz, 12H, CH-CH₃), 2.84 (m, 2H, Cp-CH₂), 3.09 (m, 2H, N-CH₂), m, 6H, nicht koordinierendes 'freies' CH₂OH), 3.53 (m, 2H, C-H-CH₃), 6.21 (t, $^3J = 2.5$ Hz, 2H, CpH), 6.29 (t, $^3J = 2.5$ Hz, 2H, CpH). ¹H-NMR (CD₃OD) [In Deutero-Methanol ist der Austauschprozess der Methanol-Liganden so schnell, daß kein Resonanzsignal beobachtet wird; Aufgrund der hohen Acidität des Lösungsmittels findet ein so schneller Wasserstoff-Deuterium-Austausch statt, daß das erwartete Signal der NH-Gruppe nicht beobachtet wird]: δ = 1.38, 1.40 (2d(t), $^3J = 6.8/7.8$ Hz, 12H, CH-CH₃), 3.26 (m, 2H, Cp-CH₂), 3.46 (m, 2H, N-CH₂), 3.76 (m, 2H, C-H-CH₃), 6.36 (m, 2H, CpH), 6.46 (m, 2H, CpH). ¹³C-NMR (D₂O): δ = 16.2, 17.7 (CH-CH₃), 26.8 (Cp-CH₂), 47.6 (CH₂-N), 48.7 ('freies' CH₂OH), 55.1 (CH-CH₃), 117.6, 118.5 (Ring-CH=), 129.7 (Ring=C-CH₂-CH₂). (CD₃OD): δ = 17.3, 18.9 (CH-CH₃), 29.5 (Cp-CH₂), CH₂-N-Signal unter Lösungsmittel-Signal, 56.6 (CH-CH₃), 119.5, 119.7 (Ring-CH=), 127.7 (Ring=C-CH₂-CH₂). Elementaranalyse: Gef.: C, 36.56; H, 6.16; N, 3.05. C₁₅H₃₁Cl₄NO₂Zr (490.45) ber.: C, 36.73; H, 6.37; N, 2.85%.

4.8. [2-(*N,N*-Diisopropylamino)ethyl]cyclopentadienylzirconiumtrichlorid-hydrochlorid-di-Wasser-Addukt (8)

Man löst 390 mg (0.80 mmol) 7 in 10 ml Wasser und rührt 60 min bei Raumtemperatur. Anschließend wird das Solvens im Hochvakuum entfernt. Verbindung 8 wird als farbloses Feststoff erhalten. Ausb.: 360 mg (0.78 mmol = 98%). Schmp.: 100°C (Zers.). ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.36, 1.38 (2d, $^3J = 6.6$ Hz, 12H, CH-CH₃), 2.91 (br. s, 4H, H₂O), 3.30 (m, 2H, Cp-CH₂),

Tabelle 4

Daten zur Kristallstrukturanalyse von 7

Formel: $C_{15}H_{31}Cl_4NO_2Zr$; Molmasse: 490.43; Kristallgröße: $0.50 \times 0.30 \times 0.15 \text{ mm}^3$; Kristallfarbe: farblos; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: $P2_1/c$; $a = 12.035(5)$, $b = 15.807(8)$, $c = 12.465(8)$; $\beta = 117.57(4)$, $V = 2102(2) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $d_{\text{ber.}} = 1.55 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 1.039 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 1008$; Diffraktometer: Siemens F2; Meßmethode: ω -Scan; Messbereich 2θ : 4° – 55° ; Meßtemperatur: 173 K; Strahlung: Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$); Anzahl gemessener Reflexe: 5040 (+h, +k, $\pm l$); davon 4818 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0436$); Anzahl verfeinerter Parameter: 211; benutzte Programme: Siemens SHELXL PLUS und SHELXL-93; Absorptionskorrektur: semi-empirisch mittels ψ -scans; Strukturlösung mittels direkter Methode, alle Nicht-Wasserstoff-Atome anisotrop verfeinert, bis auf die Atome der Seitenkette des Cp-Liganden (N(1) und C(6)–C(13)), da die Seitenkette auf 2 Positionen im Verhältnis 1:1 fehlgeordnet vorliegt. Wasserstoff-Atome wurden an berechneten Positionen berücksichtigt mit Ausnahme der Methanol-Liganden: Hier wurden die Methylgruppen mit idealisierter Symmetrie bei freier Drehbarkeit um die C–O-Achse verfeinert, die Wasserstoffe der Hydroxylgruppen wurden isotrop verfeinert; $R_F = 0.0525$; $wR_F = 0.1063$ basierend auf 3308 Refl. mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; maximale Restelektronendichte: 0.5 e \AA^{-3} .

