

Der 1-Dimethylaminoethyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl-Ligand in der Chemie von Nickel, Palladium und Platin; Molekülstruktur von $[(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)Ni(CO)]_2$

Peter Jutzi ^{*}, Thomas Redeker, Beate Neumann, Hans-Georg Stammer

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

Eingegangen den 17. November 1994; in revidiert Form den 16. Januar 1995

Abstract

The synthesis of nickel, palladium and platinum complexes with the 1-dimethylaminoethyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl (Cp^*) ligand is described. The reaction of $Ni(CO)_4$ with $(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)Li$ (**1**) and $CuCl$ leads to the formation of the dimeric nickel(I) complex $[(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)_2Ni_2(CO)_2]$ (**2**). The structure of **2** has been determined by single-crystal X-ray diffractometry. Complex **2** reacts with 2 equiv. of HBf_4 under protonation of the amino groups to give the compound $[(C_5Me_4CH_2CH_2N(H)Me_2)_2Ni_2(CO)_2]^{2+} [2BF_4]^{2-}$ (**3**), which shows excellent solubility in polar solvents. The complex $[(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)_2Ni_2(CO)_2]^{2+} [2I]^{2-}$ (**4**) with two quaternary dimethylamino groups is prepared by the reaction of **2** with 2 equiv. of MeI . Oxidative cleavage of **2** with iodine in the presence of PMe_3 leads to the formation of the nickel(II) complex $[(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)Ni(PMe_3)I]$ (**5**). Reaction of $[Pd(CO)Cl]_n$ with $[(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)MgCl]_2$ gives the thermally labile palladium(I) complex $[(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)_2Pd_2(CO)_2]$ (**6**) in a mixture with Cp^*H . The thermally labile palladium(II) complex $[(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)PdC_3H_5]$ (**7**) is obtained by the reaction of $[(C_3H_5)PdCl]_2$ with $[C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2]Li$ and characterized only by 1H and ^{13}C NMR spectroscopy. The platinum complex $[(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)Pt^{IV}Me_3]$ (**8**) is formed in the reaction of $[IPtMe_3]_4$ with $[C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2]Li$ (**1**). Compound **8** reacts with 1 equiv. of HBf_4 to form $[(C_5Me_4CH_2CH_2N(H)Me_2)Pt^{IV}Me_3]^+ BF_4^-$ (**9**) with a protonated amino group which leads to good solubility in polar solvents. In the reaction of **8** with 2 equiv. of HBf_4 , the cyclopentadienyl–platinum–fluoro complex $(C_5Me_4CH_2CH_2N(H)Me_2)Pt^{IV}Me_2F]^+ BF_4^-$ (**10**) is formed.

Zusammenfassung

Die Synthese von Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexen mit dem 1-Dimethylaminoethyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl (Cp^*)-Liganden wird beschrieben. Bei der Umsetzung von $Ni(CO)_4$ mit $(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)Li$ (**1**) und $CuCl$ entsteht der thermostabile, dimere Nickel(I)-Komplex $[(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)_2Ni_2(CO)_2]$ (**2**). Die Molekülstruktur von **2** konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Durch Reaktion von **2** mit zwei Äquivalenten HBf_4 erhält man den an den Amino-Funktionen protonierten, in polaren Solventien sehr gut löslichen Komplex $[(C_5Me_4CH_2CH_2N(H)Me_2)_2Ni_2(CO)_2]^{2+} [2BF_4]^{2-}$ (**3**). Durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten MeI entsteht der an den beiden N-Funktionen quaternisierte Komplex $[(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)_2Ni_2(CO)_2]^{2+} [2I]^{2-}$ (**4**). Durch oxidative Spaltung von **2** mit Iod in Gegenwart von PMe_3 erhält man den Nickel(II)-Komplex $[(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)Ni(PMe_3)I]$ (**5**). Bei der Reaktion von $[Pd(CO)Cl]_n$ mit $[(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)MgCl]_2$ entsteht der thermolabile Palladium(I)-Komplex $[(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)_2Pd_2(CO)_2]$ (**6**) im Gemisch mit Cp^*H . Die ebenfalls thermolabile Palladium(II)-Verbindung $[(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)PdC_3H_5]$ (**7**) konnte durch Reaktion von $[(C_3H_5)PdCl]_2$ mit $[C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2]Li$ dargestellt und durch 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Bei der Umsetzung von $[IPtMe_3]_4$ mit $[C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2]Li$ (**1**) entsteht der Platin-Komplex $[(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)Pt^{IV}Me_3]$ (**8**). Durch Reaktion von **8** mit einem Äquivalent HBf_4 erhält man den an der Amino-Funktion protonierten, in polaren Solventien sehr gut löslichen Komplex

^{*} Corresponding author.

$[(C_5Me_4CH_2CH_2N(H)Me_2)Pt^{IV}Me_3]^+ BF_4^-$ (**9**). Die Umsetzung von **8** mit zwei Äquivalenten HBf_4 liefert den Cyclopentadienyl-Platin-Fluor-Komplex $(C_5Me_4CH_2CH_2N(H)Me_2)Pt^{IV}Me_2F^+ BF_4^-$ (**10**).

Keywords: Nickel; Palladium; Platin; Dimethylaminoethyltetramethylcyclopentadienyl

1. Einleitung

Komplexe mit Cyclopentadienyl-Liganden, die eine zusätzliche Donor-Funktionalität tragen, stehen zur Zeit im Mittelpunkt der Komplexchemie von s-, p-, d- und f-Blockelementen [1–15]. Cyclopentadienyl-Systeme mit einer N-funktionalisierten Seitenkette finden dabei spezielle Berücksichtigung [1–13]. 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. Desweiteren kann man elektronische Effekte erwarten, die sich durch die nicht-koordinierende $CH_2CH_2NMe_2$ -Gruppe bzw. durch den $CH_2CH_2NMe_2R^+$ -Rest auf das ML_n -Fragment auswirken. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist in der Möglichkeit zu sehen, entsprechende Komplexe über die vorhandene Amino-Funktion an Oberflächen zu fixieren. Schließlich sollte sich durch eine Quaternisierung der N-Funktion die Löslichkeit in polaren Solventien ("Hydrophilie") wesentlich erhöhen.

Wir haben kürzlich über Komplexe des 1-Dimethylaminoethyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl (Cp^*)-Liganden mit einigen s- und p-Blockelementen [1–3] sowie mit den d-Blockelementen [4–6] Molybdän, Eisen, Cobalt, Rhodium und Iridium berichtet.

Im vorliegenden Beitrag werden erstmals Nickel-, Palladium- und Platin-Verbindungen mit dem Cp^* -Liganden vorgestellt.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Nickel-Komplexe

Die Umsetzung von $[C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2]Li$ (**1**) mit $Ni(CO)_4$ und Kupfer(I)-chlorid in THF führt in sehr

guten Ausbeuten unter Salzeliminierung und Kupferabscheidung zum Nickel(I)-Komplex $[(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)_2Ni_2(CO)_2]$ (**2**), welcher in Form eines relativ thermo- und luftstabilen, weinroten Öls anfällt. Umkristallisation von **2** aus Pentan führt zu dunkelroten Kristallen.

Die 1H - und ^{13}C -NMR- und IR-Daten von **2** sind mit denen der analogen permethylierten Verbindung $[(C_5Me_5)_2Ni_2(CO)_2]$ [16–18] vergleichbar (Tabelle 1).

Im Falle einer intramolekularen Koordination des N-Atoms der Seitenkette an das Metallzentrum erfolgt erfahrungsgemäß ein Tieffeld-Shift der 1H -NMR-Signale der zum N-Atom α -ständigen Methylenprotonen [19]. Im 1H -NMR-Spektrum von **2** wird kein Tieffeld-Shift dieser Protonen beobachtet, was die Vermutung nahelegt, daß in **2** keine intramolekulare Koordination erfolgt. Dies konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt werden (Abb. 1).

