

Preliminary communication

Cyclopentadienyl-Liganden mit hydrophilen Tentakeln

Ulrich Siemeling

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße, W-4800 Bielefeld 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 23. Dezember 1991)

Abstract

Cyclopentadienyl ligands bearing hydrophilic tentacles are obtained by treating $\text{Cp}'\text{SiMe}_2\text{Cl}$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}$ or $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$) with $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OMe}$ ($n = 2$ or 3) in the presence of pyridine; the products $\text{Cp}'\text{SiMe}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OMe}$ can be deprotonated by potassium in toluene. Reaction of the potassium salt of $\text{CpSiMe}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OMe}$ with Me_2SiCl_2 yields $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OMe})_2$, which can be treated with $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OMe}$ to give $\text{C}_5\text{H}_4[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OMe}]_2$.

Aufgrund der Empfindlichkeit vieler Organometall-Verbindungen gegenüber Feuchtigkeit erscheint Wasser dem Metallorganiker als Lösungsmittel zunächst geradezu widernatürlich. Andererseits ist Wasser aus ökologischen, toxikologischen, ökonomischen, verfahrenstechnischen und nicht zuletzt auch chemischen Gründen ein hochinteressantes Solvens, das immer für Überraschungen gut ist [1]. Der kürzlich von Grubbs *et al.* veröffentlichte Bericht über ROMP-Prozesse in wäßrigem Milieu zeigt, daß selbst Verbindungen, die normalerweise als sehr empfindlich eingestuft werden (in diesem Fall Metallacyklen und Alkyliden-Komplexe) u.U. durchaus in diesem Medium stabil sein können [2]. Über das Verhalten von metallorganischen Verbindungen in wäßriger Lösung ist derzeit noch viel zu wenig bekannt, um gesicherte Aussagen darüber machen zu können, ob die von Grubbs gemachten Beobachtungen eine seltene Ausnahme darstellen. Insgesamt besteht ein enormes Informationsdefizit auf dem Gebiet der "Metallorganik in Wasser" [3].

Ein Grund dafür ist die mangelnde Löslichkeit vieler metallorganischer Verbindungen in diesem Medium. Die Entwicklung hydrophiler Liganden zur Erzeugung wasserlöslicher Komplexe steckt noch in den Kinderschuhen. Bislang sind es vor allem sulfonierte Phosphanliganden, die vor diesem Hintergrund untersucht wurden und auch bereits einen industriellen Einsatz in katalytischen Prozessen gefunden haben [4].

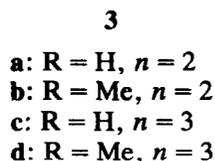
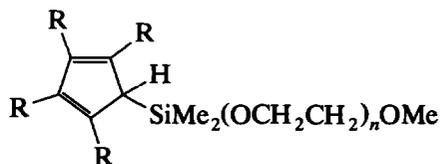
Correspondence to: Dr. U. Siemeling, Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße, W-4800 Bielefeld 1, Deutschland.

Phosphane stabilisieren Übergangsmetalle vornehmlich in niedrigen Oxidationsstufen. Eine größere Vielfalt an Komplexen bietet der in der Metallorganik nicht umsonst ubiquitäre Cyclopentadienyl-Ligand, dessen hervorragende komplexchemische Eigenschaften unumstritten sind. Es erscheint daher erstrebenswert, Cp-Liganden mit hydrophilen Gruppen zu versehen, um eine, zumindest begrenzte, Wasserlöslichkeit zu erreichen. Nach unserer Vorstellung sollten diese hydrophilen Gruppen idealerweise chemisch möglichst inert sein, um eine maximale Toleranz gegenüber koordinierten Metall-Ligand-Fragmenten zu gewährleisten, so daß schließlich das Solvens selbst das aggressivste Agens wäre, das auf das Metallzentrum des Komplexes einwirken würde. Auf ionische Funktionalitäten (z.B. Sulfonat- oder Carboxylat-Gruppen) sollte daher bewußt verzichtet werden. Oligoethylenglycolether-Funktionen, wie sie beispielsweise schon lange in nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, scheinen den gestellten Anforderungen gerecht zu werden. Die Etherbrücken sind chemisch recht inert und die Wasserlöslichkeit substituierter Oligoethylenglycolether ist häufig sehr gut [5].