3.50 (m, 2H, N–CH₂), 3.72 (m, 2H, CH–CH₃), 6.22 (m, 2H, CpH), 6.56 (t, ³J = 2.6 Hz, 2H, CpH), 7.04 (br. m, 1H, NH). ¹H-NMR (D₂O) [Aufgrund der hohen Acidität des Lösungsmittels findet ein so schneller Wasserstoff-Deuterium-Austausch statt, daß das erwartete Signal der NH-Gruppe nicht beobachtet wird]: $\delta = 1.14, 1.15$ (2d(t), ³J = 7.0 Hz, 12H, CH–CH₃), 2.88 (m, 2H, Cp–CH₂), 3.11 (m, 2H, N–CH₂), 3.58 (m, 2H, CH–CH₃), 6.22 (t, ³J = 2.6 Hz, 2H, CpH), 6.31 (t,

³J = 2.6 Hz, 2H, CpH). ¹³C-NMR (D₂O): $\delta = 16.2, 17.7$ (CH–CH₃), 26.8 (Cp–CH₂), 47.6 (CH₂–N), 55.1 (CH–CH₃), 117.5, 118.5 (Ring–CH=), 129.7 (Ring = C–CH₂–CH₂). Elementaranalyse: Gef.: C, 33.63; H, 5.93; N, 3.11. C₁₃H₂₇Cl₄NO₂Zr (462.40) ber.: C, 33.76; H, 5.88; N, 3.02%.

4.9. [2-(N,N-Diisopropylamino)ethyl]cyclopentadienyl-tris(dimethylamido)-zirconium (9)

Zu einer Lösung von 1.34 g (5.01 mmol) Zr(NMe₂)₄ in 15 ml Toluol gibt man 0.97 g (5.00 mmol) Cp^NH und erhitzt 5 h unter Rückfluß, wobei entstehendes Dimethylamin während der Reaktion durch wiederholtes, kurzzeitiges Anlegen eines Vakuums entfernt wird. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum bei 0.05 Torr/100 °C entfernt. Man erhält 9 als ein hellgelbes Öl. Ausb.: 2.01 g (4.83 mmol = 96%). ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.98$ (d, ³J = 6.6 Hz, 12H, CH–CH₃), 2.65 (m, 2H, Cp–CH₂), 2.73 (m, 2H, N–CH₂), 2.96 (m, 2H, CH–CH₃), 2.97 (s, 18H, Zr–NCH₃), 6.00 (m, 4H, CpH). ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 21.2$ (CH–CH₃), 32.2 (Cp–CH₂), 45.0 (Zr–NCH₃), 47.5 (CH₂–N), 48.9 (CH–CH₃), 109.8, 110.4 (Ring–CH=). MS (CI) *m/z* (%): 371 (3) [M⁺ + H – NMe₂], 194 (8) [Cp^NH⁺ + H], 178 (6) [Cp^NH⁺ – CH₃], 114 (100) [(C₅H₅)₂NCH₂⁺], 46 (26) [HNMe₂⁺]. Elementaranalyse: Gef.: C, 53.60; H, 10.05; N, 12.57. C₁₉H₄₀N₄Zr (415.77) ber.: C, 54.88; H, 9.69; N, 13.47%.

4.10. Röntgenstrukturanalyse von 7

Tabelle 4 enthält Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse, Tabelle 5 die Atomparameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406493, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 5

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Schwingungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von 7

Atom	x	y	z	U _{eq}
Zr(1)	8161(1)	6166(1)	1616(1)	38(1)
Cp(1)	9209(1)	6046(1)	3852(1)	56(1)
Cl(2)	10088(1)	6774(1)	1647(1)	58(1)
Cl(3)	6030(1)	6327(1)	1471(1)	35(1)
Cl(4)	6095(1)	8762(1)	2312(1)	43(1)
C(1)	7241(3)	6829(3)	-154(3)	44(1)
O(2)	8059(3)	7521(3)	2170(3)	48(1)
C(1)	8860(4)	4633(4)	2016(4)	45(1)
C(2)	9163(4)	4930(4)	1128(4)	48(2)
C(3)	8039(5)	5094(4)	86(4)	46(1)
C(4)	7049(4)	4903(4)	338(4)	42(1)
C(5)	7537(4)	4615(4)	1532(4)	38(1)
N(1)	6844(6)	3557(5)	408(6)	20(2)
C(6)	6791(4)	4277(3)	2132(4)	37(1)
C(7)	7625(7)	3834(6)	3474(7)	23(2)
C(8)	6831(7)	2618(5)	4270(7)	24(2)
C(9)	8084(8)	2294(6)	5210(8)	32(2)
C(10)	6411(8)	2163(6)	3077(8)	30(2)
C(11)	7172(8)	4077(6)	5237(8)	28(1)
C(12)	6848(10)	5000(7)	4884(9)	36(2)
C(13)	6461(9)	3773(6)	5588(8)	37(2)
N(1')	6802(6)	3977(5)	4018(6)	22(2)
C(6')	6791(4)	4277(3)	2132(4)	37(1)
C(7')	7550(8)	4298(7)	3404(7)	27(2)
C(8')	7353(8)	3146(6)	4654(8)	28(2)
C(9')	7160(9)	2476(7)	3711(9)	38(2)
C(10')	6758(9)	2853(7)	5433(9)	39(2)
C(11')	6615(9)	4637(7)	4794(8)	28(2)
C(12')	5918(8)	5391(6)	4027(8)	32(2)
C(13')	7837(8)	4912(6)	5849(8)	34(2)
C(14)	9006(5)	8102(5)	2966(6)	83(3)
C(15)	7028(7)	7719(4)	-383(5)	65(2)

