

Teilprojekt C4

Neue Übergangsmetallkatalysatoren für die homogene Katalyse

Industrie:

Dr. W. Zeiss

Peroxid Chemie GmbH

Dr.-Gustav-Adolph-Str. 3

D-82049 Pullach

Tel.: (089) 74422 293

FAX: (089) 74422 290

Universität:

Prof. Dr. W. A. Herrmann

Lehrstuhl für Anorganische Chemie

Technische Universität München

Lichtenbergstr. 4

D-85747 Garching bei München

Tel.: (089) 289 13080

(089) 289 13076

FAX: (089) 289 13473

e-Mail: sekretariat.ac@ch.tum.de

Der Einsatz von *ansa*-Metallocen-Komplexen der frühen Übergangsmetalle in der Homogenkatalyse ist ein aktuelles Forschungsgebiet. Nach der Synthese des ersten *ansa*-Zirkonocens durch *Brintzinger* und die Entdeckung der stereospezifischen Propylenpolymerisation durch *Kaminsky* und *Ewen* unter Verwendung von Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator konzentriert sich das Interesse der Forschung derzeit auf *ansa*-Metallocene der vierten Gruppe. Erst seit kurzer Zeit wächst das Interesse an *ansa*-Metallocenen der benachbarten Seltenerdmetalle. Ziel des Forschungsprojekts „*Synthesen nach modifizierten Amidrouten für Metallocene der 3. und 5. Nebengruppe*“ ist es, das homogenkatalytische Potential dieser Verbindungen nutzbar zu machen. In diesem Zusammenhang wurden bereits mit Ablauf der ersten Projektphase folgende Punkte abgehandelt:

- Entwicklung einer neuen Syntheseroute für Gruppe 3 und Gruppe 5 *ansa*-Metallocene
- Synthese kationischer *ansa*-Metallocenkomplexe
- Untersuchung der katalytischen Aktivität der Kationenkomplexe in der *Danishefsky Hetero-Diels-Alder* Transformation

Im zweiten Teil des Projektes war es notwendig, sich mit folgenden Punkten zu beschäftigen:

- Synthese alkyliischer Seltenerd-*ansa*-Metallocenderivate ausgehend von *ansa*-Metallocenamidkomplexen
- Untersuchung der katalytischen Aktivität der Gruppe 5-Metallocene und der Alkylderivate der Seltenerdkomplexe in der Homopolymerisation von Ethylen

Aufgrund der Elektronen-defizitären Struktur der Seltenerdmetallocene ist deren katalytische Olefin-Polymerisationskatalyse als hoch einzustufen. Aus diesem Grund erschien die Synthese entsprechender Alkylderivate der *ansa*-Lanthanidocenamid-Komplexe für den Einsatz in der Polymerisation vielversprechend. Nachfolgend ist eine entsprechende Entwicklung für andere Übergangsmetallkomplexe geplant.

***ansa*-Seltenerdmetallocenalkyl-Komplexe**

Alkylkomplexe der Seltenerdmetalle sind nicht nur wichtige Alkyl-Transfer Reagentien [1], sondern auch die bedeutendsten Vorstufen für die Generierung katalytisch hochaktiver Hydridspezies [2]. Darüber hinaus können sie selbst eine Vielzahl katalytischer Reaktionen initiieren [3]. Dementsprechend existieren verschiedene gut untersuchte Routen zur Synthese von Organolanthanidalkyl-Komplexen. Lanthanidocenalkyle werden für gewöhnlich ausgehend von den korrespondierenden $(CpR)_2LnCl$ -Derivaten dargestellt. Generell anwendbar ist die salzmetathetische Umsetzung der in THF gelösten Halogenidvorstufen mit einer äquimolaren Menge einer Lithiumalkyl- oder -arylverbindung [4]. Weniger verbreitet ist die Umsetzung von $Ln(CpR)_3$ -Komplexen mit LiR [5] oder die oxidative Generierung dreiwertiger Metallocenkomplexe ausgehend von zweiwertigen Lanthanidocenen mittels Transformation mit Quecksilberalkylen HgR_2 [6] oder Trialkylaluminium-Reagentien AlR_3 [7].

Recht selten hingegen finden sich in der Literatur Untersuchungen zur Generierung alkyliischer Seltenerdverbindungen ausgehend von Lanthanidamid-Komplexen. Eine interessante Möglichkeit stellt die Umwandlung von Lanthanid-Aryloxidbindungen in Lanthanid-Alkylbindungen dar. So ist beispielsweise die Synthese des homoleptischen Seltenerdalkyls $Ln[CH(SiMe_3)_2]_3$ über die sogenannte Aryloxidroute in guten Ausbeuten möglich [8]. Dabei ermöglicht die hohe Löslichkeit sowohl der Edukte als auch der Produkte die Durchführung der Synthese in unpolaren Lösungsmitteln, aus welchen die unlöslichen Alkalimetall-Aryloxide leicht abgetrennt werden können. Allerdings ist die hier beschriebene Reaktion sehr empfindlich in bezug auf Veränderungen der Versuchsbedingungen, was meist zur Bildung einer Vielzahl von Nebenprodukten führt. Zum zweiten ist ausgehend von Seltenerdamid-Komplexen eine vielstufige Syntheseroute einzuschlagen.

Als direkter synthetischer Zugang zu Seltenerdalkyl-Komplexen ausgehend von Metallocenamid-Derivaten ist lediglich die Umsetzung mit Trimethylaluminium Reagentien in der Literatur eingehender beschrieben worden [9]. Die Triebkraft dieser Reaktion liegt in der Ausbildung der sehr stabilen Al-N(Amid)-Bindung, welche mit einer Bindungsenthalpie

von ca. 375 kJ/mol [10] um über 100 kJ/mol über der einer Al-Me [11] (200-250 kJ/mol) bzw. Ln-C (280 kJ/mol) Bindung liegt. In Abhängigkeit von der eingesetzten Stöchiometrie werden bei der Reaktion von MMe_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) mit $\text{Ln}(\text{NMe}_2)_3(\text{LiCl})_3$ teil- oder peralkylierte Spezies isoliert. Die Reaktivität wird dabei von sterischen Faktoren dominiert. So wird beispielsweise bei der Umsetzung der sterisch überfrachteten $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ Silylamide keine Reaktion mit den entsprechenden Alkylierungsreagentien MMe_3 beobachtet, wohingegen die Transformation der sterisch reduzierten $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{thf})_x$ ($x = 1, 2$) Silylamide mit MMe_3 die entsprechenden peralkylierten Produkte in hohen Ausbeuten generiert [12].

