

Journal of Organometallic Chemistry, 113 (1976) 225–232
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DI-CYCLOPENTADIENYL- UND DI-INDENYL-CALCIUM-KOMPLEXE MIT AMMONIAK UND TETRAHYDROFURAN

MARKO KIRILOV *, GALIN PETROV und CHRISTO ANGELOV

Chemische Fakultät der Universität "Kl. Ohridsky", Lehrstuhl für Organische Chemie, Sofia-26 (Bulgarien)

(Eingegangen den 26. November 1975)

Summary

Dicyclopentadienyl- and diindenyl-calcium and their complexes with twofold coordinated ammonia and tetrahydrofuran are obtained by metalation of cyclopentadiene or indene with calcium or calcium amide in liquid ammonia and subsequent treatment with tetrahydrofuran and heat. IR and ^1H NMR spectroscopy are used for structure elucidation. The reactivity of the complexes both in alkylation and in interaction with carbonyl compounds is studied. In this manner alkyl, hydroxyalkyl and alkylidene derivatives of cyclopentadiene and indene are obtained.

Zusammenfassung

Di-cyclopentadienyl-calcium und Di-indenyl-calcium werden als Komplexe selbst oder zweifach koordiniert mit Ammoniak und Tetrahydrofuran durch Metallierung von Cyclopentadien oder Inden mit Calcium oder Calciumamid in flüssigem Ammoniak und nachfolgende Behandlung mit Tetrahydrofuran bzw. Erhitzen erhalten. IR- und ^1H -NMR-Spektren werden für die Struktursicherung der Komplexe benützt.

Die Reaktivität der Komplexe wird bei Alkylierungen und in der Wechselwirkung mit Carbonylverbindungen studiert. Auf diese Weise werden Alkyl-, Hydroxyalkyl- und Alkylidenderivate von Cyclopentadien und Inden erhalten.

Einleitung

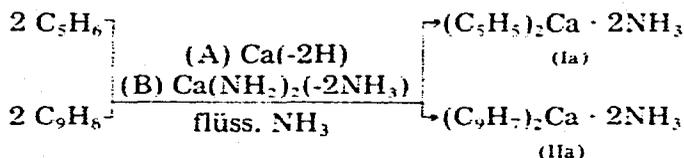
In der letzten Zeit haben sich die Untersuchungen über die Darstellung calciumorganischer Verbindungen durch die Anwendung neuer Methoden erweitert. Das bezieht sich auch auf Calciumkomplexe mit Liganden von aromatischem Charakter. Zum ersten Mal haben Ziegler und Mitarb. [1] in diesem Zusammen-

hang Di-cyclopentadienyl-calcium durch Umsetzung von Cyclopentadien mit Calciumcarbid in flüssigem Ammoniak dargestellt. Später haben Fischer und Mitarb. [2] zwei neue Methoden für die Darstellung desselben Komplexes, Metallierung von Cyclopentadien mit metallischem Calcium in THF bzw. mit CaH_2 mitgeteilt. Cyclopentadien wird auch von Bis-(phenyläthynyl)-calcium zum Di-cyclopentadienyl-calcium metalliert [3]. Vor einiger Zeit haben Kocheshkov und Mitarb. [4] Di-indenyl- und Di-fluorenyl-calcium durch Metallierung der entsprechenden CH-Säuren mit Di-aryl-calcium in THF und Allan et al. [5] diese Verbindungen durch Umsetzung der CH-Säuren mit Triphenylmethyl-calciumchlorid dargestellt.

Resultate und Diskussion

Im Zuge unserer Untersuchungen über die Darstellung, Struktur und Reaktionsfähigkeit der Calciumderivate einer ganzen Reihe von CH-Säuren wurde die gute Metallierungsfähigkeit der Systeme metallisches Calcium/flüssiges Ammoniak und Calciumamid/flüssiges Ammoniak bestätigt bzw. festgestellt [6]. In dieser Arbeit berichten wir über die Metallierung von Cyclopentadien und Inden mittels dieser Methoden.

