

*Journal of Organometallic Chemistry*, 385 (1990) C9–C12  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20673PC

### Preliminary communication

## Heterozyklen als Liganden

### VIII \*. Die $\pi$ -Koordinaten von 2,3-Dimethylindol

Norbert Kuhn \* und Eva-Maria Lampe

*Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Lotharstr. 1, D-4100 Duisburg 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. Dezember 1989)

#### Abstract

2,3-Dimethylindole ( $\text{Me}_2\text{C}_8\text{H}_{11}$ ) coordinates via the carbocyclic six-membered ring into the cyclopentadienyliron complex  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_8\text{H}_{11}\text{Me}_2][\text{PF}_6]$ ; the coordination mode does not change after deprotonation and subsequent borane addition.

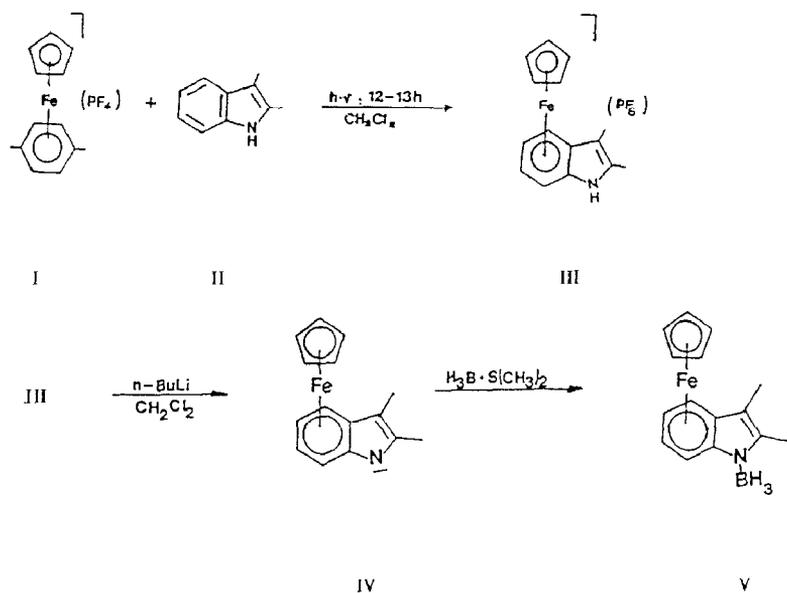
Im Gegensatz zum Benzol bildet Pyrrol nur mässig stabile Metall- $\pi$ -Komplexe; dementsprechend werden im Indol zur Koordination an Metallzentren ausschliesslich die  $\pi$ -Elektronen des carbozyklischen Sechsrings verwendet [1–4]. Die kürzlich beobachtete Stabilisierung von Sandwich-Komplexen des Eisens durch Verwendung methylierter Pyrrol-Liganden [5–7] hat uns zur Überprüfung des Koordinationsverhaltens von 2,3-Dimethylindol (II) veranlasst.

Zu unserer Überraschung erwies sich der zur koordinativen Fixierung der Methylpyrrole verwendete Sulfankomplex  $[\text{CpFe}(\text{SMe}_2)_3]\text{BF}_4$  [8] zur Synthese von Indol-Komplexen als ungeeignet [9\*]. Die Zielverbindung III lässt sich jedoch durch photochemische Umsetzung des Aren-Komplexes  $[\text{CpFe}(p\text{-Xylol})]\text{PF}_6$  (I) [10] mit 2,3-Dimethylindol (II) herstellen. Die hierbei erhaltenen Reaktionslösungen enthalten allerdings selbst bei Verwendung überschüssigen Indols und Ausdehnung der Reaktionszeit auf 15 h noch grosse Mengen des Ausgangskomplexes, die durch Umkristallisation nicht abgetrennt werden konnten.

