

# Bis[(tert-butylamido-dimethylsilyl)cyclopentadienyl]zirconium, (t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sup>-</sup>-SiMe<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zr, ein spiranoider Zirconacyclus

Uwe Böhme und Karl-Heinz Thiele

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Anorganische Chemie, Geusaer Straße, D-06217 Merseburg (Deutschland)

(Eingegangen den 6. December 1993)

## Abstract

Independent of the molar ratio of the starting materials bis[tert-butylamido-dimethylsilyl]cyclopentadienyl]zirconium, (t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sup>-</sup>-SiMe<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zr, is formed as a spiranoide zirconacyclus by reaction of ZrCl<sub>4</sub> · 2THF with [t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N-SiMe<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]<sup>-</sup>Li<sub>2</sub>. The constitution was elucidated by means of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy.

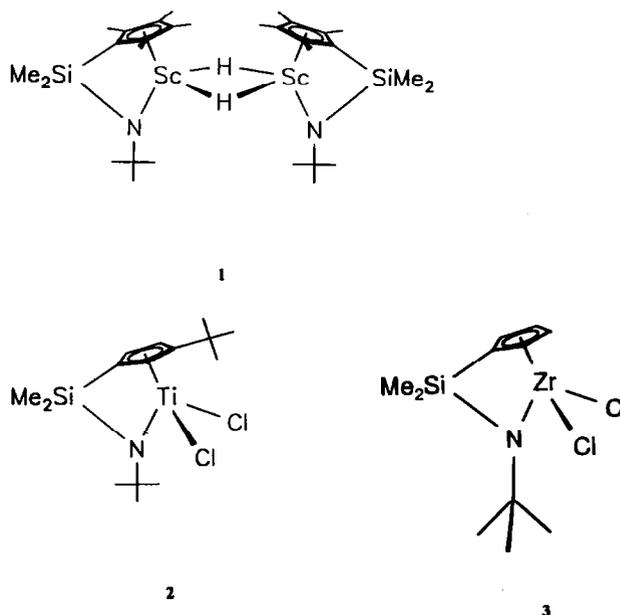
## Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von ZrCl<sub>4</sub> · 2THF mit [t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N-SiMe<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]<sup>-</sup>Li<sub>2</sub> entsteht unabhängig vom Molverhältnis der Reaktionspartner der spiranoide Zirconacyclus Bis[tert-butylamido-dimethylsilyl]cyclopentadienyl]zirconium, (t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N-SiMe<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zr. Die Konstitutionsermittlung erfolgte auf der Basis des <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums.

*Key words:* Silyl; Zirconium; Amide; Cyclopentadienyl

## 1. Einleitung

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Chemie ringssubstituierter Zirconocenverbindungen [1,2] waren wir an der Synthese von Verbindungen interessiert, deren Cyclopentadienylreste Substituenten mit Donoratomen in "ringünstiger", d.h. zur Chelatkomplexbildung geeigneter Position enthalten. Es gibt in der Literatur u.a. Hinweise auf Verbindungen, in denen der Cyclopentadienylligand über eine Dimethylsilylgruppe mit einem Amidrest verbunden ist. Als Beispiele seien die Verbindungen 1 [3] und 2 [4] angeführt. Diese Verbindungen sind koordinativ und elektronisch ungesättigt, da der Amidrest nur eine Koordinationsstelle besetzt und maximal als 4-Elektronendonator wirken kann. Solche Verbindungen sollten daher eine wesentlich höhere Lewis-Acidität aufweisen als vergleichbare Metallocenverbindungen.



Correspondence to: Prof. Dr. K.-H. Thiele.

\* Herrn Prof. Dr. Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

Die Scandiumverbindung **1** wurde hergestellt, um eine gegenüber Scandocenverbindungen des Typs  $\text{Cp}^* \text{ScR}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}$ ) höhere Aktivität als Katalysator bei der Olefinpolymerisation zu erreichen. Mit letzteren ist zwar die Polymerisation von Ethylen, nicht aber die von  $\alpha$ -Olefinen möglich. Mit **1** gelingt dagegen auch die Oligomerisierung von  $\alpha$ -Olefinen, was auf den geringeren "sterischen Druck" um das Metallatom zurückgeführt werden kann. Eine vergleichbare Reaktionsabstufung war auch von entsprechend substituierten Cyclopentadienylzirconium-Verbindungen zu erwarten. Unter diesem Aspekt sollte deshalb die Verbindung **3** mit einer *tert*-Butylamido-dimethylsilylcyclopentadienylgruppe als Ligand hergestellt werden.

Bei der Umsetzung der Lithiumverbindung  $\text{Li}_2[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)]$  (**4**) mit  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  im Molverhältnis 2:1 gemäß Gl. (1) bildet sich die Verbindung Bis[*tert*-butylamido-dimethylsilyl]cyclopentadienylzirconium,  $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}$  (**5**). Bei

Versuchen zur Synthese von **3**, d.h. bei einem Molverhältnis der Reaktionspartner von 1:1, war die gesuchte Substanz nicht zu erhalten. Es entstand ebenfalls die spiranoide Zirconiumverbindung **5**, wobei ein Teil des  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  unumgesetzt blieb.