Komplex **2** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Der Cp^* -Ligand liegt η^5 -gebunden vor. Die beiden Dimethylaminoethyl-Seitenketten sind auf derselben Seite der Ni–Ni-Achse angeordnet. Die CO-Liganden liegen nicht in einer Ebene mit den Nickelatomen, sondern bilden eine "Butterfly-Struktur" mit einem Öffnungswinkel von 157.6° . Die Ni–Ni-Bindungslänge von 2.386 \AA wie auch andere Strukturdaten von **2** sind mit denen von $[(C_5H_5)_2Ni_2(CO)_2]$ [20] vergleichbar.

Die Umsetzung von **2** mit zwei Äquivalenten HBf_4 führt in guten Ausbeuten zu dem an beiden N-Funktionen protonierten, ionischen Komplex $[(C_5Me_4CH_2CH_2N(H)Me_2)_2Ni_2(CO)_2]^{2+} [2BF_4]^{2-}$ (**3**) (Schema 1), welcher in Form eines relativ luftstabilen, dunkelroten, amorphen Feststoffes anfällt. Komplex **3** ist in wenig polaren Lösungsmitteln wie Pentan, Diethylether oder Chloroform nur bedingt löslich, in polaren Solventien wie Nitromethan oder Acetonitril dagegen ausgesprochen gut löslich.

Tabelle 1

Vergleich der 1H - und ^{13}C -NMR- und IR-Daten von $[(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)_2Ni_2(CO)_2]$ (**2**) und $[(C_5Me_5)_2Ni_2(CO)_2]$ [16] (δ -Werte in ppm; ν_{CO} in cm^{-1})

	1H -NMR		^{13}C -NMR		IR ^a C≡O
	$Cp-CH_3$	$Cp-CH_3$	Cp	CO	
$[(Cp^*)_2Ni_2(CO)_2]$ (2) ^b	1.73, 1.80	9.0, 9.2	101.1 102.0, 104.7	238.7	1808, 1855
$[(Cp^*)_2Ni_2(CO)_2]$ ^c	1.70	9.2	101.3	238.1	1816, 1857

^a Gemessen in Hexan.

^b Gemessen in C_6D_6 .

^c Gemessen in Toluol- d_8 .

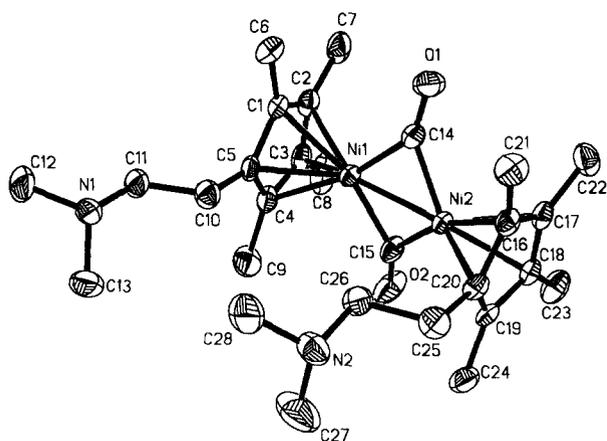
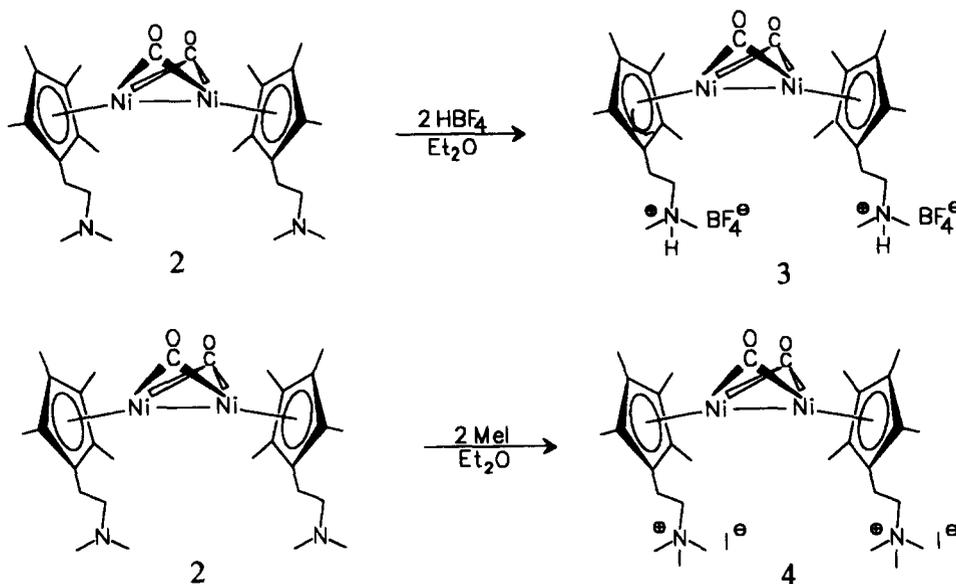


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel: Ni(1)–Ni(2) 2.386(3) Å; Ni–Ni–Cp[∘] 173.6°.

Die NMR- und IR-Daten (ν_{CO}) von **3** sind bis auf einen deutlichen Tieffeld-Shift der Methylen- und Methyl-Protonen der Seitenkette, welcher durch die Protonierung der Dimethylamino-Funktionen erklärt werden kann, mit denen von **2** vergleichbar (Tabelle 2).

In analoger Reaktion erhält man bei der Umsetzung von **2** mit zwei Äquivalenten MeI in Ether in hohen Ausbeuten den an beiden Amino-Funktionen quaternisierten Komplex $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3)_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2]^{2+} [\text{I}]^{2-}$ (**4**), welcher in Form eines relativ luftstabilen, hellroten, amorphen Feststoffes anfällt und wie **3** in polaren Solventien wie Nitromethan oder Acetonitril sehr gut löslich ist (Schema 1).

Bei Verbindung **4** wird wie bei **3** aufgrund der Quaternisierung der N-Funktionen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Tieffeld-Shift der Protonen der Seitenkette beobachtet (siehe Tabelle 2). Die $^{13}\text{C-NMR}$ - und



Schema 1.

Tabelle 2

Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen der Seitenkette und der IR-Daten (ν_{CO}) von $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2]$ (**2**), $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(H)Me}_2)_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2]^{2+} [2\text{BF}_4]^{2-}$ (**3**) und $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3)_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2]^{2+} [2\text{I}]^{2-}$ (**4**) (δ -Werte in ppm; ν_{CO} in cm^{-1})

	$^1\text{H-NMR}$				IR C=O
	Cp-CH ₂	CH ₂ -NMe ₂	NCH ₃	N-H	
$[(\text{Cp}^\circ)_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2]$ (2) ^a	2.24 ^c	2.47 ^d	2.14	–	1808, 1855 ^b
$[(\text{Cp}^\circ)_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2] \cdot 2\text{HBF}_4$ (3) ^b	2.82 ^e	3.06 ^f	3.03	– ^g	1815, 1857 ⁱ
$[(\text{Cp}^\circ)_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2] \cdot 2\text{MeI}$ (4) ^b	2.84 ^f	3.17 ^f	3.30	–	1812, 1857 ⁱ

^a Gemessen in C₆D₆.

^b Gemessen in CD₃NO₂.

^c Triplet ($^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz).

^d Triplet ($^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz).

^e Triplet ($^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz).

^f Multiplett.

^g Aufgrund der hohen Acidität des Lösungsmittels CD₃NO₂ findet ein so schneller Wasserstoff-Deuterium-Austausch statt, daß das erwartete Signal der NH-Gruppe nicht beobachtet wird.

^h Gemessen in Hexan.

ⁱ KBr-Pressling.

IR-Daten von **4** zeigen keine signifikanten Unterschiede zu den Daten von **2** und **3**.

Durch oxidative Spaltung der Nickel–Nickel-Bindung in **2** mit elementarem Iod in Gegenwart von PMe_3 erhält man den Nickel(II)-Komplex $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{I}]$ (**5**) in Form eines rotbraunen, relativ luftempfindlichen Öls [21] (Schema 2).

