

JOM 23512PC

Preliminary Communication

Intramolekulare Basenkoordination

je nach Bedarf:

Der 1-(Dimethylaminoethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl-Ligand

in der Komplexchemie

von s-, p-, d- und f-Block-Elementen

Peter Jutzi, Jürgen Dahlhaus und Marc O. Kristen

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

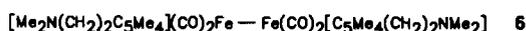
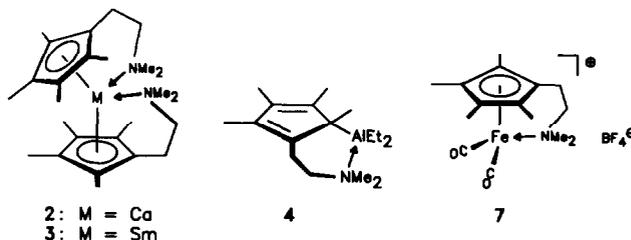
(Eingegangen den 15. Dezember 1992)

Abstract

The synthesis of cyclopentadienyl complexes containing the polydentate $C_5Me_4(CH_2CH_2NMe_2)$ ligand is described. The compounds $(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)_2M$ ($M = Ca, Sm$), $(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)AlEt_2$, $[(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)M(CO)_2]_2$ ($M = Mo, Fe$) and $[(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)Fe(CO)_2]^+ BF_4^-$ are obtained by standard procedures. Except for the dimeric metal carbonyls, all cyclopentadienyl compounds are characterized by an additional intramolecular coordination of the nitrogen atom in the side chain.

Modifizierte Cyclopentadienyl-Systeme, die über zusätzliche Substituenten mit Donor-Funktion verfügen, finden vermehrt Eingang in die Komplexchemie [1–3]. Bei geeigneter Länge der Seitenkette kann ein Donor durch intramolekulare Koordination an das Zentralmetall die Chemie entsprechender Komplexe entscheidend beeinflussen, das Assoziationsverhalten ändern und durch seine Platzhalter-Funktion auf katalytische Prozesse steuernd einwirken.

Wir haben vor kurzem über Derivate des Cyclopentadiens berichtet, die neben vier Methylgruppen jeweils noch einen Seitenarm des Typs $(CH_2)_nX$ ($n = 1, 2$; $X = OMe, NMe_2$) tragen [4]. Das Zusammenspiel des weichen π -Cyclopentadienyl-Systems mit den harten Sauerstoff- bzw. Stickstoff-Liganden ist für uns von besonderem Interesse und Gegenstand laufender Untersuchungen. Wir berichten im folgenden an einigen Beispielen über den Einbau des difunktionellen 1-(Dimethylaminoethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-



Schema 1.

dienyl-Systemen in Komplexe von s-, p-, d- und f-Block-Elementen.

1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl (1) läßt sich mit Kaliumhydrid oder *n*-Butyllithium in THF zum entsprechenden Cyclopentadienyl-Anion deprotonieren. Setzt man das Kaliumsalz von 1 mit Calciumdiiodid bzw. Samariumdiiodid um, so erhält man in glatter Reaktion die Metallocene ($\eta^5: \eta^1-C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2$)₂M (2: M = Ca, 3: M = Sm). Die intramolekulare Stickstoff-Koordination in 2 und 3 wird durch NMR-Daten, im Falle von 2 auch durch eine Röntgenstrukturanalyse [5*], sowie durch das Verhalten gegenüber Donor-Solventien belegt. So erhält man im Gegensatz zu den analogen Decamethylmetallocenen des Calciums [6] und Samariums [7] keine THF-Addukte. Die o.g. Synthesemethode ist sicherlich auch auf die Darstellung von Metallocenen anderer Elemente übertragbar [8*].

Lithiierung von 1 und Reaktion mit einer stöchiometrischen Menge Diethylaluminiumchlorid in THF liefert ($\eta^1: \eta^1-C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2$)AlEt₂ (4). Die intramolekulare Stickstoff-Koordination führt zu einem monomeren Molekül in Lösung und auch im Kristall [9*,10*]. Eine weitere interessante strukturchemische Konsequenz ist das Vorliegen eines η^1 -gebundenen Cyclopentadienylrestes. 4 erweist sich zudem als überraschend luftstabil.

Umsetzung von 1 mit Eisenpentacarbonyl bzw. Molybdänhexacarbonyl führt zu den entsprechen-

Correspondence to: Professor Dr. P. Jutzi.