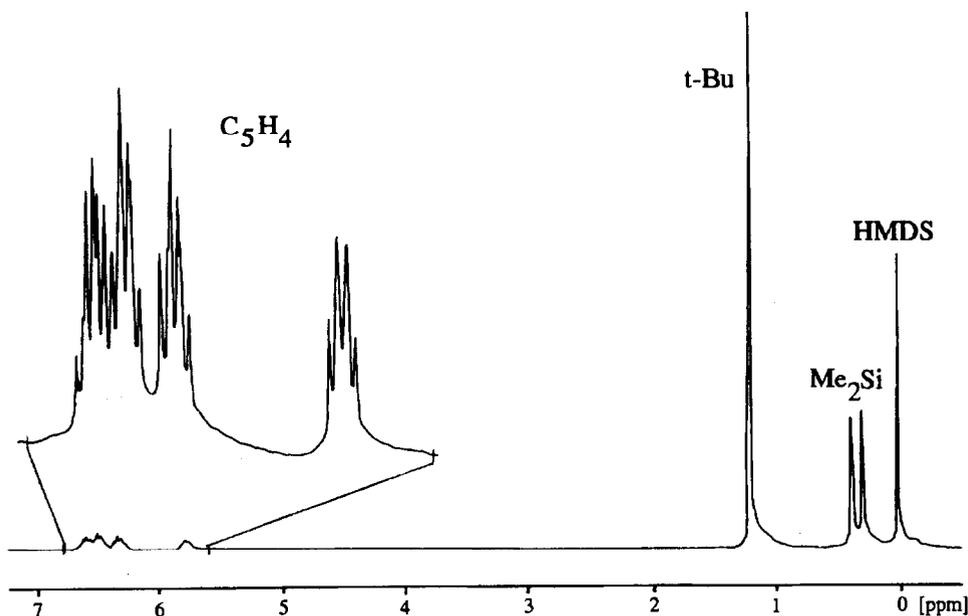
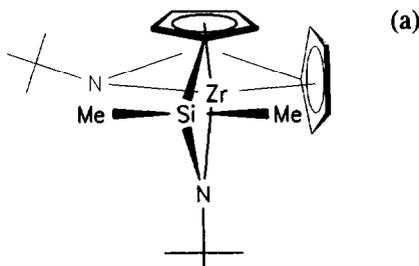
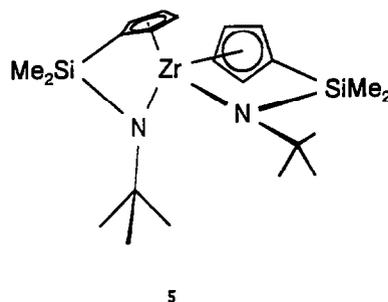
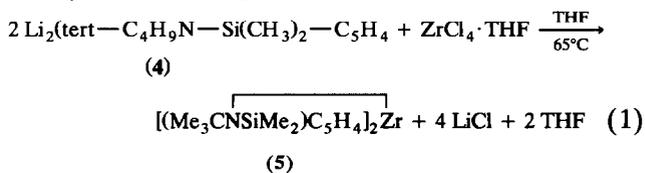


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{tert}-\text{C}_4\text{H}_9\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}$  (**5**) ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 303 K, 80 MHz); (a) Der Übersichtlichkeit halber wurde die zweite  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Gruppe weggelassen.

**5** wurde als luftempfindliches blaßgelbes Pulver isoliert, das in Tetrahydrofuran und Methylenchlorid gut, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wenig löslich ist. Protische Agenzien bewirken eine rasche Spaltung. Die Verbindung läßt sich unter einem Druck von *ca.*  $10^{-3}$  mbar bei einer Temperatur von 190°C unersetzt sublimieren. Bemühungen zum Erhalt von röntgenfähigen Kristallen blieben bisher ohne Erfolg.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** (Abb. 1) findet man neben zwei Signalen für die nicht äquivalenten an den Si-Atomen gebundenen Methylgruppen bei 0.34 und 0.42 ppm ein Singulett für die *tert*-Butylgruppen bei 1.23 ppm sowie ein Quartett bei 5.80 und ein Multiplett zwischen 6.20 und 6.80 ppm für die Protonen der Cyclopentadienylringe. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet man neben den Signalen für die *tert*-Butylgruppen entsprechend der  $C_2$ -Symmetrie der Verbindung fünf Signale für die Cyclopentadienylgruppen und zwei Signale für die Methylgruppen an den Si-Atomen (s. Experimenteller Teil).

Wie bereits erwähnt, konnte **3** mit dem gewählten Ligandensystem nicht erhalten werden. Durch Einsatz von Cyclopentadienylresten mit zusätzlichen sperrigen Substituenten entsprechend **2** sollten auch Zirconiumverbindungen des gesuchten Typs erhältlich sein. Diesbezügliche Untersuchungen werden durchgeführt.