In flüssigem Ammoniak verläuft die Metallierung der beiden CH-Säuren mit Calcium (Methode A) und Calciumamid (Methode B) bei äquivalenten Verhältnissen CH-Säure/Metallierungsreagenz (2 : 1) glatt und schnell bis zu den Di-ammoniakaten entsprechenden Calciumderivaten von Cyclopentadien und Inden:



Bei Ersatz des Ammoniaks durch THF in der Kälte kristallisieren die Komplexe $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (Ib) und $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{Ca} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (IIb) aus den filtrierten THF-Lösungen aus. Bei Erhitzen zum Sieden und Abkühlung auf -30°C scheiden sich aus konzentrierten THF-Lösungen die Komplexe $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca} \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (Ic) [7] und $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{Ca} \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (IIc) [5] ab. Dies bedeutet, dass unter diesen Bedingungen ein Ersatz der Solvensliganden dieser Komplexe möglich ist:



(Y = C_5H_5 und C_9H_7)

Über den Austausch der Solvensliganden THF und Pyridin in den entsprechenden Di-cyclopentadienyl-calcium-Komplexen berichteten bereits Allan et al. [7].

An der Luft sind alle erwähnten Calciumkomplexe instabil. Deshalb hat ihre Darstellung und Isolierung in Stickstoff-Atmosphäre zu erfolgen. Die isolierten Komplexe Ib, Ic, IIb und IIc fallen in farblosen Kristallen an. Durch Erhitzen auf ca. 170°C im Vakuum lassen sich aus ihnen die koordinierten Solvensmoleküle entfernen; eine teilweise Zersetzung der Komplexe ist dabei jedoch nicht zu ver-

hindern. Bei ca. 250° C sublimieren im Hochvakuum $(C_5H_5)_2Ca$ (Id) [2,7] und $(C_9H_7)_2Ca$ (IId) [5] ab.

Die Strukturen der Calciumverbindungen Ib, Ic und I Ib, I Ic wurden im festen Zustand IR-spektroskopisch und in DMSO-Lösung anhand ihrer 1H -NMR-Spektren untersucht.

Die charakteristischen IR-Frequenzen (Valenz- und Deformationsschwingungen C—C und C—H) der Cyclopentadienylanionen von Ib ähneln den bereits beschriebenen IR-Frequenzen von Ic [7] und Id [2,7], die des Di-indenylcalcium-komplexes I Ib den IR-Frequenzen der Indenylgruppe in den Komplexen I Ic [5] und I Id [5].

Sowohl die $\delta(C-H)$ -Frequenzen 750 und 789 cm^{-1} in Ib bzw. 745 und 770 cm^{-1} in I Ib wie auch die Abwesenheit von Metall—Ring-Frequenzen im Gebiet 500—550 cm^{-1} beweisen die ionogene Bindung [8] Calcium—Ligandenring in allen Komplexen. Die Banden bei 415, 440 und 495 cm^{-1} in den IR-Spektren von Ib und I Ib entsprechen den Ca—N-Valenzschwingungen. In $[Be(NH_3)_4]^{2-}$ liegt die entsprechende Frequenz bei 493 cm^{-1} [9]. Die Frequenzen der N—H-Valenzschwingungen bei 3360 und 3250 cm^{-1} in Ib und 3360 und 3275 cm^{-1} in I Ib wie auch die C—O—C-Valenzschwingungen des THF bei ca. 1045 cm^{-1} in Ib und I Ib verschieben sich in Richtung kleinerer Werte im Vergleich mit den entsprechenden Frequenzen des freien Ammoniaks (3414 und 3336 cm^{-1}) und THF (1070 cm^{-1}). Dies entspricht dem Koordinationscharakter [10] der Bindungen Solvensmoleküle—Calcium. Die N—H-Deformationsschwingungen in Ib und I Ib im Gebiet 600—800, 1300—1360 und 1550—1650 cm^{-1} können wegen der Absorption der Cyclopentadienyl- und Indenyl-Ringe in den gleichen Bereichen nicht eindeutig zugeordnet werden.