Die  $\pi$ -Koordination carbozyklischer und heterozyklischer Liganden lässt sich durch die deutliche Zunahme der Abschirmung der beteiligten ringständigen Kohlenstoff-Atome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gut beobachten. Ein Vergleich des Spektrums von III mit dem des unkoordinierten Liganden II (Tab. 1) zeigt, dass von der Koordination sämtliche ringständigen Kohlenstoff-Atome in ihrer chemischen

\* VII. Teil vgl. Lit. 15.

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



Schema 1

Verschiebung merklich beeinflusst werden; die deutliche Verschiebung gerade der den benzoiden Kohlenstoff-Atomen C(4–7) zugehörigen Signale im Komplex III um ca. 40 ppm zu hohem Feld belegt jedoch eindeutig die Koordination des Indols über den carbozyklischen Sechsering. Diese Interpretation wird gestützt durch die deutliche Entschirmung der Aren-Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von III (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  C(3)– $\text{CH}_3$ , 2.23, C(2)– $\text{CH}_3$ , 2.33, Cp 4.35, C(4,6)–H 5.57, C(5)–H 6.43, C(7)–H 6.77, NH 8.85 ppm).

Die  $\eta^5$ -Koordination des Indolyl-Liganden im seit langer Zeit bekannten Tri-carbonylmangan-Komplex [11] ist im festen Zustand durch eine Kristallstrukturanalyse belegt [12]. Auch der Wechsel der Koordination beim Übergang vom Indolkomplex  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ir}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_6\text{NH})](\text{PF}_6)_2$  zum Indolyl-Komplex  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_6\text{N})]\text{PF}_6$  [4] zeigt die relative Stabilisierung der  $\pi$ -Koordination

Tabelle 1

 $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen II, III und V (ppm)

	II <sup>a</sup>	III <sup>b</sup>	V <sup>b</sup>
C(2)	130.86	145.56	145.99
C(3)	106.33	95.53	95.63
C(4)	117.89	80.12	79.85
C(5)	120.64	79.75	79.61
C(6)	118.79	76.83	76.57
C(7)	110.23	71.87	72.18
C(8)	129.76	109.21	109.00
C(9)	135.75	106.76	106.91
Me	7.98, 10.63	8.30, 12.43	8.36, 12.51
Cp	–	75.31	75.31

<sup>a</sup> Aus. Lit. 14. <sup>b</sup> in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

über das heterozyklische Fragment durch Verwendung des Ligand-Anions; über  $\text{CpFe}(\text{C}_8\text{H}_5\text{RN})$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{COCH}_3$ ) [13] liegt keine fundierte Strukturaussage vor.

Der durch Deprotonierung von III zugängliche Indolyl-Komplex IV zersetzt sich beim Versuch der Isolierung bei Raumtemperatur. Die geringe Stabilität selbst in Lösung hat bislang die Aufnahme eines  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums verhindert; jedoch weisen die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten auf eine unverändert über den Sechsring erfolgende Koordination hin (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  C(3)– $\text{CH}_3$  2.17, C(2)– $\text{CH}_3$  2.23, C(4,6)–H 3.9, Cp 4.07, C(5)–H 6.28, C(7)–H 6.62 ppm). In Umkehrung der Bildungsreaktion lässt sich aus IV mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  der Indolkomplex III zurückgewinnen; hierdurch wird die Trennung von III und I möglich.

Durch Blockierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff-Atom im Indolyl-Komplex IV wird eine wesentliche Stabilisierung erreicht; der aus IV durch Umsetzung mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  zugängliche Indolylboranat-Komplex V lässt sich unzersetzt isolieren und unter Schutzgas lagern. Die Auswertung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (Tab. 1) ergibt gegenüber III eine unveränderte Anbindung des heterozyklischen Liganden an das Koordinationszentrum.