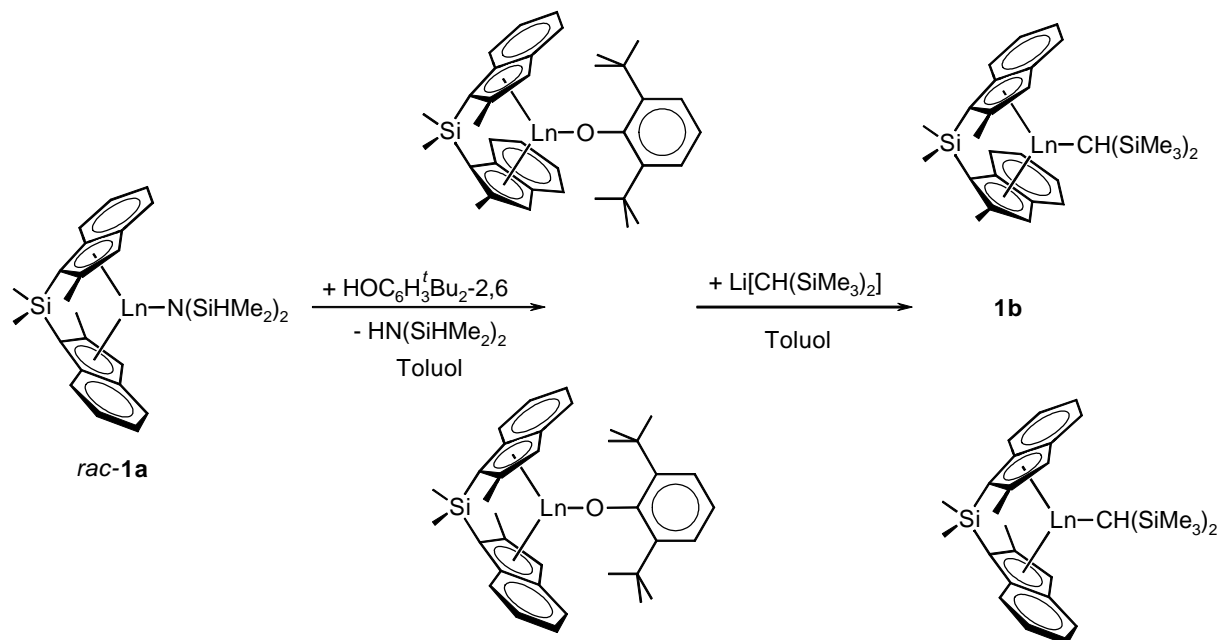
Ausgehend von diesen Vorarbeiten ergeben sich somit zwei potentielle Möglichkeiten, *ansa*-Metalloccenamide der Seltenen Erden zu alkyllischen Komplexen zu derivatisieren. Zum einen sollte die Umsetzung der Metalloccenamide mit Phenolderivaten die entsprechenden Aryloxidkomplexe liefern, welche, in Reaktion gebracht mit Lithiumalkyl-Verbindungen, in die entsprechenden Alkylderivate überführt werden können. Zum anderen sollte die Umsetzung mit Trimethylaluminium auf direktem Wege eine alkyllische Metalloccen-Spezies generieren. Wie Vorversuche zeigten, führt die Umsetzung mit Lithiumalkylen nicht zum Erfolg. Der Grund dafür dürfte in der zu geringen Triebkraft der Reaktion liegen.

1. Die Aryloxidroute

Die hohe Reaktivität homoleptischer Seltenerdamide gegenüber *Broensted*-Säuren wurde bereits zur Darstellung von Aryloxid-Komplexen über die Silylamidroute ausgenutzt [13]. Entsprechend verläuft die Umsetzung des *ansa*-Metalloccens **rac-1a** mit dem Phenolderivat $\text{HOC}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_{2,6}$ zum korrespondierenden Arylkomplex **1b** problemlos (**Schema 1**). Bei genügend langsamer Zugabe des protischen Reagenzes ist eine Ablösung des *ansa*-Liganden nicht zu beobachten. Das bei der Reaktion freigesetzte Silylamin kann im Ölpumpenvakuum leicht entfernt werden. Das Produkt bleibt als hellgelbes, analytisch reines Pulver zurück.

Wie die spektroskopische Untersuchung allerdings ergab, findet unter den protischen Reaktionsbedingungen teilweise eine Epimerisierung des C_2 -symmetrischen Ligandengerüsts statt, wobei ein *rac/meso*-Verhältnis von ca. 3:1 beobachtet wird. Die Epimeren können durch fraktionierte Kristallisation nicht getrennt werden. Aus diesem Grunde mußten die weiteren Umsetzungen ausgehend von diesem Isomergemisch durchgeführt werden. Zur

Generierung einer alkyliischen Funktionalität am Seltenerdzentrum wurde das Aryloxid mit Lithiumbis(trimethylsilyl)methanid umgesetzt. Da jedoch sowohl Edukte als auch Produkte geringe Löslichkeiten in aliphatischen und aromatischen Solventien aufweisen, lagen die Bedingungen für eine erfolgreiche kinetisch kontrollierte salzmetathetische Umsetzung nicht



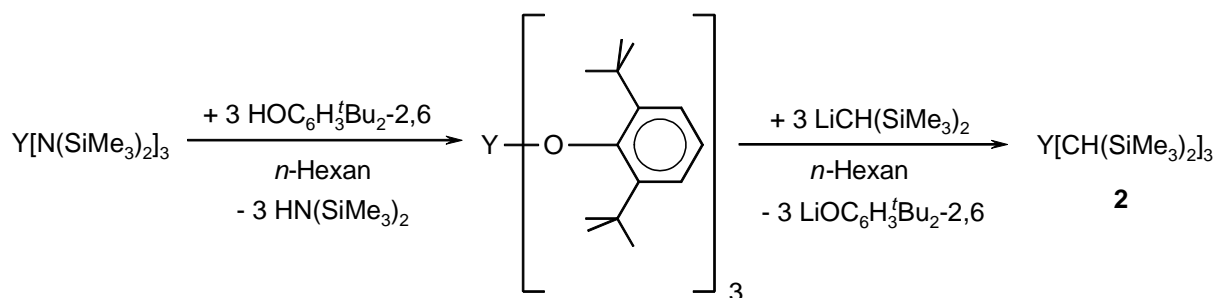
Schema 1: Synthese eines Epimerengemischs des *ansa*-Lanthanidocenoalkyl-Komplexes **1b** über die Aryloxidroute

vor. Somit konnte das Reaktions-Gleichgewicht aufgrund des ungenügenden Löslichkeitsunterschieds des entstehenden Lithiumaryloxids nicht auf die Produktseite verschoben werden. Aus dem bei dieser Reaktion erhaltenen Produktgemisch konnten die entsprechenden *ansa*-Metallocenoalkyl-Komplexe nicht isoliert werden.

Da über diese Art der Aryloxidroute die angestrebten alkyliischen Seltenerdderivate nicht synthetisiert werden konnten, stellte sich die Frage, ob durch Reaktionsvariation in Anlehnung an die Arbeiten von *Piers* und *Okuda* [14] homoleptische Seltenerdalkylverbindungen als geeignete Precursoren dienen könnten. Das in Substanz isolierbare Yttriumtrisalkyl **2** [15] konnte ausgehend von $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ über eine kombinierte Amid- / Aryloxidroute in guter Ausbeute und hoher Reinheit synthetisiert werden (**Schema 2**).

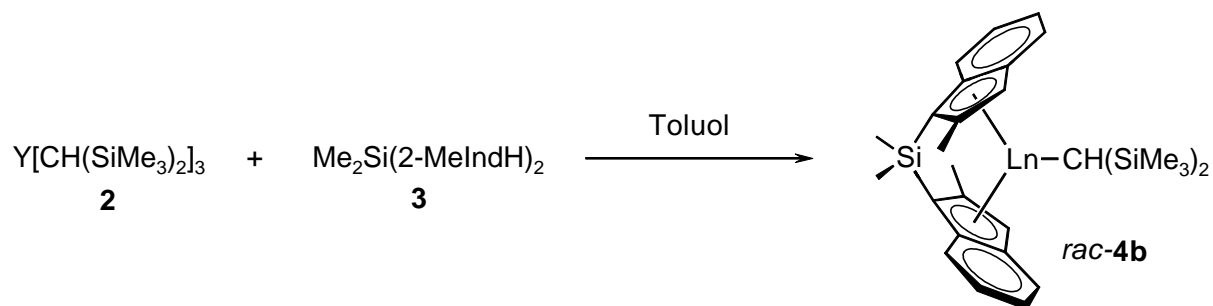
Aufgrund der hohen Reaktivität des Alkylkomplexes **2** ist eine Umsetzung dieses Precursors mit dem entsprechenden Bis(indenyl)liganden **3** bereits bei Raumtemperatur möglich (**Schema 3**). Bereits nach einer Stunde ist eine deutliche Gelbfärbung der Reaktionsmischung

erkennbar, entsprechend dem Farbton, welcher bei der Synthese der *ansa*-Metallocenamide nach der „Erweiterten Silylamidroute“ beobachtet wird. Trotzdem ist nach 12stündiger Reak-



Schema 2: Synthese des homoleptischen Yttriumtrisalkyl-Komplexes **2** über die kombinierte Amid-/Aryloxidroute

tionszeit kein vollständiger Umsatz zu verzeichnen, obwohl bereits deutlich die Bildung von Zersetzungsprodukten zu verzeichnen ist. Aus dem so resultierenden sehr komplexen Produktgemisch konnte der enthaltene *ansa*-Metallocenalkyl-Komplex *rac*-**4b** nicht isoliert werden. Trotz dieser aufgetretenen Probleme erscheint der Einsatz isolierbarer Trisalkyllanthanid-Komplexe der Art $\text{Ln}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ als interessante Alternative zur etablierten „Erweiterten Silylamidroute“. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen und damit einhergehender Reduzierung der Nebenproduktbildung sollte es möglich sein, die gebildeten *ansa*-Metallocenalkyle in Reinform zu isolieren.