Im Gegensatz zu dem analogen permethylierten Komplex $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{I}]$ [18] gelingt die Synthese von **5** in hohen Ausbeuten. Aufgrund der öligen Konsistenz entzieht sich Komplex **5** einer kristallographischen Strukturanalyse; er wird durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Der normalerweise im Falle einer intramolekularen Koordination beobachtete Tieffeld-Shift der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der zum N-Atom α -ständigen Methylenprotonen [19] wird nicht beobachtet. Dies bestätigt die Vermutung, daß in **5** keine intramolekulare Koordination der Dimethylaminoethyl-Funktion erfolgt. Dieses Ergebnis ist nicht unerwartet, da **5** als 18 VE-Komplex keine Elektronenmangel-Situation am Nickel(II)-Zentrum aufweist.

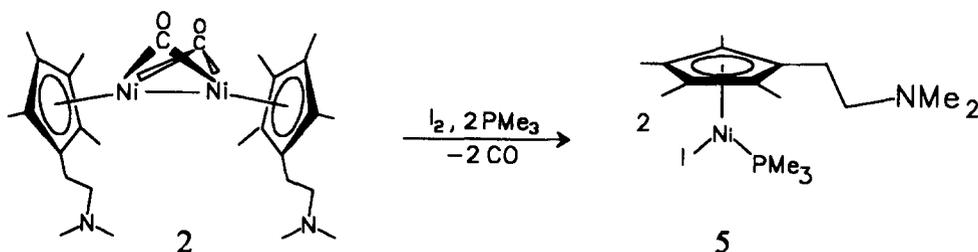
2.2. Palladium-Komplexe

Die Umsetzung von $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{MgCl}]_2$ mit $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$ führt zu dem zu **2** analogen dimeren Palladium(I)-Komplex $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Pd}_2$

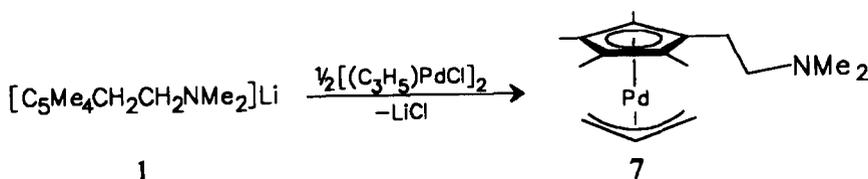
$(\text{CO})_2]$ (**6**). Verbindung **6** konnte aufgrund der extremen Thermolabilität nicht in reiner Form isoliert werden und fiel stets in Gemisch mit protoniertem Liganden Cp^+H als rot-braunes Öl an. Versuche, das Cyclopentadien durch Hochvakuumdestillation abzutrennen, ohne daß **6** zersetzt wird, gelangen aufgrund der hohen Thermolabilität von **6** nicht. Eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung ergab ein Cp^+H -Komplex-Verhältnis von 1:1. Das Phänomen der Thermolabilität wird auch für den von Boag et al. [22] dargestellten permethylierten Komplex $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Pd}_2(\text{CO})_2]$ beschrieben.

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten des Komplexes **6** sind denen des analogen Nickelkomplexes $[\text{Cp}^+\text{NiCO}]_2$ **2** sehr ähnlich. Für Komplex **6** wird im Bereich der ν_{CO} -Schwingung allerdings nur eine IR-Bande bei 1835 cm^{-1} beobachtet. Dies deutet auf eine von zwei CO-Gruppen überbrückte dimere Struktur hin, in der die CO-Vektoren coplanar ausgerichtet sind und die beiden Dimethylaminoethyl-Seitenketten transständig zur Pd–Pd-Achse stehen. Eine intramolekulare Koordination der Aminofunktionen scheint aufgrund der 18 VE-Konfiguration unwahrscheinlich.

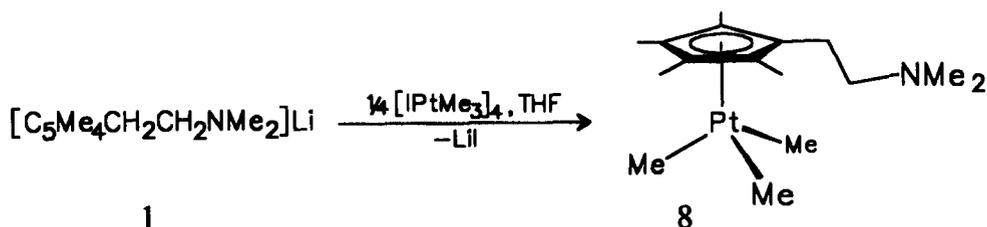
Die Umsetzung von $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2]\text{Li}$ (**1**) mit $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ führt zu dem Cyclopentadienyl-Allyl-Palladium(II)-Komplex $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{-Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)]$ (**7**) (Schema 3). Man erhält **7** in guter Ausbeute als ein hochviskoses, temperaturempfindliches,



Schema 2.



Schema 3.



Schema 4.

dunkelrotes Öl [21]. **7** zersetzt sich bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Minuten.

Die für die Allyl-Gruppe und den Cyclopentadienyl-Ring beobachteten ^1H - und ^{13}C -NMR-Resonanzen liegen in dem Bereich des analogen permethylierten Komplexes $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)]$ [23]. Die gemessenen NMR-Daten für die Dimethylaminoethyl-Funktion sind mit denen von **2** vergleichbar und deuten auf eine Struktur hin, in der keine intramolekulare Basenstabilisierung durch die N-Funktion auftritt. Da Komplex **7** mit η^3 -gebundenem Allylliganden als 18 VE-Spezies elektronisch gesättigt ist, ist dies auch eher unwahrscheinlich.

2.3. Platin-Komplexe

Die Umsetzung der Lithiumverbindung $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2]\text{Li}$ (**1**) mit der Pt(IV)-Verbindung $[\text{IPtMe}_3]_4$ in THF führt unter Salzeliminierung in sehr guter Ausbeute zum N-funktionalisierten Cyclopentadienyl-Platin(IV)-Komplex $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{PtMe}_3]$ (**8**). Die thermo- und luftstabile, in unpolaren Solventien wie Hexan sehr gut lösliche Verbindung **8** fällt in Form eines gelben Öls [21] an (Schema 4).

Tabelle 3

Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_3]$ (**8**) und $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_3]$ [24] (CDCl_3 , δ -Werte in ppm)

	^1H -NMR		^{13}C -NMR		
	Cp-CH ₃	Pt-CH ₃	Cp	Cp-CH ₃	Pt-CH ₃
$[\text{Cp}^* \text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_3]$ (8)	1.69, 1.76 ^a	0.36 ^b	100.7, 101.8, 103.8	7.7, 8.0	-11.6 ^c
$[\text{Cp}^* \text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_3]$ [24]	1.75 ^d	0.36 ^e	101.7	7.7	-11.6 ^f

^a Singulett ($^3J_{\text{HPt}} = 6.1$ bzw. 6.3 Hz).

^b Singulett ($^2J_{\text{HPt}} = 79$ Hz).