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

den dimeren Cyclopentadienyl(dicarbonyl)-Metallkomplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{M}(\text{CO})_2]_2$ (**5**: M = Mo, **6**: M = Fe). In beiden Verbindungen tritt keine intramolekulare Basenstabilisierung auf. Auch die Mo–Mo-Dreifachbindung in **5** wird beibehalten [13*]. Es liegen also vergleichbare Strukturen wie in $[\text{Cp}^*\text{-Fe}(\text{CO})_2]_2$ und $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ [14] vor. Um ein elektronisch und koordinativ ungesättigtes System zu erhalten, haben wir **6** mit Silbertetrafluorborat umgesetzt. Dabei fällt als Produkt $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2]^+\text{BF}_4^-$ (**7**) an. Der Elektronenmangel am Eisenatom wird wieder durch intramolekulare Stickstoff-Koordination ausgeglichen [15*].

Das 1-(Dimethylaminoethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl-System erweist sich somit als ein vielseitiger Ligand. Die Cyclopentadienyl-Einheit kann sowohl π - als auch σ -gebunden sein; je nach Bedarf kann die Dimethylaminoethyl-Seitenkette über den Stickstoff als Lewis-Base koordinieren oder unbeteiligt "zuschauen". Über weitere Untersuchungen zur Komplexchemie von deprotoniertem **1** werden wir in Kürze berichten.

1. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon) durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.

Kernresonanzspektren: Bruker AM 300 (300.1 MHz, $^1\text{H-NMR}$, ext. TMS; 75.5 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, ext. TMS; 78.2 MHz, $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR, ext. $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$). Massenspektren: Varian MAT CH 5 (70 eV EI, 300 μA Emission); es sind nur charakteristische Fragment-Ionen angegeben. IR-Spektren: Perkin Elmer 598 Infrarot-Spektrometer.

Für alle neuen Verbindungen wurden zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten.

1.1. Bis(1-[2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)calcium (**2**) und -samarium (**3**)

Zu 15.0 mmol $[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{K}$ (dargestellt durch Reaktion von **1** mit KH) in 100 ml THF gibt man 7.0 mmol wasserfreies CaI_2 bzw. $\text{SmI}_2(\text{THF})_2$ und rührt 3 d bei Raumtemperatur. Man entfernt das Solvens im Vakuum, versetzt mit 50 ml Toluol und filtriert vom unlöslichen Rückstand ab. Das Filtrat wird eingengt und zur Kristallisation auf -70°C gekühlt. **2** ist auch zugänglich durch Reaktion von **1** mit Calcium in flüssigem Ammoniak.

2: Farblose Kristalle. Ausb. 69%, Schmp. 278–283°C (Zers). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.80, 2.04$ (2 s, $2 \times 12\text{H}$, CH_3); 2.08–2.16 (m, 4H, CH_2); 2.21 (s, 12H, NCH_3);

2.41 (t, $^3J(\text{H-H}) = 6.2$ Hz, 4H, CH_2NMe_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 11.8, 12.4$ (CH_3); 23.9 (CH_2); 46.3 (NCH_3); 64.6 (CH_2NMe_2); 109.7, 113.9, 114.4 (Ring-C). MS [m/z (rel. Int. %)]: 424 (11) [M^+], 232 (76) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$], 58 (100) [$\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$].

3: Dunkelgrüner Feststoff. Ausb. 62%, Schmp. 180–182°C. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -19.57, -11.84, -1.47, 3.32$ (4 br. s, $4 \times 2\text{H}$, CH_2); $-8.49, 5.16, 13.26, 17.07, 20.59, 25.05$ (6 br. s, $6 \times 6\text{H}$, $\text{CH}_3, \text{NCH}_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -73.0$ (Ring-C), 45.7 (CH_3), 71.2 (CH_2), 189.1 (CH_2NMe_2). MS [m/z (rel. Int. %)]: 536 (1) [M^+], 193 (4) [$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)^+$], 58 (100) [$\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$].

1.2. Diethyl-(1-[2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetra-methylcyclopentadienyl)aluminium (**4**)

Zu einer Lösung von 10.0 mmol $\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Li}$ in THF/Hexan (dargestellt durch Reaktion von **1** und *n*-Butyllithium) tropft man bei -30°C 1.24 ml (1.21 g, 10.0 mmol) Diethylaluminiumchlorid, läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 12 h. Anschließend werden die Solventien im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan versetzt und die Lösung filtriert. Kristallisation bei -30°C liefert farblose Kristalle.