U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij}.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für T.R.) sowie der Degussa AG (Frankfurt), der BASF AG (Ludwigshafen) und der Witco GmbH (Bergkamen) für die freundlichen Chemikalienspenden.

Literaturverzeichnis

- [1] P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann and H.-G. Stammler, *Organometallics*, **15** (1996) 4153.
- [2] P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann and H.-G. Stammler, *Chem. Ber.*, **129** (1996) 1509.
- [3] P. Jutzi, J. Dahlhaus and M. Bangel, *J. Organomet. Chem.*, **460** (1993) C13; P. Jutzi, M.O. Kristen, J. Dahlhaus, B. Neumann and H.-G. Stammler, *Organometallics*, **12** (1993) 2980; P. Jutzi, J. Dahlhaus and M.-O. Kristen, *J. Organomet. Chem.*, **450** (1993) C1.
- [4] J. Dahlhaus, P. Jutzi and M. Bangel, *J. Organomet. Chem.*, **474** (1993) 55.
- [5] P. Jutzi and J. Dahlhaus, *J. Coord. Chem. Rev.*, **137** (1994) 179; P. Jutzi and U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.*, **500** (1995) 175 and dort zit. Literatur.
- [6] J. Jutzi and M. Bangel, *J. Organomet. Chem.*, **480** (1994) C18; P. Jutzi, M.O. Kristen, B. Neumann and H.-G. Stammler, *Organometallics*, **13** (1994) 3854; P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann and H.-G. Stammler, *J. Organomet. Chem.*, **498** (1995) 127; P. Jutzi, J. Kleimeier, T. Redeker, B. Neumann and H.-G. Stammler, *J. Organomet. Chem.*, **498** (1995) 85.
- [7] P. Jutzi and J. Kleimeier, *J. Organomet. Chem.*, **486** (1995) 287.
- [8] M.D. Fryzuk, S.S.H. Mao, M.J. Zarvortok and L.R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 5336; W.A. Herrmann, M.J.A. Morawietz, T. Priemeier and K. Mashima, *J. Organomet. Chem.*, **486** (1995) 291; M.D. Fryzuk, S.S.H. Mao, P.B. Duval and S.J. Rettig, *Polyhedron*, **14** (1995) 11; Y. Mu, W.E. Piers, L.R. MacGillivray and M.J. Zarvortok, *Polyhedron*, **14** (1995) 1; S. Barry, A. Kucht, H. Kucht and M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, **489** (1995) 195; K.-H. Thiele, Ch. Schliebburg and B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621** (1995) 1106; K.A. Butakoff, D.A. Lemenovskii, P. Mountford, L.G. Kuz'mina and A.V. Churakov, *Polyhedron*, **15** (1995) 489.
- [9] J.C. Flores, J.W.C. Chien and M.D. Rausch *Organometallics*, **13** (1994) 4140.
- [10] A. Avey, T.J.R. Weakley and D.R. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 7706.
- [11] T.-F. Wang and Y.-S. Wen, *J. Organomet. Chem.*, **439** (1992) 155.
- [12] W.A. Herrmann, R. Anwender, F.C. Munck and W. Scherer, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 331.
- [13] T.-F. Wang, T.-Y. Lee, Y.-S. Wen and L.-K. Liu, *J. Organomet. Chem.*, **403** (1991) 353; T.-F. Wang, T.-Y. Lee, J.-W. Chou and C.-W. Ong, *J. Organomet. Chem.*, **423** (1992) 31.
- [14] Y. Qian, G. Li, W. Chen, B. Li and X. Jin, *J. Organomet. Chem.*, **373** (1989) 185; J. Okuda, *Chem. Ber.*, **123** (1990) 1649; H. Adams, N.A. Bailey, M. Colley, P.A. Schofield and C. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994) 1445; K.E. du Plooy, U. Moll, S. Wocadlo, W. Massa and J. Okuda, *Organometallics*, **14** (1995) 3129; M. Enders, R. Rudolph and H. Pritzkow, *Chem. Ber.*, **129** (1996) 459; A.A.H. van der Zeijden, *J. Organomet. Chem.*, **518** (1996) 147; J. Okuda, K.E. du Plooy, W. Massa, H.-C. Kang and U. Rose, *Chem. Ber.*, **129** (1996) 275; S. Nlate, E. Herdtweck und R.A. Fischer, *Angew. Chem.*, **108** (1996) 1957.
- [15] U. Böhme and K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, **472** (1994) 39.