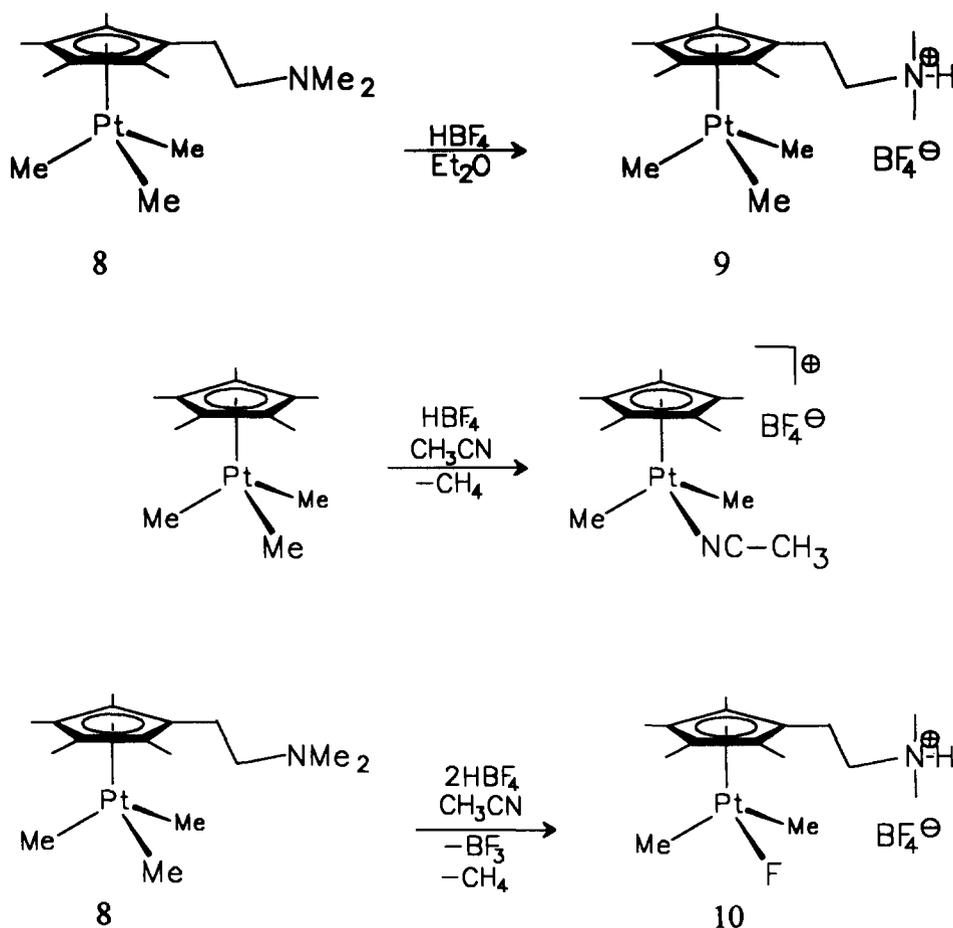
^c Singulett ($^1J_{\text{HPt}} = 719$ Hz).

^d Singulett ($^3J_{\text{HPt}} = 8.0$ Hz).

^e Singulett ($^2J_{\text{HPt}} = 80$ Hz).

^f Singulett ($^1J_{\text{HPt}} = 720$ Hz).

Verbindung **8** ist durch NMR-spektroskopische Daten charakterisiert. Die für die Methyl-Gruppen am Cp-Liganden wie auch am Platin-Zentrum gefundenen ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen sind mit denen des permethylierten Komplexes $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_3]$ [24–27] vergleichbar (Tabelle 3). Sie deuten auf eine analoge Pano-Stuhl-Anordnung hin.



Scheme 5.

Der im Falle einer intramolekularen Koordination beobachtete Tieffeld-Shift der ^1H -NMR-Signale der zum N-Atom α -ständigen Methylprotonen [19] wird nicht beobachtet. Dies bestätigt die Vermutung, daß in **8** keine intramolekulare Koordination der Dimethylaminoethyl-Funktion erfolgt. Dieses Ergebnis ist nicht unerwartet, da **8** als 18 VE-Komplex keine Elektronenmangel-Situation am Platin(IV)-Zentrum aufweist. Für die ^{195}Pt -Resonanz in **8** (-5743 ppm) wird im Vergleich zu $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_3]$ [24] (-5258 ppm), $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_3]$ [24] (-5237 ppm) bzw. $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_3]$ [24] (-5222 ppm) ein deutlicher Hochfeld-Shift beobachtet. Daraus kann auf einen im Vergleich zum Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden erhöhten Elektronendonator-Charakter des Cp * -Liganden geschlossen werden.

Durch Reaktion von **8** mit einem Äquivalent HBF_4 in Diethylether bei Raumtemperatur wird der an der N-Funktion protonierte, ionische Komplex $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Me}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_3]^+ \text{BF}_4^-$ (**9**) gebildet (Schema 5).

Komplex **9** fällt in guten Ausbeuten in Form eines relativ thermo- und luftstabilen orange-gelben, amorphen Feststoffes an. Komplex **9** ist in unpolaren Kohlenwasserstoffen schlecht, dagegen in polaren Solventien wie Chloroform oder Nitromethan sehr gut löslich.

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{195}Pt -NMR-Daten von **9** sind mit denen von **8** und $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_3]$ [24–27] vergleichbar. Sie deuten auf das Vorliegen einer für derartige Cyclopentadienyl-Platin(IV)-Komplexe charakteristischen Piano-Stuhl-Anordnung hin. Auffallend ist der im Vergleich zu **8** im ^1H -NMR-Spektrum beobachtete deutliche Tieffeld-Shift der Methylen- und Methyl-Protonen der Seitenkette, der durch die Protonierung der N-Funktion erklärt werden kann.

Die permethylierte Verbindung $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_3]$ reagiert mit einem Äquivalent HBF_4 in Acetonitril bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Methan und Ko-

ordination eines Lösungsmittelmoleküls Acetonitril zu der luftempfindlichen, ionischen Verbindung $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_2(\text{CH}_3\text{CN})]^+ \text{BF}_4^-$ (Schema 5) [26]. Die Reaktion von **8** verläuft dagegen völlig anders. Man beobachtet eine Protonierung der N-Funktion. Da die NH-Acidität in **9** für eine Methan-Abspaltung offensichtlich nicht ausreicht, kommt es auch nicht zu einer Elektronen-Mangel-Situation am Platin-Zentrum, die durch eine intramolekulare Koordination der Amino-Funktion aufgehoben werden könnte.

Eine Methan-Abspaltung läßt sich dagegen durch den Einsatz eines stärker protischen Substrats erreichen. So führt die Umsetzung von **8** mit zwei Äquivalenten HBF_4 in CH_3CN wie auch in CH_2Cl_2 zu dem ionischen Komplex $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Me}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_2\text{F}]^+ [\text{BF}_4]^-$ (**10**). Verbindung **10** fällt in befriedigender Ausbeute in Form eines orange-gelben, relativ luftstabilen, in polaren Solventien wie Nitromethan sehr gut löslichen, amorphen Feststoffes an und ist nach unserem Kenntnisstand der erste Cyclopentadienyl-Platin-Fluor-Komplex (Schema 5).

Die Charakterisierung von **10** erfolgt auf der Basis von NMR-Daten. Die für die zwei Sorten von Methylgruppen am Platin-Zentrum gefundenen ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen zeigen im Vergleich zu $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_3]$ (**8**) und $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_3]$ [24–27] einen deutlichen Tieffeld-Shift, der durch die Positivierung des Platin-Zentrum durch den Fluor-Liganden erklärt werden kann. Dies wird auch durch einen signifikanten Tieffeld-Shift im ^{195}Pt -NMR-Spektrum bestätigt. Die beobachteten NMR-Daten von **10** sind mit denen der Komplexe $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_2\text{Br}]$ [27] bzw. $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_2\text{Cl}]$ [26] vergleichbar (Tabelle 4), deren Piano-Stuhl-Struktur durch Röntgenstrukturanalyse belegt ist.

Das ^{19}F -Spektrum von **10** zeigt zwei Singulets im Verhältnis 1:4 (Pt–F und BF_4^-) und bestätigt die vorgeschlagene Struktur mit einer Platin-Fluor-Bindung

Tabelle 4

Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Me}_2)\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_2\text{F}]^+ \text{BF}_4^-$ (**10**), $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_2\text{Br}]$ [27] und $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_2\text{Cl}]$ [26] (δ -Werte in ppm)

	^1H -NMR		^{13}C -NMR		
	(Cp-CH ₃)	(Pt-CH ₃)	(Cp)	(Cp-CH ₃)	(Pt-CH ₃)
$[\text{Cp}^*\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_2\text{F}] \cdot \text{HBF}_4$ (10) ^a	1.99, 2.07 ^c	1.30 ^d	105.2, 112.3	8.8	-1.7 ^e
$[\text{Cp}^*\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_2\text{Br}]$ ^b	1.84 ^f	1.23 ^g	106.3	7.9	-2.9 ^h
$[\text{Cp}^*\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_2\text{Cl}]$ ^b	1.80 ⁱ	1.17 ^j	106.5	8.0	-0.8 ^k

^a Gemessen in CD_3NO_2 .

^b Gemessen in CDCl_3 .

^c Singulett ($^3J_{\text{HPt}} = 17.5$ bzw. 17.9 Hz).