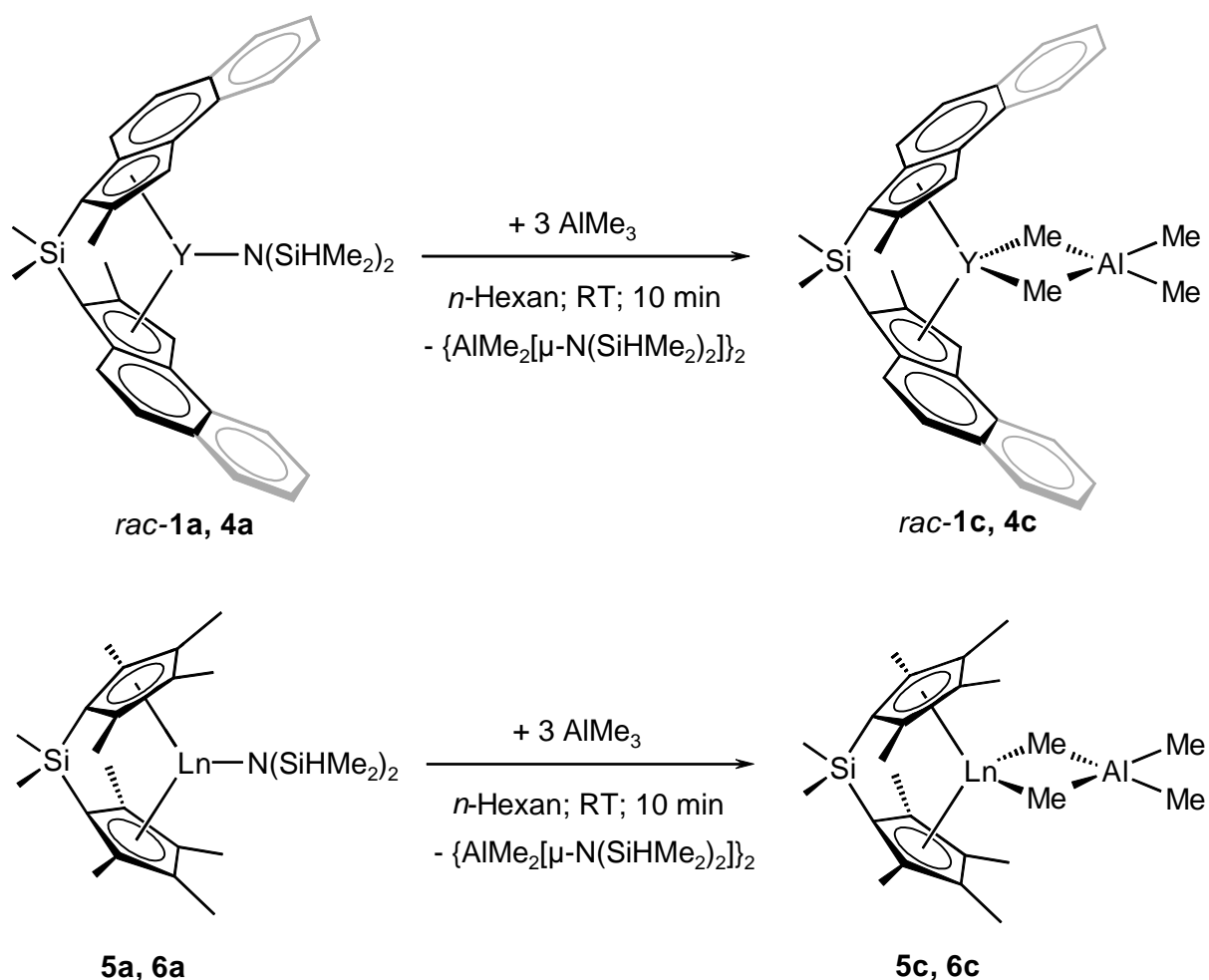


Schema 3: Versuchte Darstellung des *ansa*-Lanthanidocenalkyl-Komplexes *rac*-**4b** ausgehend vom homoleptischen Yttriumtrisalkyl-Komplex **2**.

2. *ansa*-Seltenerdmetallocen(tetramethylaluminate)

2.1 Umsetzung der *ansa*-Seltenerdmetallocenamide mit AlMe_3

Die Umsetzung sowohl der C_2 -symmetrischen *ansa*-Metallocenamide *rac-1a* und *rac-4a* als auch der Dimethylsilyl-verbrückten Bis(tetramethylsilyl)-Systeme **5a** und **6a** mit einem Überschuß an Trimethylaluminium führt innerhalb weniger Minuten zur nahezu quantitativen Bildung der entsprechenden Tetramethylaluminat-Komplexe *rac-1c*, *rac-4c*, **5c** und **6c**. Als Triebkraft dieser Reaktion wirkt die Ausbildung der sehr stabilen Al-N-Bindung [10].



Schema 4: Umsetzung der *ansa*-Lanthanidocenamid-Komplexe *rac-1a*, *rac-4a*, **5a** und **6a** mit AlMe_3 .

Die Produkte können durch Kristallisation aus Toluol bei 35°C von den in aromatischen Lösungsmitteln sehr gut löslichen, als Nebenprodukt auftretenden Aluminium-Zweikernern $[\text{Me}_2\text{AlN}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$ aufgrund der hervorragenden Kristallisationseigenschaften der Lanthanidocene abgetrennt werden. Die Kristallausbeuten liegen für das Bis(benzindenyl)-System *rac-1c* bei nahezu 98%, der Bis(indenyl)- *rac-4c* als auch die Bis(tetramethylcyclopentadienyl)-Komplexe **5c** und **6c** können in hoher Reinheit in Ausbeuten von ca. 80 - 90% isoliert werden.