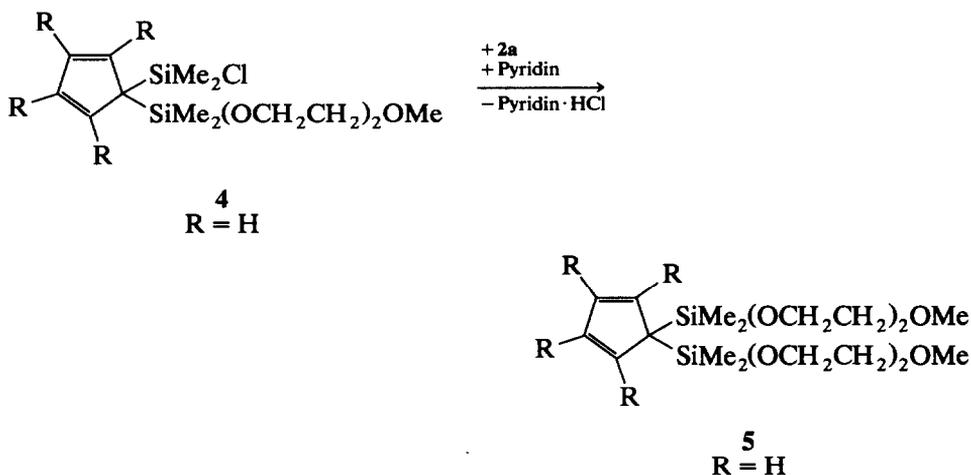
Wir haben vor diesem Hintergrund einige exemplarische Vertreter des Typs $\text{Cp}'\text{-X-(OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OMe}$ (Cp' : Cp oder substituiertes Cp, X: Spacer-Gruppe) synthetisiert, um anschließend zu untersuchen, ob derartige Cyclopentadienyl-Liganden mit Tentakel [6] über die gewünschten komplexchemischen Eigenschaften verfügen.

Durch Umsetzung der cyclopentadienylsubstituierten Chlorsilane **1a** und **1b** mit den Oligoethylenglycolmonomethylethern **2a** und **2b** erhielten wir in guten Ausbeuten die Cyclopentadienyl-Liganden **3a-d** als hochsiedende, ölige Flüssigkeiten (Schema 1); diese Synthesemethode läßt sich sicherlich auch auf Vertreter mit längerem Tentakel ($n > 3$) erfolgreich anwenden.

Während im Falle der methylsubstituierten Verbindungen **3b** und **3d** laut NMR-Spektren nur das abgebildete Isomer vorliegt, werden **3a** und **3c** als Isomerenmische isoliert, wobei jeweils das abgebildete Isomer mit allylständigem Silylrest deutlich überwiegt (die durch Prototropie daraus entstandenen vinyl-



Schema 1.



Schema 2.

ständigen Isomere haben laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einen Anteil von weniger als 30%).

Verbindung **3a** läßt sich mit Kalium in Toluol zum entsprechenden Cyclopentadienyl-Anion deprotonieren [7*]. Setzt man das so erhaltene Kaliumsalz von **3a** mit Dichlordimethylsilan um, so erhält man Verbindung **4**, die zur Einführung eines zweiten Tentakels hervorragend geeignet ist: Umsetzung von **4** mit Diethylenglycolmonomethylether (**2a**) liefert in glatter Reaktion Verbindung **5** (Schema 2).

Wie **3a–d**, so ist auch diese Verbindung eine hochsiedende, viskose Flüssigkeit. In Analogie zu Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien [8] ist **5** problemlos metallierbar (wiederum durch Umsetzung mit Kalium in Toluol).

Derzeit bemühen wir uns auch um die Synthese von Verbindungen des og. Typs, in denen die Spacer-Gruppe X eine Oligomethylen-Einheit darstellt. Darüber und über die Komplexchemie von **3a–d** sowie **5**, die wir derzeit untersuchen, werden wir in Kürze ausführlich berichten.

Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt; verwendete Lösungsmittel, Chemikalien und Geräte waren entsprechend vorbereitet.

NMR-Spektren: Bruker AM 300 (300.133 MHz, ^1H , ext. TMS; 75.453 MHz, ^{13}C , ext. TMS; 59.595 MHz, ^{29}Si , ext. TMS); es sind nur die Daten des jeweiligen Hauptisomers aufgeführt; als Lösungsmittel diente CDCl_3 .

Für alle neuen Verbindungen wurden zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten.

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

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 3a–d

Zu 300 mmol des Chlorsilans **1** in 200 ml Diethylether tropft man zügig unter Eiskühlung eine Mischung aus 300 mmol Pyridin und 290 mmol des Oligoethylenglycolmonomethylethers **2** in 50 ml Diethylether. Man läßt über Nacht bei Raumtemp. rühren, filtriert den voluminösen weißen Niederschlag (Pyridiniumchlorid) ab und wäscht ihn mit Diethylether (3 × 20 ml). Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt und das so erhaltene Rohprodukt über eine kurze Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert.

3a: Ausb. 75% bzgl. **2a**; Kp. 62–65°C/10⁻³ mbar. ¹H-NMR: δ = -0.06 (s, 6 H, SiMe₂), 3.33 (s, 3 H, OMe), 3.48–3.78 (m, 9 H, CH₂ sowie allyl. H), 6.57 (br. s, 4 H, vinyl. H). ¹³C-NMR: δ = -3.5 (SiMe₂), 53.2 (br., allyl. CH), 58.9 (OMe), 62.6, 70.5, 71.9, 72.4 (jew. CH₂), 131.0, 132.6 (jew. br., vinyl. CH). ²⁹Si-NMR: δ = 13.7.

3b: Ausb. 95% bzgl. **2b**; Kp. 90–94°C/10⁻³ mbar. ¹H-NMR: δ = -0.07 (s, 6 H, SiMe₂), 1.78, 1.93 (jew. s, 6 H, Me), 3.00 (br. s, 1 H, CH), 3.36 (s, 3 H, OMe), 3.35–3.79 (m, 8 H, CH₂). ¹³C-NMR: δ = -3.7 (SiMe₂), 11.1, 13.9 (jew. Me), 55.4 (CH), 59.0 (OMe), 62.1, 70.5, 71.9, 72.4 (jew. CH₂), 131.9, 136.1 (jew. quart. Ring-C). ²⁹Si-NMR: δ = 15.0.

3c: Ausb. 81% bzgl. **2a**; Kp. 103–105°C/10⁻³ mbar. ¹H-NMR: δ = -0.07 (s, 6 H, SiMe₂), 3.31 (OMe), 3.47–3.77 (m, 13 H, CH₂ sowie allyl. H), 6.56 (br. s, 4 H, vinyl. H). ¹³C-NMR: δ = -3.7 (SiMe₂), 58.7 (OMe), 62.5, 70.3, 70.4, 71.7, 72.3 (jew. CH₂), 130.8 (br., vinyl. CH). ²⁹Si-NMR: δ = 13.6.

3d: Ausb. 85% bzgl. **2b**; Kp. 130–142°C/10⁻³ mbar. ¹H-NMR: δ = -0.07 (SiMe₂), 1.78, 1.93 (jew. s, 6 H, Me), 2.99 (br. s, 1 H, CH), 3.35 (s, 3 H, OMe), 3.51–3.78 (m, 12 H, CH₂). ¹³C-NMR: δ = -4.2 (SiMe₂), 10.5, 13.4 (jew. Me), 55.0 (br., allyl. CH), 58.2 (OMe), 61.7, 70.0, 70.1, 71.4, 71.9 (jew. CH₂), 131.2, 135.4 (jew. quart. Ring-C). ²⁹Si-NMR: δ = 14.4.