^d Singulett ($^2J_{\text{HPt}} = 79.1$ Hz).

^e Singulett ($^1J_{\text{HPt}} = 666$ Hz).

^f Singulett ($^3J_{\text{HPt}} = 16$ Hz).

^g Singulett ($^2J_{\text{HPt}} = 78$ Hz).

^h Singulett ($^1J_{\text{HPt}} = 691$ Hz).

ⁱ Singulett ($^3J_{\text{HPt}} = 15.9$ Hz).

^j Singulett ($^2J_{\text{HPt}} = 78.2$ Hz).

^k Singulett ($^1J_{\text{HPt}} = 688$ Hz).

und dem (BF_4^-) -Anion als Gegenion. Für die beiden Fluor-Signale beobachtet man nur eine kleine Verschiebungsdifferenz (0.05 ppm).

3. Schluss

Die Synthese der neuen Nickel-, Palladium- und Platin-Verbindungen **2–10** mit dem 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl (Cp^*)-Liganden wird beschrieben. Die Charakterisierung und Strukturaufklärung dieser neuartigen Komplexe erfolgt durch NMR- und IR-Spektroskopie. Die Molekülstruktur von **2** konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. In den Verbindungen **2–10** wird keine intramolekulare Koordination der N-Funktion beobachtet. Dies ist nicht unerwartet, da in keinem Fall eine Elektronenmangel-Situation am jeweiligen Metall-Zentrum besteht. Dagegen sind elektronische Effekte des Cp^* -Liganden bei fast allen Verbindungen nachweisbar. In dem Platin(IV)-Komplex **8** ist ein deutlicher Hochfeld-Shift der Platin-Resonanz (≈ 500 ppm) feststellbar. Daraus kann auf einen im Vergleich zum Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden erhöhten Elektronendonator-Charakter des Cp^* -Liganden geschlossen werden. Ein elektronischer Einfluß der protonierten bzw. quaternisierten $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{Me}_2^+$ -Funktion ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) macht sich in den Komplexen **3, 4** und **9** bemerkbar. In den beiden Nickel(I)-Verbindungen **3** und **4** wird dieser Einfluß in einer im Vergleich zu **2** herabgesetzten Reaktivität gegenüber Atmosphärenteilchen deutlich. In dem Platin(IV)-Komplex **9** wird eine veränderte Reaktivität im Vergleich zur analogen permethylierten Verbindung beobachtet.

Als weiteres wichtiges Merkmal zeigen alle an der Amino-Funktion protonierten bzw. quaternisierten Verbindungen eine wesentlich erhöhte Löslichkeit in polaren, aprotischen Solventien. Dieser Befund ist im Hinblick auf eine Organometallchemie im wässrigem Milieu [28] von Bedeutung.

In zukünftigen Arbeiten sollen die durch die N-funktionalisierte Seitenkette ausgelösten elektronischen Effekte auf das jeweilige Metall-Fragment und das dadurch veränderte chemische Verhalten genauer untersucht werden. Ein weiteres Ziel sind Versuche zur Anbindung der Komplexe **2, 5, 7** und **8** über die N-Funktion an Oberflächen.

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: $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{-HCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \equiv \text{Cp}^*\text{H}]$ [29], $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NMe}_2)\text{MgCl}]_2$ [30], $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ [31], $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$ [32], $[\text{N}(\text{Bu})_4]_2[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_2]$ [33] und $[\text{IPtMe}_3]_4$ [24]; Kernresonanzspektren (Bruker AM 300): $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz) ext. TMS; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz) ext. TMS; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz) ext. 85%ige H_3PO_4 ; $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.4 MHz) ext. Na_2PtCl_6 ; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz) ext. CFC_3 ; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz) ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$; MS: Varian VG Autospec (70 eV, EI, 200 μA Emission); Elementaranalysen: Analytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld; Schmelzpunkt: Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparatur; in abgeschmolzenen Kapillaren (nicht korrigiert).

4.1. Bis[carbonyl-(1-[2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)-nickel(I)] (2)

Zu einer Lösung von 2.99 g (15.0 mmol) $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Li}$ (**1**) (dargestellt durch Zugabe von 9.7 ml einer 1.58 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zu 2.90 g (15.0 mmol) 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien in 120 ml THF bei -50°C) tropft man bei -35°C 3.5 ml (25.7 mmol) Nickeltetracarbonyl in 15 ml THF. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt 14 h unter Rückfluß. Es werden 1.49 g (15.0 mmol) Kupfer(I)-chlorid zugegeben und weitere 2 h refluxiert. Man entfernt die Solventien im Vakuum und extrahiert den schwarzen Rückstand mit 5×50 ml Pentan. Das Solvens wird erneut im Vakuum entfernt. Man erhält ein hochviskoses dunkelrotes Öl. Zur Reinigung wird das Produkt aus Pentan umkristallisiert. Man erhält **2** in Form dunkelroter Kristalle. Ausb.: 3.74 g (89%) **2**. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 1.73, 1.80 (2 s, $2 \times 12\text{H}$, Cp-CH_3), 2.14 (s, 12 H, NCH_3), 2.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4H, Cp-CH_2), 2.47 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4H, CH_2NMe_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 9.0, 9.2 (Cp-CH_3), 23.0 (Cp-CH_2), 45.5 (NCH_3), 61.8 (CH_2NMe_2), 101.1, 102.0, 104.7 (Ring-C), 238.7 (CO). IR (Hexan): ν 1855, 1808 cm^{-1} (CO). MS (EI), m/z (%) 500 (4) $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$, 498 (4) $[\text{M}^+ - 2\text{Me}_2\text{NCH}_2]$, 278 (14) $[1/2 \text{M}^+]$, 250 (32) $[1/2 \text{M}^+ - \text{CO}]$, 58 (100) $[\text{Me}_2\text{NCH}_2^+]$. Elementaranalyse: Gef.: C 59.94, H 8.44, N 5.29. $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{O}_2$ (558.06) ber.: C 60.26, H 7.94, N 5.01%.

4.2. Bis[carbonyl-(1-[2-(*N,N*-dimethylammonium)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)nickel(I)-tetrafluorborat] (3)

Zu einer Lösung von 245 mg (0.44 mmol) **2** in 30 ml Et_2O tropft man bei -40°C eine Lösung von 150 mg (0.92 mmol) HBF_4 in Diethylether. Die weinrote Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Es fällt ein dunkelroter Niederschlag aus. Nach-

dem sich das Präzipitat abgesetzt hat, entfernt man die überstehende Lösung mit einer Spritze und wäscht den Rückstand mehrmals mit je 20 ml Et₂O und Pentan. Verbindung **3** wird in Form eines luftstabilen, dunkelroten Feststoffes erhalten. Ausb.: 210 mg (65%) **3**. Smp.: 140°C (Zersetzung). ¹H-NMR (CD₃NO₂): δ 1.82, 1.84 (2 s, 2 × 12H, Cp-CH₃), 2.82 (t, ³J_{HH} = 6 Hz, 4H, Cp-CH₂), 3.03 (s, 12 H, N(H)CH₃), 3.06 (m, 4H, CH₂N(H)Me₂). ¹³C-NMR (CD₃NO₂): δ 9.1, 9.4 (Cp-CH₃), 21.0 (Cp-CH₂), 44.5 (N(H)CH₃), 59.3 (CH₂N(H)Me₂), 100.5, 102.8, 104.5 (Ring-C), 235.4 (CO). IR (KBr-Pressling): ν 1815, 1857 cm⁻¹ (CO). Elementaranalyse: Gef.: C 45.90, H 6.53, N 3.90. C₂₈H₄₆B₂F₈N₂Ni₂O₂ (733.67) ber.: C 45.83, H 6.31, N 3.81%.