Die Amidsubstitution gegen den Aluminatliganden wird vermutlich durch die Addition einer AlMe_3 -Einheit an das Metallocenamid eingeleitet. Ein entsprechendes Intermediat kann bei der Umsetzung des dreiwertigen Seltenerdamid-Komplexes $\text{Nd}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_3(\text{THF})$ mit AlMe_3 erhalten und als Aluminat-Addukt $\text{Nd}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2\text{Me}(\text{AlMe}_3)_2$ formuliert werden [20]. Im Anschluß an diese formale AlMe_3 -Donoraddition wird durch Anlagerung eines zweiten Äquivalents Trimethylaluminium an das Seltenerdzentrum die Abspaltung des $[\text{Me}_2\text{AlN}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$ -Nebenprodukts eingeleitet, welches in Lösung eine sofortige Dimerisierung eingeht (**Schema 4**). Die kinetisch relativ leicht an das Seltenerdzentrum gebundenen AlMe_3 -Einheiten können leicht ausgetauscht werden. Dementsprechend liegt in Lösung ein Gleichgewicht zwischen monomerem und dimerem Metallocenkomplex vor. Dabei liegt das Gleichgewicht im Falle des Bis(indenyl)-Derivats weit auf der Seite des monomeren Metallocenaluminat-Komplexes, für das Bis(benzindenyl)aluminat-System ist eine Dimerisierung nicht nachweisbar. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen bekannter Bis(cyclopentadienyl)-Komplexe [16] legt die Vermutung nahe, dass die Tendenz zur Dimerisierung von sterischen Faktoren beeinflusst wird. Steigt der sterische Anspruch am Seltenerdzentrum, so wird die Dimerbildung begünstigt, da die verbrückenden $\text{Ln}(\mu\text{-Me})\text{-AlMe}_2$ -Einheiten weniger Platz nahe am Metallzentrum beanspruchen. So treten die größten Dimerkonzentrationen im Falle kleiner Zentralmetalle (Lu) und sperriger Liganden (Cp^*) auf. Dagegen unterbindet bei den Bis(benzindenyl)systemen ein hoher sterischer Anspruch entfernt vom Metallzentrum die Dimerbildung, da sich die starren Liganden hierbei zu stark einander annähern würden.

2.2 Charakterisierung der *ansa*-Lanthanidocen(tetramethylaluminat)

Die mittels Kristallisation gereinigten *ansa*-Seltenerdmetallocen(tetramethylaluminat) sind elementaranalytisch sauber. Die IR-Spektren weisen keine signifikanten und interpretierbaren

Banden auf. So bleibt hauptsächlich die NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung der erhaltenen Komplexe.

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen, daß im Falle der Komplexe *rac-1c* und *rac-4c* die C_2 -Symmetrie des Ligandengerüsts erhalten bleibt. Eine Epimerisierung, wie sie bei der Synthese der kationischen Seltenerdmetallocene auftritt, kann nicht festgestellt werden.

Die für diese Verbindungsklasse charakteristischen Signale der $[\text{AlMe}_4]$ -Einheit liegen im Bereich zwischen -1.56 und -0.40 ppm.

2.3 Einkristall – Röntgenstrukturanalyse

Für den Bis(benzindenyl)yttriumtetramethylaluminat-Komplex *rac-1c* war es möglich, mittels Kristallisation aus Toluol bei -40°C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu gewinnen. Im Gegensatz zu dem Eduktmetallocen kristallisiert der Komplex in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, wobei in einer Elementarzelle vier Moleküle enthalten sind. Die in **Abb. 1** gezeigte Struktur beweist den Erhalt der C_2 -Symmetrie des Moleküls.

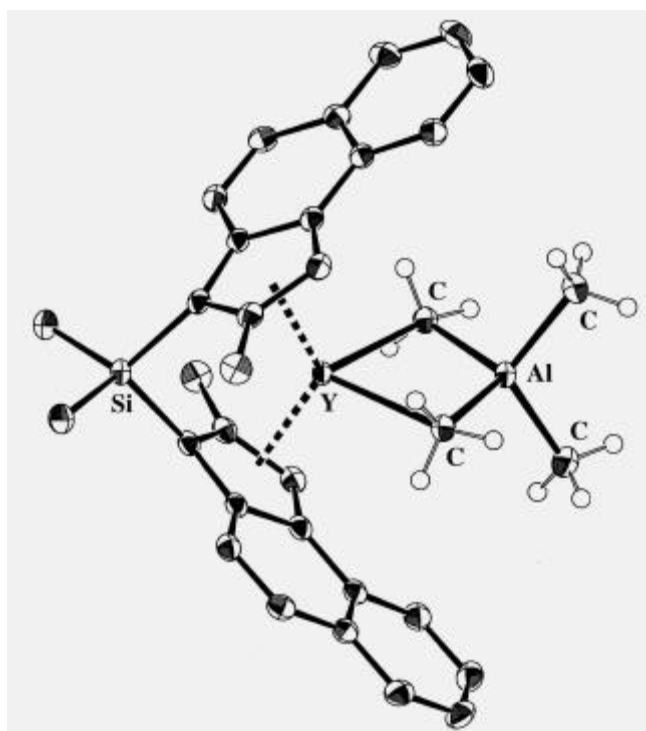
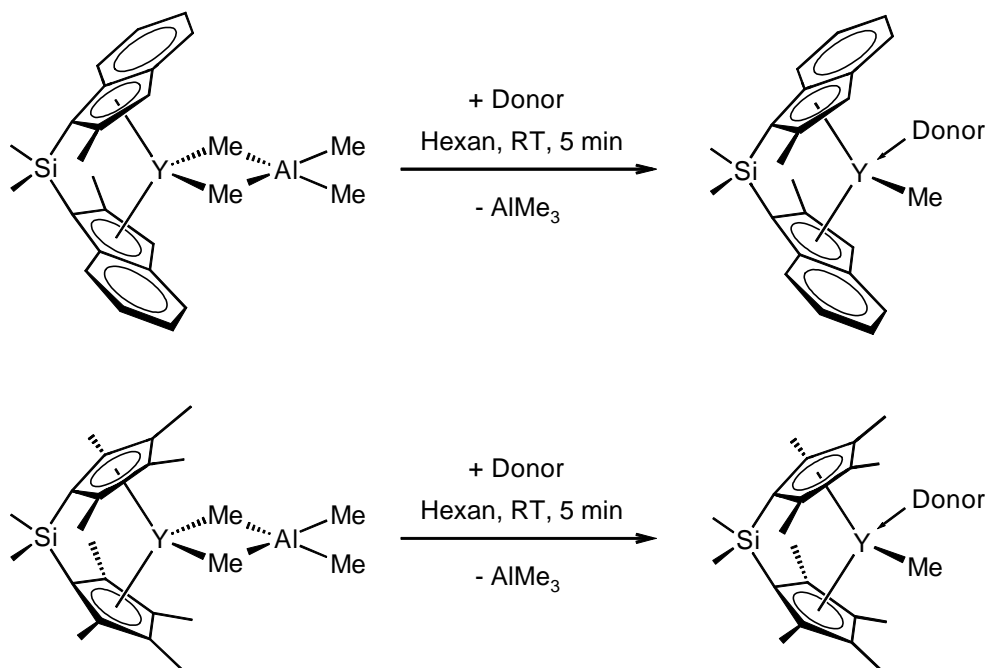


Abbildung 1: ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des *ansa*-Yttrocen(tetramethylaluminat)-Komplexes $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeBenzInd})_2\text{Y}[(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2$ (*rac-1c*). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 50%-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abbildung 1 zeigt, daß das Tetramethylaluminat-Fragment nahezu exakt in der Winkelhalbierenden der durch die Indenylsysteme definierten Ebenen liegt, wobei die $\text{Me}_{\text{term}}\text{-Al-Me}_{\text{term}}$ -Ebene senkrecht zu dieser steht. Die Abweichungen der Geometrie der *ansa*-Liganden zwischen dem Ytrocenamid-Edukt *rac-1a* und dem bei der Umsetzung resultierenden Ytrocetetramethylaluminat *rac-1d* sind nur unwesentlich größer als die durch die Messung bedingten Fehlergrenzen.