Das 1H -NMR-Spektrum des Komplexes Ib in DMSO ist durch ein einziges Singulett-Signal bei τ 4.45 ppm charakterisiert. Es entspricht den beiden Cyclopentadienyl-Anionen. Ähnliche Signale zeigen Ic (τ 4.55 ppm), Id (τ 4.50 ppm)

(Fortsetzung s. S. 230)

TABELLE 1

1H -NMR-SPEKTREN DES INDENYLANIONS UND DES INDENS BEI INNEREM STANDARD TMS (τ (ppm)) UND 80 MHz

| H | Signal | Ca-Komplex I Ib (DMSO) | Ca-Komplex [5] (DME) | Na-Komplex [12] (THF) | H | Signal | (DMSO) |
|---------|----------|---------------------------|-------------------------|--------------------------|---|------------|--------|
| H(1(3)) | Dublett | 3.95 | 4.15 | 4.07 | a | Multiplett | 3.10 |
| H(2) | Triplett | 3.15 | 3.58 | 3.40 | b | Multiplett | 3.45 |
| H(4(7)) | Quartett | 2.70 | 2.68 | 2.69 | X ₂ | Triplett | 6.71 |
| H(5(6)) | Quartett | 3.35 | 3.38 | 3.60 | | | |
| | | | | |  | Multiplett | 2.70 |

TABELLE 2

UMSETZUNGEN MIT DI-CYCLOPENTADIENYL-CALCIUM (Ib)

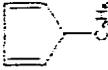
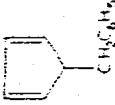
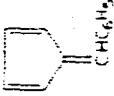
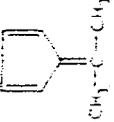
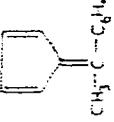
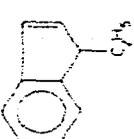
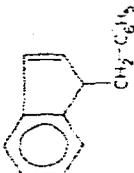
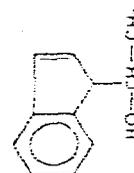
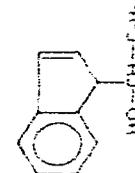
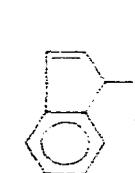
| Reagenz | Reaktions- bedingungen (Stunden/Lö- sungsmittel) | Reaktions- produkt | Sdp. (°C/mmHg) | Lit. | n_D^{20} | Lit. n_D^{20} (°) | Ausbeute (%) | Methode A | Methode B |
|----------------|---|---|----------------|------------------|------------|------------------------|--------------|-----------|-----------|
| C_2H_5I | 7/n. NH_3 |  | 100--105/460 | 98--101/760 [12] | 1.4692 | 1.4000(14) | 30 | 35 | |
| $C_6H_5CH_2Cl$ | 8/n. NH_3 |  | 128--130/20 | 115--125/15 [13] | 1.5542 | 1.5537(20) [15] | 38 | 44 | |
| C_6H_5CHO | 6/Äther |  | 66--68/0.1 | 70/0.01? [14] | 1.5340 | -- | 57 | 52 | |
| CH_3COCH_3 | 7/Äther |  | 52--55/20 | 44--45/10 [14] | 1.5457 | 1.5449(25) [16] | 42 | -- | |
| $C_6H_5COCH_3$ | 8/Äther |  | 85--90/0.5 | 98/1 [14] | 1.5290 | -- | 36 | 38 | |