4.3. Bis[carbonyl-(1-[2-(*N,N,N*-trimethylammonium)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)nickel(I)-iodid] (**4**)

Zu einer Lösung von 200 mg (0.35 mmol) **2** in 15 ml Et₂O tropft man bei Raumtemperatur 130 mg (0.92 mmol) MeI. Die weinrote Lösung wird 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Es fällt ein dunkelroter Niederschlag aus. Nachdem sich das Präzipitat abgesetzt hat, entfernt man die überstehende Lösung mit einer Spritze und wäscht den Rückstand mehrmals mit je 20 ml Et₂O und Pentan. Verbindung **4** wird in Form eines luftstabilen, hellroten Feststoffes erhalten. Ausb.: 240 mg (81%) **4**. Smp.: 70°C (Zersetzung). ¹H-NMR (CD₃NO₂): δ 1.86, 1.89 (2 s, 2 × 12H, Cp-CH₃), 2.84 (m, 4H, Cp-CH₂), 3.17 (m, 4H, CH₂NMe₃), 3.30 (s, 18 H, N(CH₃)₃). ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆): δ 8.3, 8.8 (Cp-CH₃), 17.5 (Cp-CH₂), 51.9 (NCH₃), 64.1 (CH₂NMe₃), 98.8, 100.8, 102.3 (Ring-C), 236.4 (CO). IR (KBr-Pressling): ν 1812, 1857 cm⁻¹ (CO). Elementaranalyse: Gef.: C 42.86, H 6.35, N 3.38. C₃₀H₅₀I₂N₂Ni₂O₂ (841.93) ber.: C 42.79, H 5.98, N 3.32%.

4.4. 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl(trimethylphosphan)nickel(II)-iodid (**5**)

Zu 1.12 g (2.00 mmol) **2** in 15 ml Et₂O tropft man bei -25°C 500 mg (2.00 mmol) I₂ in 15 ml Diethylether. Anschließend werden 305 mg (4.00 mmol) PMe₃ in 10 ml Benzol zugetropft. Man rührt 14 h bei Raumtemperatur. Man entfernt die Solventien im Vakuum, nimmt den Rückstand in 20 ml Toluol auf und filtriert. Das Solvens wird erneut im Vakuum entfernt. Man erhält **5** als ein luftempfindliches, rotbraunes Öl. Ausb.: 1.36 g (75%) **5**. ¹H-NMR (C₆D₆): δ 1.07 (d, 9H, ²J_{PH} = 8.52 Hz, P(CH₃)), 1.54, 1.62 (2 s, 2 × 6H, Cp-CH₃), 2.14 (s, 6 H, NCH₃), 2.36 (m, 4H, Cp-CH₂ und CH₂NMe₂). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ 11.0, 11.5 (Cp-

CH₃), 19.1 (d, ¹J_{PC} = 29 Hz, P(CH₃)), 24.4 (Cp-CH₂), 45.6 (NCH₃), 61.4 (CH₂NMe₂), 101.7, 104.1, 106.4 (Ring-C). ³¹P-NMR (C₆D₆): δ -6.4. MS (EI), *m/z* (%): 377 (15) [M⁺ - PMe₃], 127 (2) [I⁺], 58 (100) [Me₂NCH₂⁺]. Elementaranalyse: Gef.: C 44.81, H 7.18, N 2.82. C₁₆H₃₁INNiP (453.99) ber.: C 42.32, H 6.88, N 3.08%.

4.5. Bis[carbonyl-(1-[2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)palladium(I)] (**6**)

Zu einer Suspension von 1.00 g (5.90 mmol) [Pd(CO)Cl]_n in 70 ml THF tropft man bei -25°C eine Lösung von 0.75 g (2.95 mmol) [(C₅Me₄CH₂CH₂-NMe₂)MgCl]₂ in 15 ml CH₂Cl₂. Man rührt 2 h bei -25°C und entfernt das Lösungsmittel bei dieser Temperatur im Vakuum. Anschließend extrahiert man den Rückstand mit 200 ml vorgekühlten Hexan (-30°C) und filtriert in einen ebenfalls vorgekühlten Kolben. Nach Entfernen des Solvens bei -25°C im Vakuum erhält man 900 mg eines thermolabilen rotbraunen Öls. IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen den gewünschten Komplex **6** im Gemisch mit freiem Liganden Cp⁺H (Isomergemisch) im Verhältnis 1:1. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.98, 0.99 (2 d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 3H, Cp-CH₃, Ligand), 1.74–1.81 (m, 11 H, =C-CH₃, CH₂, Ligand), 1.82, 1.89 (2 s, 2 × 12H, Cp-CH₃, Komplex), 2.14 (s, 12 H, NCH₃, Komplex), 2.15, 2.24, 2.26 (3 s, 6 H, NCH₃, Ligand), 2.2 (m, 4H, Cp-CH₂, Komplex), 2.21–2.37 (m, 2 H, CH₂NMe₂, Ligand), 2.49 (m, 4H, CH₂NMe₂, Komplex), 2.42–2.66 (m, 1 H, CH, Ligand). IR (Hexan): ν 1835 cm⁻¹ (CO).

4.6. Allyl(1-[2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)palladium(II) (**7**)

Zu einer Lösung von 500 mg (1.37 mmol) (C₃H₅)₂Pd₂Cl₂ in 5 ml THF und 5 ml Benzol wird bei -40°C eine Lösung von 546 mg (2.74 mmol) (C₅Me₄CH₂CH₂NMe₂)Li (**1**) (dargestellt durch Zugabe von 1.8 ml einer 1.58 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zu 530 mg (2.74 mmol) 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl in 10 ml Ether) getropft. Man rührt 2 h bei -40°C und erwärmt langsam auf 0°C. Die Solventien werden im Vakuum entfernt und der Rückstand schnell mit 20 ml Hexan extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Solvens im Vakuum erhält man **7** als hochviskoses, thermolabiles dunkelrotes Öl, welches sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten zersetzt. Ausb.: 640 mg (69%) **7**. ¹H-NMR (C₆D₆): δ 2.05, 2.08 (d, ³J_{HH} = 8 Hz, 2H, allyl-H), 2.08, 2.11 (2s, 2 × 6H, Cp-CH₃), 2.20 (s, 6H, NCH₃), 2.34 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, Cp-CH₂), 2.70 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, CH₂NMe₂), 2.99 (d, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 2H, allyl-H), 4.77 (m, 1H, allyl-H). ¹³C-NMR

(Toluol- d_8 , -60°C): δ 11.2, 11.3 (Cp- CH_3), 24.0 (Cp- CH_2), 44.5 (allyl- C_2 u. C_3), 45.5 (NCH $_3$), 63.9 (CH $_2$ NMe $_2$), 95.1 (allyl- C_1), 104.2, 104.6, 108.2 (Ring-C). MS (EI), m/z (%): 147 (4) [C $_3$ H $_5$ Pd $^+$], 58 (100) [Me $_2$ NCH $_2^+$], 41 (9) [C $_3$ H $_5^+$]. Elementaranalyse: Aufgrund der hohen Thermolabilität konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

4.7. 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)trimethylplatin(IV) (8)

Zu einer Lösung von 596 mg (2.99 mmol) (C $_5$ Me $_4$ CH $_2$ CH $_2$ NMe $_2$)Li (1) in THF (dargestellt durch Zugabe von 1.9 ml einer 1.58 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan bei -60°C zu 578 mg (2.99 mmol) 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien in 20 ml THF) gibt man bei -78°C 275 mg (0.75 mmol) [IPtMe $_3$] $_4$. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur und rührt weitere 3 Tage. Anschließend werden die Solventien im Vakuum entfernt, der dunkelbraune Rückstand mit 3×25 ml Hexan extrahiert und filtriert. Nach erneutem Entfernen des Solvens im Vakuum erhält man **8** als gelbes Öl. Ausb.: 970 mg (75%) **8**. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl $_3$): δ 0.36 (s, $^2J_{\text{HPt}} = 79$ Hz, 9H, Pt-CH $_3$), 1.69 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 6.1$ Hz, 6H, Cp-CH $_3$), 1.76 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 6.3$ Hz, 6H, Cp-CH $_3$), 2.30 (m, 2H, Cp-CH $_2$), 2.35 (s, 6H, NCH $_3$), 2.36 (m, 2H, CH $_2$ NMe $_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl $_3$): δ -11.6 (s, $^1J_{\text{CPt}} = 719$ Hz, Pt-CH $_3$), 7.7, 8.0 (Cp-CH $_3$), 21.3 (Cp-CH $_2$), 45.3 (NCH $_3$), 59.5 (CH $_2$ NMe $_2$), 100.7, 101.8, 103.8 (Ring-C). $^{195}\text{Pt-NMR}$ (CDCl $_3$): δ -5753.4 ($\nu_{1/2} = 40$ Hz). MS (EI) m/z (%): 432 (2) [M $^+$], 387 (3) [M $^+ - 3\text{CH}_3$], 344 (2) [M $^+ - \text{Me}_2\text{NCH}_2 - 2\text{CH}_3$], 58 (100) [Me $_2$ NCH $_2^+$]. Elementaranalyse: Obwohl die NMR-Spektren das Vorliegen einer reinen Verbindung bestätigen, konnte bislang keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