Ausb. 1.93 g (70%), Schmp. = 80–82°C. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.33$ (dq, $^2J(\text{H-H}) = 14.1$ Hz, $^3J(\text{H-H}) = 8.1$ Hz, 2H, $\text{Al-CH}_A\text{H}_B\text{-CH}_3$); -0.24 (dq, $^2J(\text{H-H}) = 14.1$ Hz, $^3J(\text{H-H}) = 8.1$ Hz, 2H, $\text{Al-CH}_A\text{H}_B\text{-CH}_3$); 1.23 (t, $^3J(\text{H-H}) = 8.1$ Hz, 6H, $\text{Al-CH}_2\text{-CH}_3$); 1.61, 1.87 (2 s, $2 \times 6\text{H}$, CH_3); 1.90 (t, $^3J(\text{H-H}) = 6.1$ Hz, 2H, CH_2); 2.23 (s, 6H, NCH_3); 2.27 (t, $^3J(\text{H-H}) = 6.1$ Hz, 2H, CH_2NMe_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -1.2$ (br., $\nu_{1/2} \approx 100$ Hz, $\text{Al-CH}_2\text{-CH}_3$); 10.4, 12.0, 12.4 ($\text{CH}_3, \text{Al-CH}_2\text{-CH}_3$); 22.6 (CH_2); 45.8 (NCH_3); 62.2 (CH_2NMe_2); 100.0, 120.5, 128.9 (Ring-C). $^{27}\text{Al-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 152.9$ ($\nu_{1/2} \approx 2300$ Hz). MS [m/z (rel. Int. %)]: 277 (1) [M^+], 248 (40) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 58 (100) [$\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$]. Molekulargewicht (kyroskopisch in Benzol): 290.

1.3. Bis[dicarbonyl-(1-[2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)molybdän] (**5**)

1.16 g (6.0 mmol) **1** und 1.58 g (6.0 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ werden in 40 ml *n*-Octan 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein Feststoff aus. Das Rohprodukt wird isoliert und aus *n*-Hexan umkristallisiert. **5** fällt in Form dunkelroter Kristalle an.

Ausb. 1.98 g (96%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.88, 1.90$ (2 s, $2 \times 12\text{H}$, CH_3); 2.19 (t, $^3J(\text{H-H}) = 8.7$ Hz, 4H, CH_2); 2.26 (s, 12H, NCH_3); 2.50 (t, $^3J(\text{H-H}) = 8.7$ Hz, 4H, CH_2NMe_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.8$

(CH₃); 23.2 (CH₂); 45.2 (NCH₃); 60.0 (CH₂NMe₂); 103.0, 103.9, 104.5 (Ring-C); 238.5 (CO). IR (CH₂Cl₂): $\nu = 1863, 1830 \text{ cm}^{-1}$. MS [*m/z* (rel. Int. %)]: 658 (44) [M⁺ - CO], 602 (51) [M⁺ - 3CO], 58 (100) [Me₂NCH₂⁺].

1.4. Bis[dicarbonyl-(1-[2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)eisen] (6)

1.16 g (6.0 mmol) **1** und 3.53 g (18.0 mmol) Fe(CO)₅ werden in 40 ml *n*-Octan 20 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit Toluol und entfernt die Solventien im Vakuum. Das Rohprodukt wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. **6** fällt in form schwarzer Kristalle an.

Ausb. 1.35 g (74%). ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.59, 1.76$ (2 s, 2 × 12H, CH₃); 2.04 (s, 12H, NCH₃); 2.15 (t, ³J(H-H) = 7.5 Hz, 4H, CH₂); 2.59 (t, ³J(H-H) = 7.5 Hz, 4H, CH₂NMe₂). ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 8.6, 8.8$ (CH₃); 23.1 (CH₂); 45.4 (NCH₃); 59.6 (CH₂NMe₂); 97.9, 98.8, 100.3 (Ring-C). IR (CH₂Cl₂): $\nu = 1915, 1742 \text{ cm}^{-1}$. MS [*m/z* (rel. Int. %)]: 608 (8) [M⁺], 524 (1) [M⁺ - 3CO], 304 (52) [M⁺/2], 276 (94) [M⁺/2 - CO], 246 (100) [M⁺/2 - 2CO].

1.5. Dicarbonyl-(1-[2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)eisen-tetrafluorborat (7)

0.65 g (1.07 mmol) **6** und 0.21 g (1.07 mmol) AgBF₄ werden in 40 ml CH₂Cl₂ 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert vom unlöslichen Rückstand und entfernt das Solvens im Vakuum. **7** fällt als beige-gelbes Pulver an.

Ausb. 0.36 g (86%). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.55, 2.38$ (2 s, 2 × 6H, CH₃); 2.63 (s, 6H, NCH₃); 2.67 (t, ³J(H-H) = 6.6 Hz, 2H, CH₂); 3.44 (t, ³J(H-H) = 6.6 Hz, 2H, CH₂NMe₂). ¹³C-NMR (Aceton-*d*₆): $\delta = 9.4, 9.8$ (CH₃); 22.6 (CH₂); 59.7 (NCH₃); 69.1 (Ring-C); 78.3 (CH₂NMe₂); 96.2, 96.4 (Ring-C); 213.3 (CO). IR (CH₂Cl₂): $\nu = 2050, 1990 \text{ cm}^{-1}$.