Hieraus lässt sich ersehen, dass die eingangs erwähnte Favorisierung der  $\pi$ -Koordination des benzoiden Fragments im Indol-System durch Einführung von Methyl- bzw. Boran-Substituenten im heterozyklischen Fragment nicht umgepolt werden kann. Hierzu ist zusätzlich die Einführung der  $\pi$ -Koordination hinderlicher Substituenten an C(4–7), z.B. F, erforderlich.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt.  $[\text{CpFe}(\text{p-Xylol})]\text{PF}_6$  [10] wurde nach Literaturangaben erhalten.

$\text{CpFe}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NBH}_3)$  (V). Eine Lösung aus 0.80 g (2.15 mmol) I und 0.68 g (4.68 mmol) II in 15 ml Dichlormethan wird mit einer Hg-Hochdrucklampe 13 h bestrahlt. Die filtrierte orangefarbene Lösung wird mit 30 ml Diethylether versetzt. Der resultierende Niederschlag (0.64 g) enthält neben dem Indolyl-Komplex III zu ca. 60% die Ausgangsverbindung I. Nach Lösen in 20 ml Dichlormethan und Zugabe von 0.38 ml n-BuLi (15%ige Lösung in n-Hexan) wird die resultierende tiefrote Lösung mit 40 ml Diethylether versetzt und vom Xylol-Komplex I abgetrennt. Aus der Lösung wird bei  $-78^\circ\text{C}$  der Neutralkomplex IV als zersetzliches dunkelrotes Öl erhalten. Nach erneutem Lösen in 15 ml Dichlormethan und Zugabe von 0.1 ml (9 mmol)  $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$  lässt sich nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile der Boranat-Komplex V als orangefarbener Feststoff isolieren. Ausbeute: 50 mg (31% bez. auf III).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  C(3)– $\text{CH}_3$  2.18, C(2)– $\text{CH}_3$  2.25, Cp 4.38, C(4,6)–H 5.57, C(5)–H 6.50, C(7)–H 6.92 ppm;  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  geg.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta$   $-18.46$  ppm. Gef.: C, 61.7, H, 5.3;  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{BFeN}$  (253.35) ber: C, 62.19, H, 5.58%.

**Dank.** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. P. Sartori für seine freundliche Unterstützung.

### Literatur

- 1 E.O. Fischer, H.A. Goodwin, C.G. Kreiter, H.D. Simmons, K. Sonogashira und S.B. Wild, J. Organomet. Chem., 14 (1968) 359; R.B. King und A. Evraty, *ibid.*, 20 (1969) 264.

- 2 R.M. Moriarty, Y.Y. Ku und U.S. Gill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987) 1493; R.M. Moriarty, Y.Y. Ku und U.S. Gill, *Organometallics*, 7 (1988) 660.
- 3 J. Fairhurst und C. White, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979) 1531.
- 4 C. White, S.J. Thomson und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1977) 1654.
- 5 N. Kuhn, E.M. Horn, E. Zauder, D. Bläser und R. Boese, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 572.
- 6 N. Kuhn, E.M. Horn und E. Zauder, *Inorg. Chim. Acta*, 149 (1988) 163.
- 7 N. Kuhn, M. Schulten, E. Zauder, N. Augart und R. Boese, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1891.
- 8 N. Kuhn, H. Schumann, M. Winter und E. Zauder, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 111.
- 9 Die Koordination von Arenen ist bislang gleichfalls nicht gelungen; N. Kuhn und E. Zauder, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 10 Analog zu A.N. Nesmeyanov, N.A. Volkenau und I.N. Bolesova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 149 (1963) 612; vgl. hierzu auch T.P. Gill und R.K. Mann, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1986.
- 11 P.L. Pauson, A.R. Qazi und B.W. Rockett, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 325.
- 12 J.A.D. Jeffreys und C. Metters, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1977) 1624.
- 13 P.L. Pauson und A.R. Qazi, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 321.
- 14 R.G. Parker und J.D. Roberts, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 996.
- 15 N. Kuhn und E.M. Lampe, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.