3. Donorinduzierte Spaltung der Tetramethylaluminat-Komplexe

Die Spaltung von Lanthanidocen(tetramethylaluminat)-Komplexen durch Donoren ist bereits bekannt und wurde zur Aufstellung der *Lewis*-Aciditätsreihe $\text{Sc}^{3+} > \text{Al}^{3+} \gg \text{Y}^{3+} \approx \text{La}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ verwendet [17-19]. Entsprechend dieser Reihe sollten aus der Umsetzung der Lanthanidocentetramethylaluminat mit Donoren wie Triphenylphosphanoxid oder Tetrahydrofuran ein AlMe_3 -Donor-Addukt sowie der entsprechende Methylkomplex, möglicherweise als Dimer, resultieren. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Triphenylphosphanoxid-induzierten Spaltung des Bis(benzindenyl)ytrocen(tetramethylaluminats) *rac-1c* ergaben jedoch ein



Schema 5: Donorinduzierte Spaltung der *ansa*-Ytrocen(tetramethylaluminat)-Komplexe

anderes Ergebnis: das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt bei äquimolarem Donorzusatz lediglich drei Dubletts, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die *Lewis*-Base ausschließlich am Y^{3+} -Zentrum koordiniert ist (**Schema 5**). Dies weist darauf hin, daß im Falle der Bis(indenyl)-Systeme die π -Donoreigenschaften im Gegensatz zu den klassischen Cyclopentadienylsystemen schlechter ausgeprägt sind. Aus diesem Grunde resultiert eine gegenüber dem *Lewis*-Acidität, was zur Folge hat, daß das Donormolekül an das Seltenerdzentrum und nicht, wie erwartet, an das Aluminium koordiniert. Dementsprechend zeigen die ^1H -NMR-Spektren der Reaktionsmischung neben dem Signal des abgespaltenen AlMe_3 ausschließlich Dubletts für die drei unterschiedlichen Y-Me-Spezies, da der koordinierte Donor eine Dimerisierung der Komplexe unterbindet. Das Auftreten mehrerer Y-Me-Resonanzen ist auf eine nach Donor-Zusatz eintretende Epimerisierung des *ansa*-Ligandengerüsts zurückzuführen. Die Durchführung der donorinduzierten Spaltung der Lanthanidocen(tetramethylaluminat)-Komplexe mittels Tetrahydrofuran gelingt im Falle der Yttrocen-Verbindungen in hohen bis sehr hohen Ausbeuten (Tabelle 1). Bedingt durch die guten Kristallisationseigenschaften ist es möglich, die bei der Synthese anfallenden Yttrocenmethyl-Komplexe in hoher Reinheit zu erhalten.

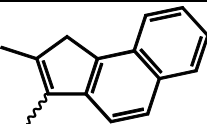
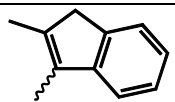
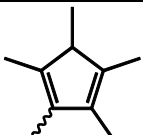
Ligand	Ln-Amid	Aluminat (Ausbeute)	Methyl (Ausbeute)
	Y (<i>rac-1a</i>)	<i>rac-1c</i> (95%)	<i>rac-1d</i> (90%)
	Y (<i>rac-4a</i>)	<i>rac-4c</i> (85%)	<i>rac-1d</i> (75%)
	Y (5a) La (6a)	5c (74%) 6c (85%)	5d (65%) 6d (< 20%)

Tabelle 1: Ausbeuten der Lanthanidocentetramethylaluminat-Synthesen und der donorinduzierten Trimethylaluminium-Abspaltung zur Methylkomplex-Synthese.

Entgegen den NMR-spektroskopischen Beobachtungen einer Epimerisierung bei der Synthese des Bis(benzindenyl)-Systems *rac-1d* ist es durch Kristallisation möglich, das *rac*-Isomer des Methylkomplexes **1d** von dem in untergeordnetem Maße entstandenen *meso*-Isomer abzutrennen. Die für kleine Zentralmetalle gut anwendbare Syntheseroute bereitet beim

Übergang zu den größeren Seltenerd-kationen (La) jedoch Probleme. Eine saubere Trimethylaluminium-Abspaltung ist nicht möglich, vielmehr resultiert auch nach langer Reaktionszeit ein komplexes Produktgemisch, aus welchem eine Anreicherung des Zielsystems **6d** durch fraktionierte Kristallisation nicht möglich ist. Der Grund für diese Nebenproduktbildung dürfte in der mit steigendem Kationenradius einhergehenden Vergrößerung der Koordinationssphäre zu suchen sein. Bedingt durch eine sterische Untersättigung des Zentralmetalls ist eine Ankoordination eines Donormoleküls (THF) an das Seltenerd-kation möglich, ohne eine Abspaltung des Trimethylaluminium-Fragments zu erzwingen.

Die beobachteten Donoraddukte entsprechen dem ersten Schritt einer Substrattransformation beim Einsatz von Lanthanidocen(tetramethylaluminat)-Komplexen als homogene Katalysatorvorstufen. Im Falle eines reaktiveren Donors würde daraufhin die Übertragung der Alkylgruppe folgen. Das Auftreten der Donoraddukte läßt eine hohe katalytische Aktivität dieser Verbindungen erwarten.

4. Zusammenfassung

Die Umsetzung von *ansa*-Seltenerdmetalloccenamid-Komplexen mit Trimethylaluminium führt in sehr hohen Ausbeuten zu den jeweiligen Tetramethylaluminat-Verbindungen. Als Nebenprodukt entsteht die zweikernige Aluminiumverbindung $[\text{Me}_2\text{AlN}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$. Die Triebkraft dieser Reaktion resultiert aus der Bildung der mit ca. 380 kJ/mol sehr stabilen Al-N-Bindung. Donorzusatz führt zur Abspaltung von Trimethylaluminium, wobei die *Lewis*-Base im Falle der als relativ schlechte π -Donoren wirkenden Bis(indenyl)-Liganden ausschließlich an das Yttriumzentrum koordiniert. In diesen Komplexen besitzt das Y^{3+} -Zentrum somit eine höhere *Lewis*-Acidität als das Al^{3+} im Trimethylaluminium.

Bindung als wenig reaktiv

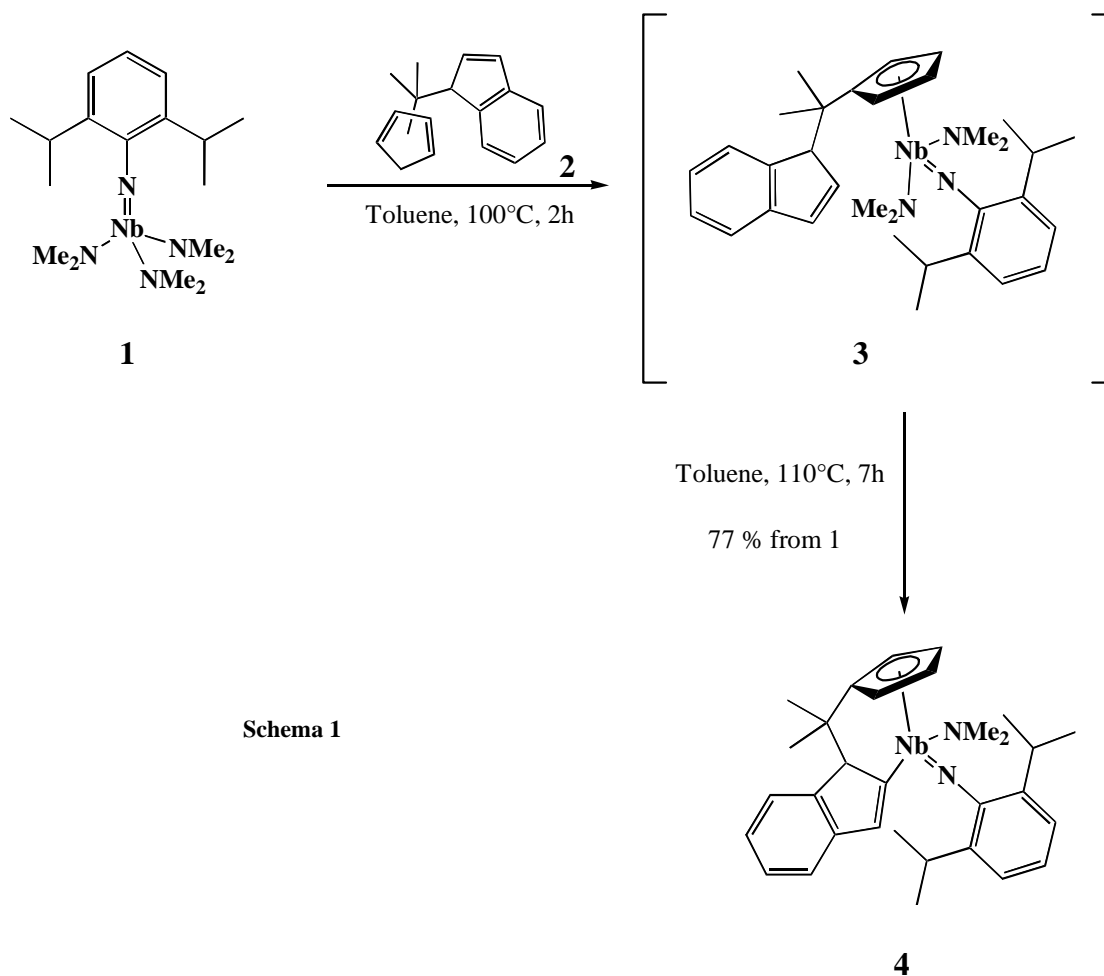
oder sogar inert gilt [22]. In den letzten Jahren hat aber die Chemie der Metall-Imido-Komplexe durch eine potentielle Applikation dieser Verbindungen in der C-H-Aktivierung eine Renaissance erfahren [23].