4.8. 1-[2-(*N,N*-Dimethylammonium)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)trimethylplatin(IV)-tetrafluoroborat (9)

Zu einer Lösung von 450 mg (1.04 mmol) **8** in 20 ml Et $_2$ O tropft man bei -30°C 162 mg (1.00 mmol) einer 54%igen Lösung von HBF $_4$ in Ether. Beim langsamen Erwärmen der gelben Lösung auf Raumtemperatur fällt ein orange-gelber Niederschlag aus. Man rührt weitere 4 h bei Raumtemperatur. Nachdem sich das Präzipitat abgesetzt hat, entfernt man die überstehende Lösung mit einer Spritze und wäscht den Rückstand jeweils mit 2×20 ml Pentan und Et $_2$ O. Verbindung **9** wird in Form eines relativ thermo- und luftstabilen orange-gelben Feststoffes erhalten. Ausb.: 270 mg (50%) **9**. Smp.: 145°C (Zersetzung). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl $_3$): δ 0.41 (s, $^2J_{\text{HPt}} = 78.9$ Hz, 9H, Pt-CH $_3$), 1.70 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 6.4$ Hz, 6H, Cp-CH $_3$), 1.80 (s, 6H, Cp-CH $_3$), 2.62 (m, 2H,

Cp-CH $_2$), 2.97 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 6H, N(H)(CH $_3$) $_2$), 3.00 (m, 2H, CH $_2$ N(H)Me $_2$), 8.06 (m, 1H, NH(CH $_3$) $_2$). $^1\text{H-NMR}$ (CD $_3$ NO $_2$): δ 0.40 (s, $^2J_{\text{HPt}} = 79.4$ Hz, 9H, Pt-CH $_3$), 1.77 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 7$ Hz, 6H, Cp-CH $_3$), 1.86 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 6.5$ Hz, 6H, Cp-CH $_3$), 2.72 (m, 2H, Cp-CH $_2$), 3.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 6H, N(H)(CH $_3$) $_2$), 3.29 (m, 2H, CH $_2$ N(H)Me $_2$), 6.98 (m, 1H, NH(CH $_3$) $_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl $_3$): δ -11.3 (s, $^1J_{\text{CPt}} = 717$ Hz, Pt-CH $_3$), 7.7 (Cp-CH $_3$), 19.1 (Cp-CH $_2$), 43.8 (NCH $_3$), 57.8 (CH $_2$ NMe $_2$), 94.8, 102.5, 105.7 (Ring-C). $^{195}\text{Pt-NMR}$ (CDCl $_3$): δ -5748.5. Elementaranalyse: Gef.: C 35.30, H 5.93, N 2.43. C $_{16}$ H $_{32}$ BF $_4$ NPt (520.32) ber.: C 36.93, H 6.19, N 2.69%.

4.9. Fluorodimethyl-1-[2-(*N,N*-dimethylammonium)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)platin(IV)-tetrafluoroborat (10)

Zu einer Lösung von 730 mg (1.69 mmol) **8** in 30 ml CH $_3$ CN tropft man bei -30°C 555 mg (3.40 mmol) einer 54%igen Lösung von HBF $_4$ in Diethylether. Beim langsamen Erwärmen der vorher gelben Lösung verfärbt sich diese nach weinrot. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 14 h gerührt. Man entfernt das Solvens im Vakuum und nimmt den Rückstand in 20 ml THF auf. Dabei fällt ein orange-gelber Feststoff aus. Nachdem sich das Präzipitat abgesetzt hat, entfernt man die überstehende Lösung mit einer Spritze und wäscht den Rückstand mit THF. Verbindung **10** wird in Form eines orange-gelben Feststoffes erhalten. Die Verwendung von CH $_2$ Cl $_2$ als Lösungsmittel liefert das gleiche Ergebnis. Ausb.: 300 mg (34%) **10**. Smp.: 110°C (Zersetzung). $^1\text{H-NMR}$ (CD $_3$ NO $_2$): δ 1.30 (s, $^2J_{\text{HPt}} = 79.1$ Hz, 6H, Pt-CH $_3$), 1.99 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 17.52$ Hz, 6H, Cp-CH $_3$), 2.07 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 17.9$ Hz, 6H, Cp-CH $_3$), 2.85 (m, 2H, Cp-CH $_2$), 3.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.17$ Hz, 6H, N(H)(CH $_3$) $_2$), 3.36 (m, 2H, CH $_2$ N(H)Me $_2$), 7.06 (m, 1H, NH(CH $_3$) $_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD $_3$ NO $_2$): δ -1.7 (s, $^1J_{\text{CPt}} = 666.25$ Hz, Pt-CH $_3$), 8.8 (Cp-CH $_3$), 20.5 (Cp-CH $_2$), 45.1 (NCH $_3$), 57.5

Tabelle 5

Daten zur Kristallstrukturanalyse von **2**

Formel: C $_{28}$ H $_{44}$ N $_2$ Ni $_2$ O $_2$; Molmasse: 558.07; Kristallgröße: $0.50 \times 0.50 \times 0.05$ mm; Kristallfarbe: braun; Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: $P\bar{1}$; $a = 9.028$ (4), $b = 9.919$ (5), $c = 16.808$ (9); $\alpha = 96.99$ (4), $\beta = 99.47$ (4), $\gamma = 104.19$ (4), $V = 1418.5$ (12) Å 3 ; $Z = 2$; $d_{\text{ber}} = 1.307$ g cm $^{-3}$; $\mu = 1.353$ mm $^{-1}$; $F(000) = 596$; Diffraktometer: Siemens P2 $_1$; Meßmethode: ω -Scan; Messbereich 2θ : 4–55°; Meßtemperatur: 173 K; Strahlung: Mo K α ($\lambda = 0.71073$ Å); Anzahl gemessener Reflexe: 7339 (+ h , $\pm k$, $\pm l$); davon 6541 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0759$); Anzahl verfeinerter Parameter: 319; Strukturlösung mittels direkter Methode, Wasserstoffe an berechneten Positionen, alle anderen Atome anisotrop verfeinert. $R_F = 0.058$; $wR_{F^2} = 0.164$ basierend auf 4148 Refl. mit $F_O > 4\sigma(F_O)$; maximale Restelektronendichte: 1.0 e Å $^{-3}$.