Darstellung von 4

6.57 g (27.1 mmol) **3a** in 100 ml Toluol werden mit 1.06 g (27.1 mmol) Kalium bei 70°C metalliert. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen, versetzt mit 4.00 g (31.0 mmol) Dichlordimethylsilan und läßt 1 d rühren. Man entfernt das Solvens im Vakuum, versetzt mit 100 ml *n*-Hexan, filtriert vom unlöslichen Niederschlag (Kaliumchlorid) ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Das verbleibende gelbe Öl wird über eine kurze Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert. Ausb. 6.55 g (72%); Kp. 100–104°C/10⁻³ mbar. ¹H-NMR: δ = -0.03 (s, 6 H, SiMe₂ (OCH₂CH₂)₂OMe), 0.24 (s, 6 H, SiMe₂Cl), 3.34 (OMe), 3.48–3.74 (m, 8 H, CH₂), 6.55–6.79 (m, AA'BB'-System, 4 H, CH). ¹³C-NMR: δ = -2.5 (SiMe₂ (OCH₂CH₂)₂OMe), 1.4 (SiMe₂Cl), 58.9 (OMe), 60.8 (quart. Ring-C), 62.5, 70.4, 71.9, 72.3 (jew. CH₂), 133.0, 133.4 (jew. CH). ²⁹Si-NMR: δ = 10.0, 21.2.

Darstellung von 5

In Analogie zu der für **3a–d** beschriebenen Methode erhält man 25.8 g (78% bzgl. **2a**) **5** aus 28.8 g (86.1 mmol) **4** und 9.38 g (81.8 mmol) Diethylenglycolmonomethylether (**2a**). Kp. 180–189°C/10⁻³ mbar. ¹H-NMR: δ = -0.04 (s, 12 H, SiMe₂), 3.35 (s, 6 H, OMe), 3.49–3.70 (m, 16 H, CH₂), 6.56–6.73 (m, AA'BB'-System, 4 H, CH). ¹³C-NMR: δ = -2.7 (SiMe₂), 58.8 (OMe), 62.3 (CH₂), 62.7 (quart. Ring-C), 70.4, 71.8, 72.3 (jew. CH₂), 131.6, 133.5 (jew. CH). ²⁹Si-NMR: δ = 9.6.

Dank. Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und Herrn Prof. Dr. P. Jutzi für sein wohlwollendes Interesse und seine stetige Förderung. Frau cand. chem. A. Lichte sei für ihre präparative Mitarbeit herzlich gedankt.

Literatur und Bemerkungen

- 1 T.J. Deming und B.M. Novak, *Macromolecules*, 24 (1991) 326.
- 2 B.M. Novak und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 7542.
- 3 Dieses Gebiet wird erst in neuester Zeit systematisch bearbeitet; vgl. z.B. (a) J. Light und R. Breslow, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1990) 2957; (b) E. Fache, F. Senocq, C. Santini und J.-M. Basset, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 1776; (c) T.-H. Chan und C.-J. Li, *Organometallics*, 9 (1990) 2649; (d) W.A. Herrmann, J.A. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, H. Bahrmann und W. Konkol, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 408, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 391; (e) W.A. Herrmann, W.R. Thiel und J.G. Kuchler, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1953; (f) W.A. Herrmann, W.R. Thiel, J.G. Kuchler, J. Behm und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1963; (g) D.J. Darensbourg, C.J. Bischoff und J.H. Reibenspies, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 1144; (h) S.O. Sommerer und G.J. Palenik, *Organometallics*, 10 (1991) 1223; (i) C. Larpent, H. Patin, N. Thilmont und J.F. Valdor, *Synth. Commun.*, 21 (1991) 495; (j) J.W. Steed und D.A. Tochter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1609.
- 4 Vgl. Lit. [3d,3g,3i] sowie die dort zitierte Literatur.
- 5 K. Lindner, *Tenside, Textilhilfsmittel, Waschrohstoffe*, 2. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1964, S. 880.
- 6 (a) F. Vögtle und E. Weber, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 896; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 814; (b) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1989, Kap. 2.2.
- 7 Auch 3b–d sind auf diese Weise metallierbar. Die gute Löslichkeit der Kaliumsalze von 3a–d in warmem Toluol deutet auf eine (intramolekulare) Donorwirkung der Tentakel hin.
- 8 P. Jutzi und R. Sauer, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) C29.