In vorangegangenen Arbeiten wurden Niob-Imido-Amido-Komplexe der Struktur $\text{Nb}(\text{NR}_2)_3(=\text{NAr})$ für die Synthese von verbrückten und *ansa*-Niobiocenen verwendet [22], wobei bei diesen Reaktionen der Iminoligand als Zuschauerligand fungiert, d.h. nicht an der Reaktion teilnimmt. Daß aber auch der Iminoligand in Reaktionen involviert werden kann, konnte im Verlauf dieser Arbeit gezeigt werden.

1. Halbsandwich- und *ansa*-Metallocene

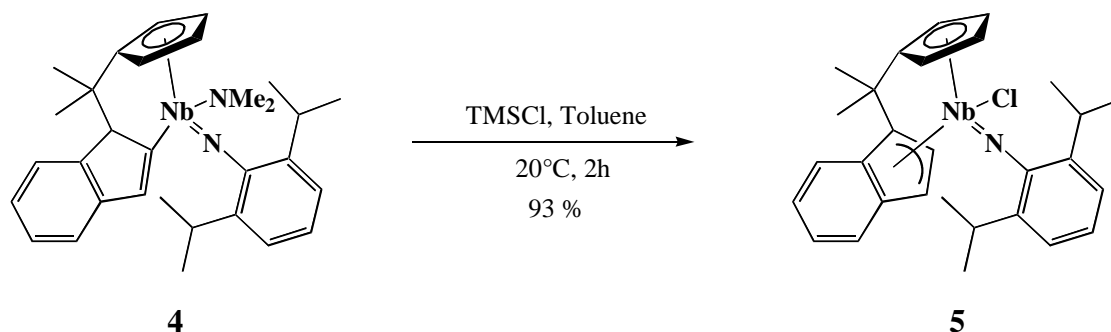
Nachdem schon eine ganze Serie von Halbsandwich-Imido-Komplexe und verschiedene *Ansa*-Metallocene auf Niob- und Tantal-Basis auf ihre mögliche Verwendung als Katalysator-Precursoren zur Ethen-Polymerisation untersucht wurden [25], werden hier erstmals die Darstellung und Reaktionen eines Niob-*Ansa*-Metallocens auf der Basis eines Cyclopentadienyl-Indenyl-Isopropyliden-Ligands beschrieben.

Wie in Schema 1 gezeigt, reagiert der Imido-Trisamido-Niob-Komplex (1) bei 100°C in Toluol binnen 2h mit der äquivalenten Menge des protischen Liganden $\text{C}_5\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_9\text{H}_7$ (2) unter Freisetzung von HNMe_2 und η^5 -Koordination des Liganden zum Komplex (3) in 88%-iger Ausbeute. Bei längeren Reaktionszeiten und höheren Temperaturen (7h bei 110°C in Toluol-d⁸) reagiert die Verbindung (3) in 77 %-iger Ausbeute zum bisher unbekanntem *Ansa*-Metallocen (4) weiter, welches als amorphes, gelbes Pulver erhalten werden kann.



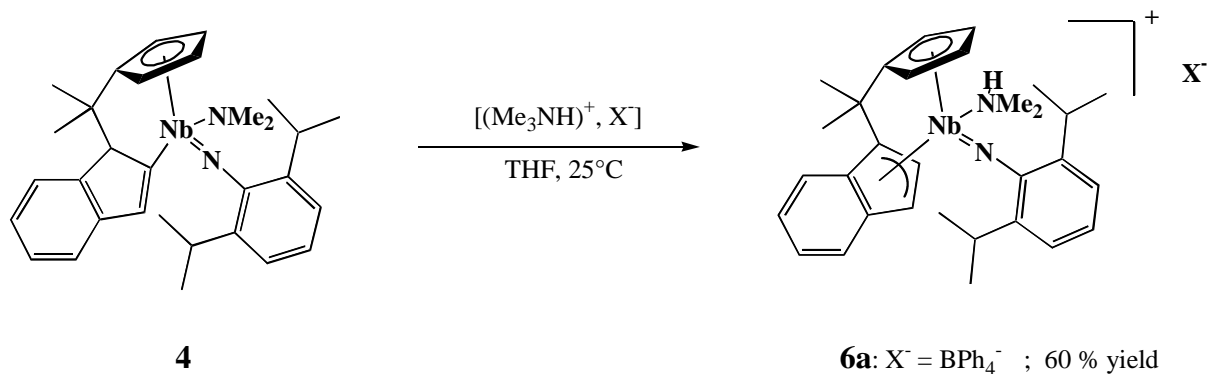
Schema 1

Die Umsetzung der Verbindung (4) mit einem Überschuß Trimethylchlorsilan bei -78°C in Toluol ergab nach einer Reaktionszeit von 2h das neue *Ansa*-Niobocen (5), welches durch η^3 -Koordination des Indenyl-Fragments gekennzeichnet ist.

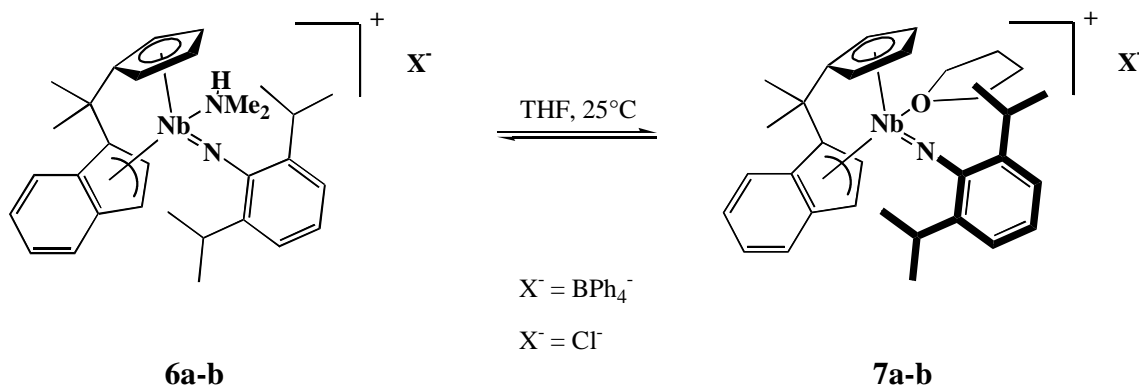


Nach Protonierung des Komplexes (4) mit Trimethylammonium-tetraphenylborat $[\text{HNMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ in THF bei -40°C wurde nach einer Reaktionszeit von 12h in 60%-iger Ausbeute das kationische *Ansa*-Niobocen 6a erhalten. Wurde das Tetraphenylborat durch das

entsprechende Chlorid ersetzt, so wurde unter Verwendung von $[\text{HNMe}_3]\text{Cl}$ bei -40°C in THF in 73%-iger Ausbeute das kationische *Ansa*-Niobocen **6b** erhalten.