TABELLE 3

UMSETZUNGEN MIT DI-INDENYL-CALCIUM (IIb)

| Reagenz | Reaktions- bedingungen (Stunden/Lös- ungsmittel) | Reaktions- produkt | Sdp. (°C/mmHg) Schmp. (°C) | Lit. Sdp. (°C/mmHg) Schmp. (°C) | n_D^{20} | Analyse Gef. | | Ausbeute (%) | |
|----------------|---|--|-------------------------------|---------------------------------------|------------|------------------|----------------|--------------|-----------|
| | | | | | | (ber.) (%) | (ber.) (%) | Methode A | Methode B |
| | | | | | | C | H | | |
| C_2H_5I | 4 1/2 fl. NH_3 |  | 90-92/10 | 215-216/760 [17] | 1.5370 | 91.64 (91.61) | 8.86 (8.39) | 32 | — |
| $C_6H_5CH_2Cl$ | 6 fl. NH_3 |  | 140-145/2 32-33 | 185/18 [18] | 1.6080 | 92.80 (93.16) | 6.92 (6.84) | 47 | 56 |
| CH_3CHO | 4 l. Äther (0-5°C) |  | 118-120/6 57-59 | 133-134/12 [19] 59 | — | 82.27 (82.46) | 7.66 (7.49) | 46 | 49 |
| C_6H_5CHO | 8 fl. NH_3 |  | 142-143 | 135 [20] | — | 86.46 (86.46) | 6.29 (6.34) | 55 | 50 |
| C_6H_5COCl | 5 l. Toluol (60°C) |  | 159-160 | — | — | 87.08 (86.41) | 6.67 (6.86) | 47 | 53 |

und Cyclopentadienyl-natrium (τ 4.7 ppm) [11] in demselben Lösungsmittel.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes Iib in DMSO ist durch die Multipllett-Signale des AA'BB'-Spinsystems für das Indenylanion, wie das theoretisch und experimentell [12,5] schon erwiesen ist, charakterisiert (Tab. 1).

Ausser den spezifischen Signalen der entsprechenden Ligandenanionen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Ib und Iib beobachtet man auch die Signale des NH_3 (τ 9.05 ppm) [13] und des THF (τ 6.3 ppm $\text{CH}_2\text{-O}$) bzw. (τ 8.2 ppm $\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$) [5] für Ib und Iib. Sie entsprechen der zuvor gezeigten Zusammensetzung von Ib und Iib.

Die Reaktionsfähigkeit des Di-cyclopentadienyl- und Di-indenyl-calciums haben wir durch Alkylierungsreaktionen und Umsetzungen mit Carbonylverbindungen untersucht. In den Tabellen 2 und 3 sind die Reaktionsbedingungen, Reaktionsprodukte und ihre Ausbeuten zusammengefasst.

Bei der Alkylierung erhielten wir nur Monoalkylderivate von Cyclopentadien und Inden. Zu bemerken ist, dass die Umsetzung mit Carbonylverbindungen zu entsprechenden Hydroxyderivaten des Indens und zu Kondensationsprodukten des Cyclopentadiens führt.

Experimenteller Teil

Metallierung des Cyclopentadiens und Indens durch Metallierungssysteme Calcium/flüss. Ammoniak

Methode A

Zu einer Lösung von 25 mmol Calcium in 120 cm^3 flüss. Ammoniak werden langsam unter ständigem Rühren 50 mmol CH-Säure (Cyclopentadien bzw. Inden) zugetropft. Nach 15 Min. verschwindet die blaue Farbe der Lösung und es erscheint ein farbloser Niederschlag. Nach 1 stündigem Rühren wird das Ammoniak durch ca. 100 cm^3 wasserfreies THF ersetzt. Nach dem Abfiltrieren unter Stickstoff-Atmosphäre wird der THF-Lösung wasserfreier Äther zugesetzt. Es scheiden sich nach der Abkühlung (-30°C) Kristalle der Calciumkomplexe Ib und Iib ab. Sie werden durch Filtrieren unter N_2 -Atmosphäre, mehrmaliges Waschen mit THF/Äther und Trocknen bei 60°C unter Vakuum (0.5 Torr) isoliert.