Tabelle 6

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

	x	y	z	U(eq) ^a
Ni(2)	2679(1)	4379(1)	3335(1)	21(1)
Ni(1)	2158(1)	1871(1)	3087(1)	22(1)
O(1)	5023(4)	3350(4)	2694(3)	48(1)
O(2)	595(5)	2947(4)	4265(2)	52(1)
N(1)	-2394(5)	-1497(5)	262(2)	37(1)
N(2)	-1316(5)	4475(5)	904(3)	40(1)
C(1)	2352(5)	129(5)	2286(3)	26(1)
C(2)	2953(6)	38(5)	3124(3)	31(1)
C(3)	1731(6)	-40(5)	3555(3)	32(1)
C(4)	349(6)	9(5)	2976(3)	31(1)
C(5)	727(5)	73(4)	2196(3)	26(1)
C(6)	3257(6)	129(6)	1612(3)	40(1)
C(7)	4591(6)	8(5)	3451(4)	46(1)
C(8)	1785(8)	-155(6)	4452(3)	51(2)
C(9)	-1245(6)	-125(6)	3178(4)	47(1)
C(10)	-378(6)	48(5)	1415(3)	34(1)
C(11)	-1265(6)	-1450(5)	1002(3)	40(1)
C(12)	-2893(8)	-2900(8)	-237(5)	86(3)
C(13)	-3756(6)	-1103(7)	450(4)	48(1)
C(14)	3849(5)	3239(5)	2929(3)	31(1)
C(15)	1397(6)	3035(5)	3785(3)	30(1)
C(16)	3577(5)	6205(5)	2846(3)	27(1)
C(17)	4290(5)	6362(5)	3697(3)	27(1)
C(18)	3098(5)	6269(4)	4160(3)	25(1)
C(19)	1629(5)	6041(4)	3582(3)	26(1)
C(20)	1957(5)	6076(4)	2781(3)	25(1)
C(21)	4443(6)	6326(6)	2152(3)	39(1)
C(22)	6011(6)	6677(5)	4025(3)	41(1)
C(23)	3264(7)	6437(6)	5077(3)	43(1)
C(24)	63(6)	5919(5)	3808(3)	39(1)
C(25)	758(6)	5993(5)	2028(3)	36(1)
C(26)	51(6)	4533(6)	1521(3)	37(1)
C(27)	-2678(7)	4323(9)	1273(5)	75(2)
C(28)	-1606(7)	3338(7)	219(3)	57(2)

^a U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

(CH_2NMe_2), 105.2, 112.3 (Ring-C). ¹⁹⁵Pt-NMR (CD_3NO_2): δ -5572. ¹¹B-NMR (CD_3NO_2): δ -18.4. ¹⁹F-NMR (CD_3NO_2): δ -151.54 (s, 1F, Pt-F), -151.59 (s, 4F, BF_4^-). Elementaranalyse: Obwohl die NMR-Spektren das Vorliegen einer reinen Verbindung bestätigen, konnte bislang keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

4.10. Röntgenstrukturanalyse von 2

Tabelle 5 enthält Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse und Tabelle 6 die Atomparameter [34]. Es wurden die Programme Siemens SHELXTL PLUS und SHELXL-93 benutzt. Die Absorptionskorrektur erfolgte semi-empirisch mittels ψ -scans.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung sowie der Degussa AG

(Frankfurt) und der BASF AG (Ludwigshafen) für die freundlichen Chemikalienspenden.

Literatur und Bemerkungen

- [1] P. Jutzi, J. Dahlhaus und M. Bangel, *J. Organomet. Chem.*, 460 (1993) C13.
- [2] J. Dahlhaus, P. Jutzi und M. Bangel, *J. Organomet. Chem.*, 474 (1994) 55.
- [3] P. Jutzi und M. Bangel, *J. Organomet. Chem.*, 480 (1994) C18.
- [4] P. Jutzi, M.O. Kristen, J. Dahlhaus, B. Neumann und H.-G. Stammler, *Organometallics*, 12 (1993) 2980.
- [5] P. Jutzi, J. Dahlhaus und M.O. Kristen, *J. Organomet. Chem.*, 450 (1993) C1.
- [6] P. Jutzi, M.O. Kristen, B. Neumann und H.-G. Stammler, *Organometallics*, 13 (1994) 3854.
- [7] P. Jutzi und J. Kleimeier, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [8] T.-F. Wang und Y.-S. Wen, *J. Organomet. Chem.*, 439 (1992) 155.
- [9] W.A. Hermann, R. Anwänder, F.C. Munck und W. Scherer, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 331.
- [10] (a) T.-F. Wang, T.-Y. Lee, J.-W. Chou und C.-W. Ong, *J. Organomet. Chem.*, 423 (1992) 31; (b) T.-F. Wang, T.-Y. Lee, Y.-S. Wen und L.-K. Lin, *J. Organomet. Chem.*, 403 (1991) 353; A. Avey, T.J.R. Weakley und D.R. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 7706.
- [11] J. Okuda, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1649.
- [12] U. Böhme und K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, 472 (1994) 39.
- [13] P.J. Shapiro, E. Bunel, W.P. Schäfer und J.E. Bercaw, *Organometallics*, 9 (1990) 867.
- [14] (a) D.M. Bensley, Jr., und E.A. Mintz, *J. Organomet. Chem.*, 353 (1988) 93; (b) J. Szymoniak, J. Besançon, A. Dormond und C. Moise, *J. Org. Chem.*, 55 (1990) 1429; (c) M. Ogasawara, D.T. Mallin, D.W. Macomber, M.D. Rausch, R.D. Rogers und A.N. Rollins, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) 41; (d) D.A. Laske, R. Duchateau und J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 462 (1993) 149; (e) R. Fandos, A. Meetsma und J.H. Teuben, *Organometallics*, 10 (1991) 59; (f) R.T. Kettenbach, W. Bonrath und H. Butenschön, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1657; (g) Tomás Cuenca, J.C. Flores und P. Rayo, *J. Organomet. Chem.*, 462 (1993) 191; (h) H.G. Alt, J.S. Han und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) 89; (i) J. Okuda, *Comments Inorg. Chem.*, 16 (1994) 185.
- [15] (a) C. Charrier und F. Mathey, *J. Organomet. Chem.*, 170 (1979) C41; (b) Q. Huang und Y. Qian, *Synthesis*, (1987) 910; (c) J. Okuda und K.H. Zimmermann, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) C1; (d) U. Siemeling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 1335; (e) U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.*, 429 (1992) C14; (f) U. Siemeling und G. Hüffmann, *J. Organomet. Chem.*, 475 (1994) 229; (g) U. Siemeling, B. Neumann und H.-G. Stammler, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1311; (h) H. Lehmkühl, J. Näser, G. Mehler, T. Keil, F. Danowski, R. Benn, R. Mynott, G. Schroth, B. Gabor, C. Krüger und P. Betz, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 441; (i) J. Okuda und K.H. Zimmermann, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 637; (j) J. Okuda und K.H. Zimmermann, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1645; (k) Y. Ng Cheong Chan, G.S.W. Craig, R.R. Schrock und R.E. Cohen, *Chem. Mater.*, 4 (1992) 885; (l) M. Lin, K.A. Fallis, G.A. Anderson, N.P. Rath und M.Y. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 4687.
- [16] N.M. Boag, A.J. Goodby und R. Quyoum, *Organometallics*, 11 (1992) 3135.
- [17] J.J. Maj, A.D. Rae und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3054.
- [18] T. Mise und H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.*, 164 (1979) 391.

- [19] J. Dahlhaus, *Dissertation*, Universität Bielefeld, 1993.
- [20] L.R. Byers und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 680.
- [21] Dimethylamino-substituierte Cyclopentadienyl-Übergangsmetall-Komplexe mit nicht-kordinierender N-Funktion fallen erfahrungsgemäß häufig als Öle an.
- [22] N.M. Boag, D. Boucher, J.A. Davies, R.W. Miller, A.A. Pinkerton und R. Syed, *Organometallics*, 7 (1988) 791.
- [23] H. Werner, G.T. Crisp, P.W. Jolly, H.-J. Kraus und C. Krüger, *Organometallics*, 2 (1983) 1369.
- [24] L.D. Boardman und R.A. Newmark, *Magn. Reson. Chem.*, 30 (1992) 481.
- [25] D.S. Yang, G.M. Bancroft, R.J. Puddephatt, B.E. Bursten und S.D. McKee, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 872.
- [26] W. Rockensüss, H.W. Roesky, J.W. Gilje und M. Noltemeyer, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 27 (1990) 599.
- [27] S. Roth, V. Ramamoorthy und P.R. Sharp, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 3345.
- [28] W.A. Herrmann und C.W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1588.
- [29] P. Jutzi und J. Dahlhaus, *Synthesis*, (1993) 684.
- [30] T. Redeker, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, 1994.
- [31] Y. Tatsuno, T. Yoshida und S. Otsuka, *Inorg. Synth.*, 19 (1979) 220.
- [32] W. Schnabel und E. Kober, *J. Organomet. Chem.*, 19 (1969) 455.
- [33] P.L. Goggin und R.J. Goodfellow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2355.
- [34] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformations-zentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58790, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.