Die kationischen Verbindungen **6a** und **6b** sind zwar unter Ar-Atmosphäre stabil, zeigen aber in THF bei RT einen langsamen Liganden-Austausch der Dimethylaminogruppe gegen ein THF-Molekül unter Bildung der weniger stabilen Verbindungen **7a** und **7b**, die sich schnell zu nicht-charakterisierbaren Produkten zersetzen.

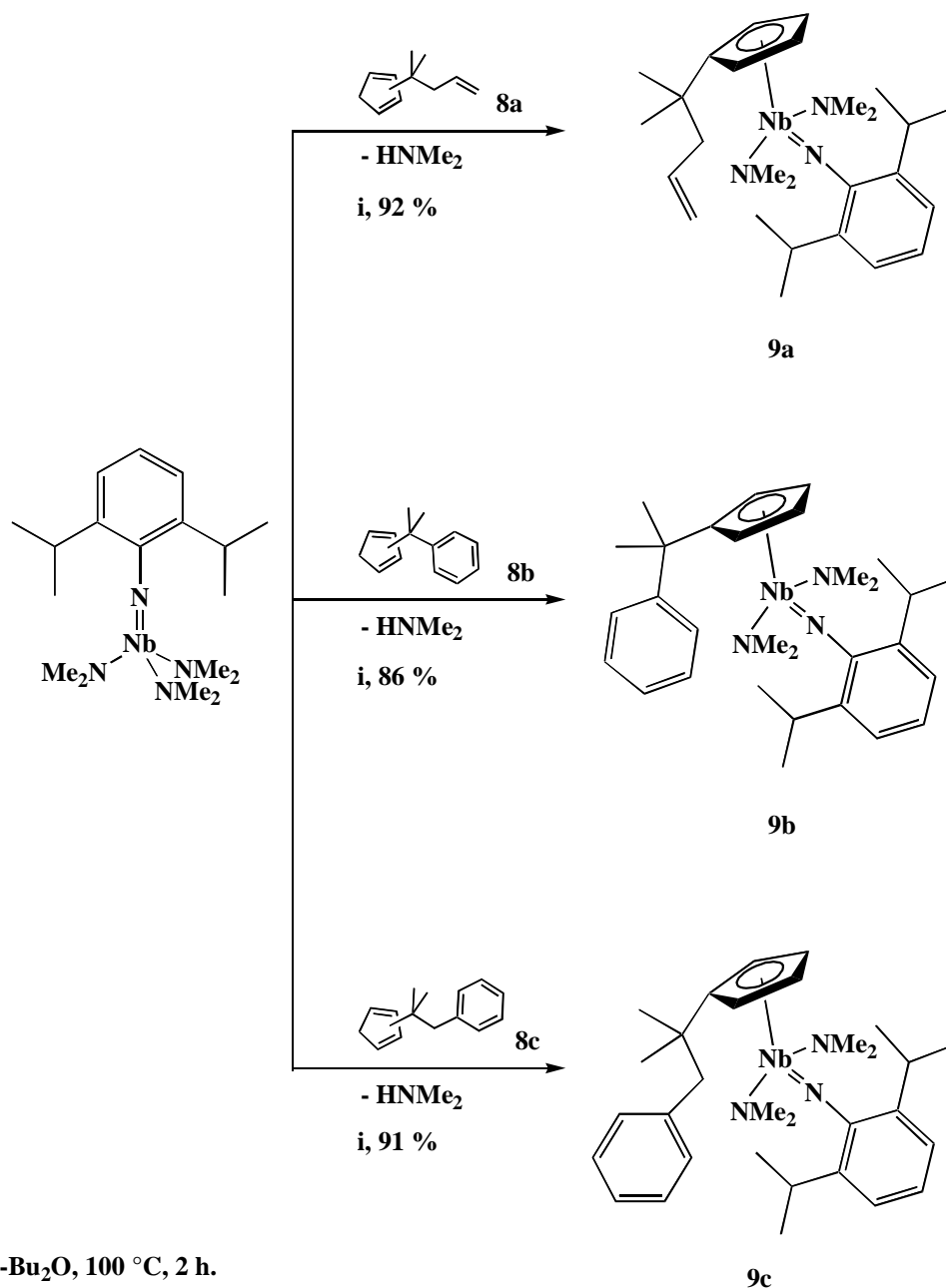


Die dargestellten Verbindungen **3-6** sind alle extrem luftempfindlich, können aber unter Ar mehrere Wochen ohne erkennbare Zersetzung gelagert werden.

2. Verbrückte Halbsandwich-Komplexe

Desweiteren wurden im Verlaufe der Arbeit verbrückte Halbsandwich-Metalloceane durch intramolekulare C-H-Aktivierung dargestellt.

Um die verbrückten Halbsandwich-Komplexe darzustellen, wurden die Liganden **8a-c** mit der Niob-Verbindung $[\text{Nb}(\text{NMe}_2)_3(=\text{N}-2,6\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_3)]$ bei 100°C in Bu_2O umgesetzt. Die neuen Halbsandwich-Komplexe wurden hierbei in quantitativer Ausbeute gebildet und konnten in hoher Ausbeute erhalten werden