Methode B

Aus 25 mmol Calcium in ca. 150 cm^3 flüss. Ammoniak erhält man nach Zugabe der katalytischen Menge Ferrinitrat Calciumamid. Zu der Suspension von Calciumamid in Ammoniak werden langsam unter Rühren 50 mmol CH-Säure (Cyclopentadien bzw. Inden) zugetropft, danach wird noch 1 Stunde gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei Methode A.

$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. (Ib) isoliert nach Methode A: 46% Ausbeute (3.0 g), nach Methode B: 51% (3.3 g). Gef. Ca, 15.2. $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ONCa}$ (259.4) ber. Ca, 15.4%. IR-Spektrum (Nujol): 3360m, 3250m, 3079m, 1535m, 1435(sh), 1360m, 1320m, 1170m, 1125(sh), 1045m, 1015m, 789(sh), 750st, 650m, 510(sh), 415st cm^{-1} .

$(C_9H_7)_2Ca \cdot NH_3 \cdot C_4H_8O$ (Iib) isoliert nach Methode A: 52% Ausbeute (4.7 g), nach Methode B: 57% (5.1 g). Gef. Ca, 10.8. $C_{22}H_{25}ONCa$ (359.6) ber. Ca, 11.1%. IR-Spektrum (Nujol): 3360m, 3275m, 3080(sh), 3060m, 3032m, 1570m, 1440(sh), 1341m, 1328st, 1261m, 1223m, 1190m, 1150m, 1045m, 1025s, 1002m, 980s, 952s, 920s, 868m, 770st, 760st, 745st, 720st, 680m, 550m, 515(sh), 495m, 440st, 420m cm^{-1} .

Ca. 100 cm^3 THF-Lösung von Ib bzw. Iib werden durch Abdestillieren des Solvens bis auf ca. 40 cm^3 eingeengt. Nach Abkühlung auf $-30^\circ C$ kristallisiert Ic bzw. Iic.

$(C_5H_5)_2Ca \cdot 2 C_4H_8O$ (314.5) Gef. Ca, 12.6. Ber. Ca, 12.7%. IR-Spektrum (Nujol): 3080m, 2976m, 1035st, 1010st, 880m, 755st, 728st cm^{-1} .

$(C_9H_7)_2Ca \cdot 2 C_4H_8O$ (414.6) Gef. Ca, 9.5. Ber. Ca, 9.7%. IR-Spektrum (Nujol): 3045s, 1332m, 1321st, 1253m, 1034st, 1022st, 875m, 746st, 439m cm^{-1} .

Durch 2-stdm. Erhitzen im Vakuum (5×10^{-2} Torr) auf $170^\circ C$ werden aus den Calciumkomplexen Ib bzw. Iib die koordinierten NH_3 - und THF-Moleküle völlig entfernt, oberhalb $250^\circ C$ sublimieren dann im Hochvakuum die Calciumkomplexe Id bzw. Iid (unter Zersetzung).

Umsetzung der Calciumkomplexe Ia und Iia mit Äthyljodid und Benzylchlorid in flüss. Ammoniak

Zu der Ammoniak suspension des jeweiligen Calciumkomplexes, der zuvor aus 25 mmol Calcium in ca. 100 cm^3 flüss. Ammoniak hergestellt worden ist, tropft man unter Rühren die äquivalente Menge (bezogen auf CH-Säure) Alkylhalogenid zu. Nach $4\frac{1}{2}$ –8-stdn. Rühren wird das NH_3 durch Äther ersetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit HCl (1 : 1) kalt behandelt, die wässrige Lösung mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Die Reaktionsprodukte sind aus den Tabellen 2 und 3 ersichtlich.

Umsetzung der Calciumkomplexe Ib und Iib mit Carbonylverbindungen

Der Calciumkomplex, der aus 25 mmol Calcium hergestellt wird, und die äquivalente Menge Carbonylverbindung werden im entsprechenden Lösungsmittel (Äther, Toluol) 4–8 Stunden gekocht. Das Reaktionsgemisch wird wie bei der Alkylierung aufgearbeitet.