Literatur und Bemerkungen

- (a) J. Okuda und K.H. Zimmermann, *J. Organomet. Chem.*, **344** (1988) C1; (b) D.M. Bensley, Jr. und E.A. Mintz, *J. Organomet. Chem.*, **353** (1988) 93; (c) J. Okuda und K.H. Zimmermann,

- Chem. Ber.*, **122** (1989) 1645; (d) R. Fandos, A. Meetsma und J.H. Teuben, *Organometallics*, **10** (1991) 59; (e) U. Siemeling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 1335.
- (a) C. Charrier und F. Mathey, *J. Organomet. Chem.*, **170** (1979) C41; (b) Q. Huang, Y. Qian, W. Xu, M. Shao und Y. Tang, *Wuji Huaxue*, **1** (1985) 166 (*Chem. Abstr.*, **105** (1986) 172640m); (c) Q. Huang und Y. Qian, *Synthesis*, (1987) 910; (d) Q. Huang, Y. Qian, G. Li und Y. Tang, *Transition Met. Chem.*, **15** (1990) 483; (e) D. Deng, C. Qian, G. Wu und P. Zheng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 880; (f) R.T. Kettenbach und H. Butenschön, *New J. Chem.*, **14** (1990) 599; (g) T.-F. Wang, T.-Y. Lee, Y.-S. Wen und L.-K. Liu, *J. Organomet. Chem.*, **403** (1991) 353; (h) T.-F. Wang, T.-Y. Lee, J.-W. Chou und C.-W. Ong, *J. Organomet. Chem.*, **423** (1992) 31; (i) T.-F. Wang und Y.-S. Wen, *J. Organomet. Chem.*, **439** (1992) 155; (j) C. Qian, B. Wang, D. Deng, G. Wu und P. Zheng, *J. Organomet. Chem.*, **427** (1992) C29; (k) W.S. Rees, Jr. und K.A. Dippel, in L. Heuch (Hrsg.), *Chemical Processing of Advanced Materials*, Wiley, New York, im Druck.
- (a) J. Okuda, *Chem. Ber.*, **123** (1990) 1649; (b) P.J. Shapiro, E. Bunel, W.P. Schaefer und J.E. Bercaw, *Organometallics*, **9** (1990) 867.
- P. Jutzi und J. Dahlhaus, *Synthesis*, im Druck.
- Die intramolekulare Koordination kann nachgewiesen werden; die Struktur ließ sich jedoch aufgrund von Fehlern nicht exakt bestimmen.
- T.P. Hanusa, *Polyhedron*, **9** (1990) 1345, und dort zitierte Literatur.
- W.J. Evans, *Polyhedron*, **6** (1987) 803, und dort zitierte Literatur.
- Vor kurzem erhielten wir durch Umsetzung von zwei Äquivalenten lithiiertem **1** mit einem Äquivalent Eisen(II)chlorid in THF das Ferrocen ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$)₂Fe als gelben Feststoff. Ausb. 75%, Schmp. 70–71°C. ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.66, 1.72$ (2 s, 2 × 12H, CH₃); 2.17 (s, 12H, NCH₃); 2.16–2.21 (m, 4H, CH₂); 2.43–2.49 (m, 4H, CH₂NMe₂). ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 9.7$ (CH₃); 24.6 (CH₂); 45.7 (NCH₃); 61.0 (CH₂NMe₂); 78.5, 79.1, 81.2 (Ring-C). MS [*m/z* (rel. Int. %)]: 440 (100) [M⁺], 382 (38) [M⁺ - Me₂NCH₂], 58 (82) [Me₂NCH₂⁺].
- Eine kryoskopische Molmassenbestimmung ergibt einen Assoziationsgrad von 1; die vorgeschlagene monomere Struktur im Kristall wird durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.
- Vgl. hierzu die pentamethylcyclopentadienyl (Cp^{*})-substituierten, dimeren Aluminium-Verbindungen [($\eta^5\text{-Cp}^*$)Al(Me)Cl]₂ [11] und [($\eta^5\text{-Cp}^*$)AlCl₂]₂ [12].
- P.R. Schonberg, R.T. Paine und C.F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 7726.
- (a) W. Leffers, *Dissertation*, Universität Bielefeld, 1988; (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.
- Die Struktur von **5** ist durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.
- R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, **8** (1967) 287.
- Diese Struktur wird durch NMR- und IR-Daten belegt.