

Preliminary communication

Der (*N,N*-Dimethylaminoethyl)cyclopentadienyl-Ligand in der Komplexchemie von Titan und Zirkon

Peter Jutzi *, Jürgen Kleimeier

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

Eingegangen den 15. Juni 1994

Abstract

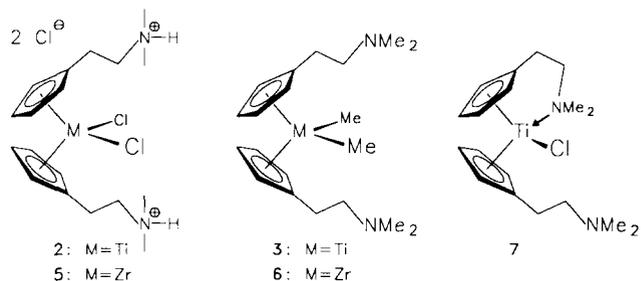
The first titanium(III, IV) and zirconium(IV) complexes containing the *N,N*-dimethylaminoethylcyclopentadienyl ligand have been synthesized following classical procedures. The coordination behaviour of the dimethylamino function is described on the basis of ¹H-NMR and X-ray crystal structure informations.

Keywords: *N,N*-dimethylaminoethylcyclopentadienyl titanium complexes; *N,N*-dimethylaminoethylcyclopentadienyl zirconium complexes; Cyclopentadienyl; Titanium; Zirconium

Cyclopentadienyl-Systeme mit Stickstoff-funktionalisierter Seitenkette finden augenblicklich vermehrt Eingang in die Komplexchemie von s-, p-, d- und f-Block-Elementen [1]. Der Einbau einer N-Funktion kann die Löslichkeit sowie das Assoziationsverhalten entsprechender Komplexe beeinflussen und steuern auf katalytische Prozesse wirken. In dieser Arbeit stellen wir die ersten Titan- und Zirkonkomplexe mit dem *N,N*-Dimethylaminoethylcyclopentadienyl-Liganden [2] vor.

Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten Cp⁺Na [3,4] mit Titantrichlorid in THF erhält man eine tiefrote Lösung, die den Komplex Cp₂⁺TiCl₂ (1) enthält. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man einen rotbraunen, bisher noch nicht näher charakterisierten Feststoff. Durch Zugabe von HCl läßt sich dieser Feststoff quantitativ in das wasserlösliche dunkelrote Dihydrochlorid Cp₂⁺TiCl₂ * 2HCl (2) überführen. Versetzt man eine in THF hergestellte Lösung von (1) mit zwei Äquivalenten Methylithium, so entsteht nahezu quantitativ die luftempfindliche Dimethyltitan-Verbindung Cp₂⁺TiMe₂ (3) als thermolabiles gelbes Öl. Ähnliche Beobachtungen macht man in der Zirkon-Chemie. Durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten Cp⁺Li

[5] mit Zirkontetrachlorid in THF erhält man einen noch nicht vollständig charakterisierten beigen Feststoff der Zusammensetzung Cp₂⁺ZrCl₂ (4). Verbindung 4 läßt sich mit HCl quantitativ in das Methanol-lösliche Dihydrochlorid Cp₂⁺ZrCl₂ * 2HCl (5) überführen. Die Umsetzung von (4) mit zwei Äquivalenten Methylithium führt in geringen Ausbeuten zur Dimethylzirkon-Verbindung Cp₂⁺ZrMe₂ (6), die als luftempfindliches gelbes Öl anfällt. Im Gegensatz zu den meisten bekannten Titanocen- und Zirkonocendichloriden sind die Verbindungen 1 und 4 sehr empfindlich gegenüber Hydrolyse, wobei unter anderem die Hydrochloride 2 und 5 entstehen.



Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten Cp⁺Li mit Titantrichlorid in Toluol erhält man in guter Ausbeute den extrem luftempfindlichen paramagnetischen Komplex Cp₂⁺TiCl (7) als türkisfarbene Kristalle. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß Verbindung 7 im

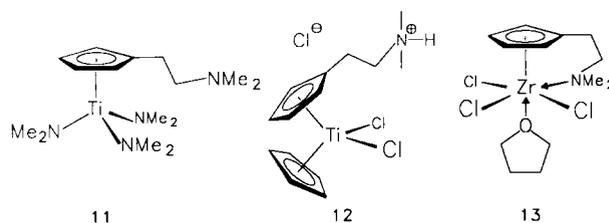
* Corresponding author.