### 3. Experimenteller Teil

Sämtliche Operationen wurden unter Reinstargon durchgeführt. Die Entfernung von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsresten aus den verwendeten Lösungsmitteln erfolgte nach geeigneter Vortrocknung durch Erhitzen unter Rückfluß mit Benzophenon und Natrium (Diethylether, Tetrahydrofuran) bzw. mit Diethylaluminiumbutoxid (*n*-Pentan, *n*-Hexan).

Die Aufnahme der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgte an einem Gerät der Firma Tesla BS 587A 80 MHz mit HMDS als Bezugssubstanz.

#### 3.1. Darstellung von *tert*- $C_4H_9NH-SiMe_2-C_5H_5$

Die Darstellung von *tert*-Butylamino-dimethylsilylcyclopentadien erfolgte in Anlehnung an Literaturangaben zur Gewinnung vergleichbarer Cyclopentadiene [4]. Hierzu wurde Cyclopentadien (26 g, 0,4 mol) mit *n*- $C_4H_9Li$  lithiiert und das erhaltene  $C_5H_5Li$  mit der äquivalenten Menge an  $(CH_3)_2SiCl_2$  zum  $C_5H_5Si(CH_3)_2Cl$  umgesetzt. Daraus wurde durch Zugabe von *tert*- $C_4H_9NH_2$  das offensichtlich noch nicht beschriebene  $C_5H_5Si(CH_3)_2NH-t-C_4H_9$  erhalten, das als schwach gelbes Öl unersetzt destilliert werden kann. Kp 33°C ( $10^{-3}$  mbar). Ausbeute 14,7 g (19%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $CDCl_3$ , 25°C):  $\delta = -0.04$  (s, 6H,  $Me_2Si$ ), 1.18 (s, 9H,  $^tBu$ ), 3.03 (s, 1H, NH), 6.54 (m, 5H,  $C_5H_5$ ) ppm.

#### 3.2. Darstellung von *tert*- $C_4H_9N-SiMe_2-C_5H_4$ Zr (**5**)

Man löst 13,8 g (0,1 mol)  $C_5H_5Si(CH_3)_2NH-t-C_4H_9$  in 400 ml Diethylether, kühlt die Lösung auf eine Temperatur von  $-40^\circ\text{C}$  ab und tropft langsam eine Lösung mit 0,2 mol *n*- $C_4H_9Li$  hinzu. Anschließend entfernt man die Kühlung und rührt noch 2 h bei Raumtemperatur. Dabei fällt als farbloser, pyrophorer Niederschlag  $Li_2[C_5H_4(SiMe_2N-t-C_4H_9)]$  (**4**) aus. Dieses wird abfiltriert, mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 11,5 g (74%).

4,6 g (22,2 mmol) von **4** werden in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst. Man kühlt auf eine Temperatur von *ca.*  $-40^\circ\text{C}$  ab, gibt portionsweise 4,1 g (11,1 mmol)  $ZrCl_4 \cdot 2THF$  hinzu, erwärmt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur und erhitzt weitere 15 h zum Sieden. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand auf eine Fritte überführt und mit *n*-Pentan extrahiert. Nach Einengen und Abkühlung des Extraktes auf  $-78^\circ\text{C}$  scheidet sich **5** als farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Eine weitere Reinigung kann durch Sublimation erfolgen ( $T_{\text{Subl.}} 60^\circ\text{C} / 5 \cdot 10^{-2}$  mbar). Fp  $147^\circ\text{C}$ . Ausbeute 1,9 g (36%).

(Gef.: C, 53.50; H, 8.46; N, 5.26.  $C_{22}H_{38}N_2Si_2Zr$  ber.: C, 55.28; H, 8.01; N, 5.86%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $CD_2Cl_2$ , 25°C):  $\delta = 0.34$  (s, 3H,  $SiMe$ ), 0.42 (s, 3H,  $SiMe$ ), 1.23 (s, 9H,  $^tBu$ ), 5.80 ("q", 1H,  $J(H, H) = 2.2$  Hz,  $C_5H_4$ ), 6.34 (m, 1H,  $C_5H_4$ ), 6.55 (m, 2H,  $C_5H_4$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $C_6D_6$ , 25°C):  $\delta = 2.1$  (q,  $SiMe$ ), 5.2 (q,  $SiMe$ ), 35.3 (q,  $^tBu$ ), 55.7 (s,  $^tBu$ ), 112.9, 114.6, 116.0, 116.9 (alle d,  $C_5H_4$ ), 120.0 (s, *ipso*- $C_5H_4$ ) ppm.

### Dank

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

- 1 K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, U. Böhme und K.-H. Thiele, *Z. Kristallogr.*, 198 (1992) 285, 288; K.-H. Thiele, U. Böhme, K. Peters, E.-M. Peters, L. Walz und H.G. von Schnering, *Z. anorg. allg. Chem.*, 619 (1993) 771; K.-H. Thiele, U. Böhme und J. Sieler, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck
- 2 U. Böhme, K.-H. Thiele und A. Rufinska, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck
- 3 D.J. Shapivo, E. Bunel, W.P. Schaefer und J.A. Bercaw, *Organometallics*, 9 (1990) 867
- 4 J. Okuda, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1649