- [16] P.J. Shapiro, E. Bunel, W.P. Schäfer and I.E. Bercaw, *Organometallics*, **9** (1990) 867.
- [17] J.C. Leblanc, C. Moïse, A. Maisonnat, R. Poilblanc, C. Charrier and F. Mathey, *J. Organomet. Chem.*, **231** (1982) C43; D.M. Bensley, Jr. and E.A. Mintz, *J. Organomet. Chem.*, **353** (1988) 93; T.J. Clark, T.A. Nile, D. McPhail and A. McPhail, *Polyhedron*, **8** (1989) 1804; J. Szymoniak, J. Besançon, A. Dorssmond and C. Moïse, *J. Org. Chem.*, **55** (1990) 1429; M. Ogasa, D.T. Mallin, D.W. Macomber, M.D. Rausch, R.D. Rogers and A.N. Rollins, *J. Organomet. Chem.*, **405** (1991) 41; R. Fandos, A. Meetsma and J.H. Teuben, *Organometallics*, **10** (1991) 59; G. Erker and R. Aul, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 1301; D.A. Laske, R. Duchateau and J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **462** (1993) 149; R.T. Keenbach, W. Bonrath and H. Butenschön, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 1657; T. Cuenca, J.C. Flores and P.J. Rayo, *J. Organomet. Chem.*, **462** (1993) 191; H.G. Ah, J.S. Han and U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, **456** (1993) 89; J. Okuda, *Comm. Inorg. Chem.*, **16** (1994) 185; A.H. Cowley, C.S. King and A. Decken, *Organometallics*, **14** (1995) 20; J. Okuda, K.E. du Plooy and P.J. Foscano, *J. Organomet. Chem.*, **495** (1995) 195; J. Christoffers and R.G. Bergman, *Angew. Chem.*, **107** (1995) 2423; R.E.v.H. Spence and W.E. Piers, *Organometallics*, **14** (1995) 4617; J. Foerster, R. Keenbach, R. Goddard and H. Butenschön, *Chem. Ber.*, **129** (1996) 319.
- [18] C. Charrier and F. Mathey, *J. Organomet. Chem.*, **170** (1979) C41; Q. Huang and Y. Qian, *Synthesis*, (1987) 910; J. Okuda and K.H. Zimmermann, *J. Organomet. Chem.*, **344** (1988) C1; *Chem. Ber.*, **122** (1989) 1645; H. Lehmkühl, J. Näser, G. Mehler, T. Keil, F. Danowski, R. Benn, R. Mynott, G. Schroth, B. Gabor, C. Krüger and P. Betz, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 441; J. Okuda and K.H. Zimmermann, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 637; U. Siemeling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 1335; Y.N.C. Chan, G.S.W. Craig, R.R. Schrock and R.E. Cohen, *Chem. Mater.*, **4** (1992) 885; U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.*, **429** (1992) C14; M. Lin, K.A. Fallis, G.A. Anderson, N.P. Rath and M.Y. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 4687; U. Siemeling, B. Neumann and H.-G. Stammler, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 1311; U. Siemeling and G. Hüffmann, *J. Organomet. Chem.*, **475** (1994) 229; U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann and H.-G. Stammler, *Chem. Ber.*, **128** (1995) 481; U. Siemeling, *Chem. Ber.*, **128** (1995) 1135.
- [19] G. Chandra and M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 1940.
- [20] U. Dümngen and H. Bürger, *J. Organomet. Chem.*, **101** (1975) 307.
- [21] A. Kucht, H. Kucht, S. Barry, J.C.W. Chien and M.D. Rausch, *Organometallics*, **12** (1993) 3075.
- [22] L.M. Engelhardt, R.I. Papasergio, C.L. Raston and A.H. White, *Organometallics*, **3** (1984) 18.
- [23] G. Erker, C. Sarter, M. Albrecht, S. Delmiche, C. Krüger, E. Raabe, R. Schlund, R. Benn, A. Rufitska and R. Mynott, *J. Organomet. Chem.*, **382** (1990) 89.
- [24] N.J. Wells, J.C. Huffman and K.G. Caulton, *J. Organomet. Chem.*, **213** (1981) C17.
- [25] W.A. Herrmann and C.W. Kohlpaister, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 1588.
- [26] D.C. Bradley and I.M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, (1960) 3857.