Tabelle 1
ESR-Daten von 7–10

Verbindung	g-Wert	Lösungsmittel
7	1.9817	THF
	1.9795	Toluol
8	1.9838	Toluol
9	1.9815	Toluol
10	1.9834	THF

Bruker ECS 106, 9.43 GHz, 298 K, 10^{-5} – 10^{-3} molare Lösungen.

Kristall monomer vorliegt und die freie Koordinationsstelle am Titan-Zentrum durch die Amino-Funktion eines Cp⁺-Liganden besetzt wird. Verbindung 7 läßt sich durch Reaktion mit HCl quantitativ in das Dihydrochlorid 2 überführen. Wie erste Experimente zeigen, kann die Cl-Funktion in 7 durch einen organischen Rest ersetzt werden. Die bei der Umsetzung mit Methyl- bzw. Benzylolithium entstehenden Komplexe Cp₂⁺TiMe (8) und Cp₂⁺TiCH₂C₆H₅ (9) entziehen sich aufgrund ihrer öligen Konsistenz und ihrer paramagnetischen Eigenschaften einer kristallographischen bzw. NMR-spektroskopischen Charakterisierung. Durch Umsetzung von 7 mit Silbertetraphenylborat erhält man einen dunkelblauen extrem luftempfindlichen Feststoff, dessen Löslichkeitsverhalten für das Vorliegen des ionischen Komplexes Cp₂⁺Ti⁺BPh₄⁻ (10) spricht. Die von den Ti(III)-Verbindungen 7–10 aufgenommenen ESR-Spektren sind mit dem Vorliegen von Metallocen-Strukturen vereinbar [6] (Tabelle 1).



Die Umsetzung von Cp⁺H mit Tetrakis(dimethylamino)titan in Toluol liefert Cp⁺Ti(NMe₂)₃ (11) als dunkelrotes luftempfindliches Öl. Wie schon von Lappert et al. für die analoge Verbindung C₅H₅Ti(NMe₂)₃ gezeigt wurde, läßt sich eine Zweitsubstitution durch einen Überschuß Cp⁺H und drastischere Reaktionsbedingungen nicht erreichen [7]. Einen ungewöhnlichen Zugang zu einem asymmetrischen Titanocendichlorid bietet die Reaktion von CpTiCl₃ mit Cp⁺SiMe₃ [8] in siedendem Toluol. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufnahme in Methanol erhält man in guten Ausbeuten das Hydrochlorid CpCp⁺TiCl₂ * HCl (12) als dunkelrote Kristalle.

Die Umsetzung von Cp⁺SiMe₃ mit Zirkontetrachlorid in THF liefert in guten Ausbeuten den Komplex Cp⁺ZrCl₄ * THF (13). Die Röntgenstrukturanalyse von 13 zeigt, daß neben einem THF-Molekül auch die Amino-Gruppe des Cp⁺-Liganden intramolekular an das Zr-Zentrum koordiniert.

Die hier beschriebenen Verbindungen sind, mit Ausnahme der paramagnetischen Ti(III)-Komplexe, ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tabelle 2).