Bei der Umsetzung von Iia mit Benzaldehyd in flüss. Ammoniak wird nach 8-stdn. Rühren das Ammoniak durch Äther ersetzt und dann wie zuvor weiter aufgearbeitet.

Die Reaktionsprodukte, die bei der Umsetzung von Iia und Iib mit Benzaldehyd bzw. Acetophenon entstehen, werden durch Kristallisation aus Äthanol gewonnen.

Alle Reaktionsprodukte sind wieder aus den Tabellen 2 und 3 zu entnehmen.

Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren wurden mit dem Zeiss-Spektrophotometer UR-10, die 1H -NMR-Spektren mit einem Kovo-Tesla BS-487-C-Gerät aufgenommen.

Die Herstellung und Aufbewahrung sämtlicher Lösungen und Proben wie auch die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter Luftabschluss.

Literatur

- 1 (a) K. Ziegler, H. Kühlnhorn und K. Hafner, *Angew. Chem.*, 66 (1954) 209; (b) K. Ziegler, H. Frotzheim-Kühlnhorn und K. Hafner, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 434; (c) K. Ziegler und K. Hafner, US Pat. 2835712; *Chem. Abstr.*, 52 (1958) 17138.
- 2 E.O. Fischer und G. Stöizle, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2187.
- 3 M.A. Coles und F.A. Hart, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 279.
- 4 (a) K. Kocheshkov, M. Zemlyanichenko und N. Sheverdina, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1971) 2617; *Chem. Abstr.*, 76 (1972) 127047; (b) I. Paleeva, N. Sheverdina, M. Zemlyanichenko und K. Kocheshkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 210 (1973) 1134.
- 5 K. Allan, B.G. Gowenlock und W.E. Lindsell, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) 1.
- 6 (a) M. Kirilov und G. Petrov, *Mh. Chem.*, 103 (1972) 1651; (b) G. Petrov, I. Velinov und M. Kirilov, *Mh. Chem.*, 104 (1973) 1301; (c) M. Kirilov, D. Ivanov, G. Petrov und G. Golemchinski, *Bull. Soc. Chim. France*, (1973) 3050, 3053; (d) M. Kirilov, G. Petrov und A. Lazarov, *Comm. Dep. Chem. Bulg. Acad. Sci.*, 8 (1975) 59.
- 7 K. Allan, B.G. Gowenlock und W.E. Lindsell, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 229.
- 8 H.P. Fritz, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 780.
- 9 A. Grigoriev, V. Sipatchev und A. Novoseleva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 160 (1965) 383.
- 10 K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley, New York-London, 2nd ed., 1970.
- 11 G. Fraenkel, R.E. Carter, A. McLachlan und J.R. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5846.
- 12 J. Grutzner, J. Lawlor und L. Jackman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2306.
- 13 J. Emsley, J. Feeney und L. Sutcliffe, *High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy*, (im Russ.) *Izd. Mir, Moskau*, Vol. 2, 1969.
- 14 R. Riemschneider und E. Grabitz, *Mh. Chem.*, 89 (1958) 748.
- 15 B. Hallam und P.L. Pauson, *Ferrocen-Derivate*, 3. Mitt.; *Chem. Zentralbl.*, (1959) 734.
- 16 S. Cesca, W. Marconi und A. Roggero, *Chim. Ind. (Milan)*, 49 (1967) 1160; *Chem. Abstr.*, 68 (1968) 114230.
- 17 W. Wislicenus und W. Hentrich, *Ann.*, 436 (1924) 9.
- 18 R. Weissgerber, *Chem. Ber.*, 44 (1911) 1437, 2216.
- 19 Ch. Coutrot, *A. Ch.*, [9] 4 (1915) 97.
- 20 W. Marckwald, *Chem. Ber.*, 28 (1895) 1501.