Tabelle 2
¹H-NMR-Daten

Verbindung	δ (C ₅ H ₄), ppm	δ (NCH ₃), ppm	δ(CH ₂ CH ₂ NMe ₂), ppm	δ (M-CH ₃), ppm
1 (CDCl ₃) ^a	6.33 (m, 4H) 6.40 (m, 4H)	2.36 (s, 12 H)	2.71 (m, 4H) 2.98 (m, 4H)	
2 (CD ₃ OD)	6.44 (m, 4H) 6.68 (m, 4H)	2.89 (s, 12H)	3.20 (m, 4H) 3.46 (m, 4H)	
3 (C ₆ D ₆)	5.41 (m, 4H) 5.77 (m, 4H)	2.12 (s, 12H)	2.48 (m, 4H) 2.59 (m, 4H)	0.06 (s, 6H)
4 (CDCl ₃) ^a	5.92 (m, 2H) 6.16 (m, 2H) 6.24 (m, 4H)	2.54 (s, 12H)	2.81 (m, 4H) 2.95 (m, 4H)	
5 (CD ₃ OD)	6.40 (m, 4H) 6.57 (m, 4H)	2.92 (s, 12 H)	3.11 (m, 4H) 3.41 (m, 4H)	
6 (C ₆ D ₆)	5.53 (m, 4H) 5.76 (m, 4H)	2.11 (s, 12 H)	2.39 (m, 4H) 2.58 (m, 4H)	-0.21 (s, 6H)
11 (C ₆ D ₆)	5.85 (m, 2H) 5.88 (m, 2H)	2.15 (s, 6H)	2.46 (m, 2H) 2.70 (m, 2H)	
12 (CDCl ₃)	6.28 (t, J = 2.6 Hz, 2H) 6.42 (t, J = 2.6 Hz, 2H) 6.59 (s, Cp-H, 5H)	2.84 (d, J = 4.9 Hz, 6H)	3.45 (s, 4H)	
13 (CDCl ₃)	6.55 (m, 2H) 6.70 (m, 2H)	2.60 (s, 6H)	2.91 (t, J = 6.3 Hz, 2H) 3.15 (t, J = 6.3 Hz, 2H)	

Bruker AM 300, 300.1 MHz, ext. TMS,

^a Lösliche Anteile des anfallenden Feststoffes.

Für die Protonen am Cp-Ring findet man abgesehen von **4** jeweils das erwartete AA'BB'-Spektrum. Nach unseren Erfahrungen kann man aus der Verschiebung der Protonenresonanz der Aminomethyl-Gruppen auf die Funktion des Amino-Liganden schließen. Resonanzen um 2.2 ppm entsprechen denen des freien Liganden und zeigen, daß die Aminofunktion nicht an das Metall-Zentrum koordiniert (Verbindungen **1**, **3**, **5** und **11**). Hingegen weisen Resonanzen um 2.6 ppm auf eine Koordination hin (Verbindungen **4** und **13**). Verschiebungen um 2.8 ppm sind charakteristisch für Ammoniumsalze (Verbindungen **2**, **5** und **12**). Von allen Verbindungen liegen befriedigende Elementaranalysen vor. Ergänzende Studien zur Charakterisierung der hier vorgestellten Verbindungen sowie Untersuchungen zum Einsatz in der Katalyse sind in Arbeit.

Dank

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. Dirk Sölter im Arbeitskreis von Prof. Müller für die Messung der ESR-Spektren und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur und Bemerkungen

- [1] (a) T.-F. Wang und Y.-S. Wen, *J. Organomet. Chem.*, **439** (1992), 155–162; (b) W.A. Herrmann, R. Anwender, F.C. Munck und W. Scherer, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 331–337; (c) P. Jutzi, J. Dahlhaus und M.O. Kristen, *J. Organomet. Chem.*, **450** (1993) C1–C3; (d) P. Jutzi, M.O. Kristen, J. Dahlhaus, B. Neumann und H.-G. Stammler, *Organometallics*, **12** (1993) 2980–2985; (e) P. Jutzi, J. Dahlhaus und M. Bangel, *J. Organomet. Chem.*, **460** (1993) C13–C15; (f) P.J. Shapiro, E. Bunel, W.P. Schaefer und J.E. Bercaw, *Organometallics*, **9** (1990) 867–869.
- [2] T.-F. Wang, T.-Y. Lee, J.-W. Chou und C.-W. Ong, *J. Organomet. Chem.*, **423** (1992) 31–38.
- [3] Cp⁺ steht für den *N,N*-Dimethylaminocyclopentadienyl-Liganden.
- [4] Cp⁺ Na erhält man durch Umsetzung von Cp⁺ H mit Natriumhydrid in THF bei Raumtemperatur.
- [5] Cp⁺ Li erhält man durch Umsetzung von Cp⁺ H mit *n*-Butyllithium in THF bei Raumtemperatur.
- [6] (a) M.F. Lappert, C.J. Pickett, P.I. Riley und P.I.W. Yarrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 805–813; (b) J.W. Pattiasina, H.J. Heeres, F. van Bolhuis, A. Meetsma und J.H. Teuben, *Organometallics*, **6** (1987) 1004–1010; (c) E. Samuel und J. Vedel, *Organometallics*, **8** (1989) 237–241.
- [7] G. Chandra und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 1940–1945.
- [8] J. Dahlhaus, M. Bangel und P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, **474** (1994) 55–58.