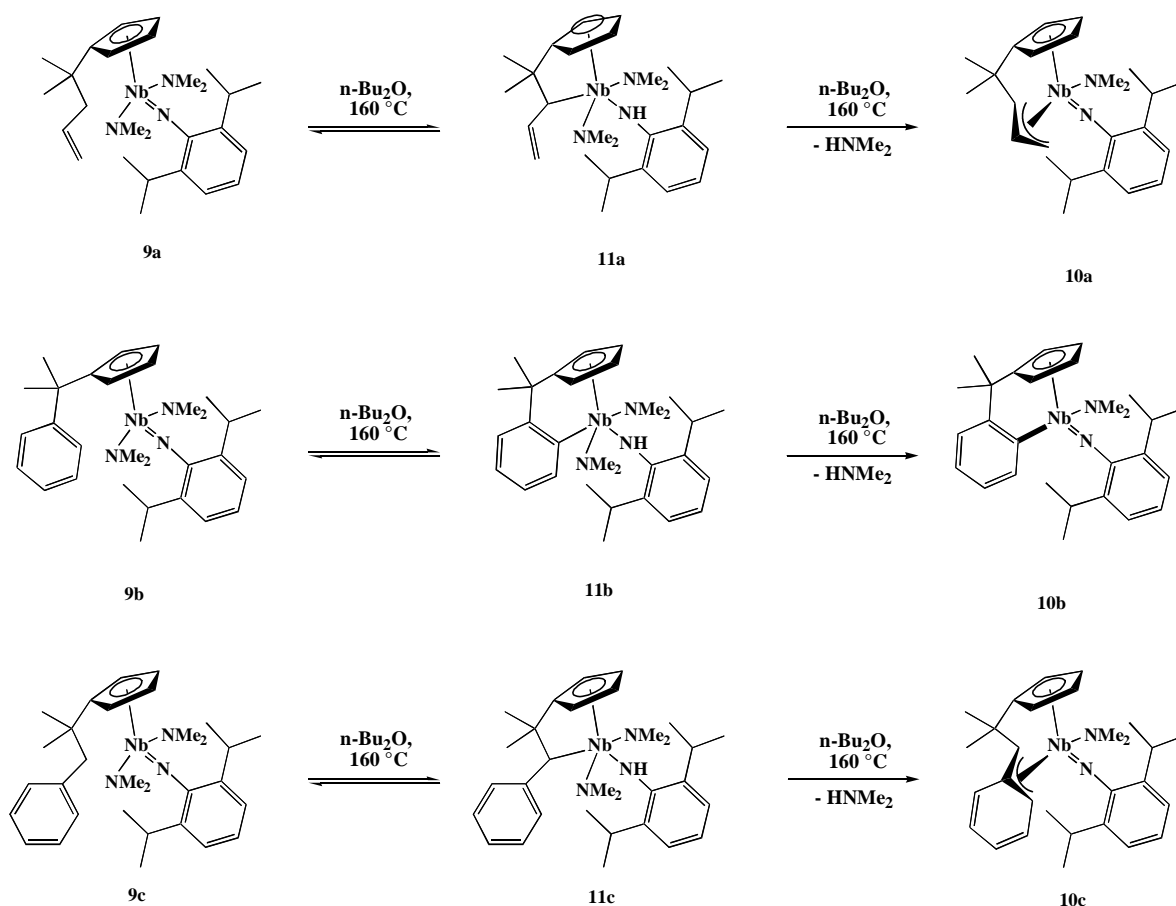
Bei wesentlich längeren Reaktionszeiten (bis zu mehreren Tagen) konnten schließlich die -Komplexe durch intramolekulare C-H-Aktivierung erhalten werden. Im Gegensatz zur Deprotonierung des Cyclopentadiens verläuft die Reaktion allerdings sehr langsam. So konnte der Umsatz nach 18h zu 10% bestimmt werden, ein Umsatz von 55-60% war nach ca. 4d erreicht. Längere Reaktionszeiten erlauben zwar eine komplette Koordination des Liganden, resultieren aber auch in einer Zersetzung der Produkte 11a-c. Die neuen Niob-Komplexe 10a-c sind ebenfalls sehr luftempfindlich, können aber ebenso unter Ar einige Wochen ohne erkennbare Zersetzung gelagert werden. Basierend auf den kinetsichen Untersuchungen und in Anbetracht der zur Koordination erforderlichen hohen Temperaturen erscheint es wahrscheinlich, daß der letzte Schritt der

Reaktion via C-H-Aktivierung des Liganden (z.B. der allylischen bzw. o-phenylischen oder benzyllischen Position) durch den Imido-Liganden verläuft.

Daß dieser Schritt die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist, dafür sprechen vor allem 2

1. Die Reversibilität, mit der aus den Komplexen 11a-c die Komplexe 9a-c und 10a-c durch irreversible Eliminierung von Dimethylamin erhalten werden kann.
2. Die schwierige Bildung eines Übergangszustandes für die C-H-Aktivierung mit korrekter Orientierung.

So konnten zu keiner Zeit eine Aktivierung einer Methylgruppe des Brücken-Liganden erhalten werden, was konsistent mit der gesteigerten Fähigkeiten der verwendeten Ligandfunktionen (Allyl, Phenyl und Benzyl) zur Stabilisierung der Komplexe 10a-c durch π -Donorierung an das elektrophile Metallzentrum und mit der verstärkten Resonanzstabilisierung ist



Danksagung

Wir danken dem Bayerischen Forschungsverbund Katalyse (FORKAT) für die fortwährende Unterstützung, Herrn Dr. Jörg Eppinger und Herrn Laurent Djakovitch für wertvolle Vorarbeiten auf diesem Gebiet und Herrn Dr. Reiner Anwander für viele hilfreiche Diskussionen und Anregungen.

Literatur:

- [1] T. Imamoto, *Lanthanides in Organic Synthesis* (Eds.: A. R. Katritzky, O. Meth-Cohn, C. W. Rees), Academic Press, London **1994**.
- [2] M. Ephritikhine, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2193.
- [3] (a) R. Anwander, *Rare Earth Metals in Homogeneous Catalysis*, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH Publishers, Weinheim **1996**, 866; (b) P. J. Chirik, J. E. Bercaw, *Group 3 Metallocenes in Metallocenes* (Eds.: A. Togni, R. L. Haltermann), Wiley-VCH, Weinheim **1988**, 111.
- [4] (a) H. Schumann, *Angew. Chem.* **96**, 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 474; (b) W. J. Evans, *Polyhedron* **1987**, *6*, 803; (c) C. J. Schaverien, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 283; (d) H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865; (e) C. Quian, C. Ye, H. Lu, Y. Li, J. Zhou, Y. Ge, M. Tsutsui, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *247*, 161; (f) W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2008.
- [5] H. Schumann, G. Jeske, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 255.
- [6] (a) H. Schumann, G. Jeske, *Z. Naturforsch.* **1985**, *B40*, 1490; (b) H. Schumann, F. P. W. Reier, E. Palamidis, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, C30; (c) G. B. Deacon, D. L. Wilkinson, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *142*, 155.
- [7] W. J. Evans, L. R. Chamberlain, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7209.
- [8] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1988**, 1007.
- [9] (a) G. A. Razuvaev, G. S. Kalinina, E. A. Fedorova, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, 157; (b) W. J. Evans, R. Anwander, R. J. Doedens, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *36*, 1641; (c) W. J. Evans, R. Anwander, J. W. Ziller, *Organometallics* **1995**, *14*, 1107.

- [10] Die Al-N-Bindungsenthalpie in $\text{H}_2\text{N-AlH}_2$ wurde von W. Hieringer mit DFT-Methoden zu ca. 375 kJ/mol abgeschätzt. Die Gesamtenergie der Bindung beträgt dabei im Vakuum 1152 kJ/mol, wobei die abzuziehende Coulombenergie bei einem Gleichgewichts-Bindungsabstand von $r_0 = 1.79 \text{ \AA}$ zu 778 kJ/mol errechnet wurde ($E_c = (q_1q_2)/(r_0\epsilon_04\pi)$).
- [11] M. E. O'Neill, K. Wade, *Aluminum in Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, New York **1982**, 618.
- [12] (a) R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 847; (b) R. Anwander, W. A. Herrmann, *Top. Curr. Chem.* **1996**, 179, 1.
- [13] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. Singh, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1983**, 1499.
- [14] (a) Y. Mu, W. E. Piers, D. C. McQuarrie, M. J. Zaworotko, U. G. Young Jr., *Organometallics* **1996**, 15, 2720; (b) K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 227; (c) K. C. Hultsch, P. Voth, K. Beckerle, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, 19, 228.
- [15] C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4968.
- [16] (a) J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 45; (b) W. J. Evans, L. R. Chamberlain, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6423; (c) R. Harlow, P. L. Watson, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 140, 15.
- [17] (a) N. M. Ely, M. Tsutsui, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 268; (b) J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 54.
- [18] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 480.
- [19] (a) P. L. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1980**, 652; (b) P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 337.
- [20] W. J. Evans, R. Anwander, J. W. Ziller, S. I. Kahn, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5927.
- [21] (a) K. Mashima, S. Fujikawa, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10990 (b) K. Mashima, S. Fujikawa, H. Urata, E. Tanaka, A. Nakamura, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 1623 (c) K. Mashima, S. Fujikawa, Y. Tanaka, H. Urata, T. Oshiki, E. Tanaka, A. Nakamura, *Organometallics* **1995**, 14, 2633 (d) K. Mashima, Y. Tanaka, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 502, 19
- [22] P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8729
- [23] D. J. Duncalf, R. J. Harrison, A. McCamley, B. W. Royan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2421

[24] (a) W.A. Herrmann, W. Baratta, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 357, (b) W. A. Herrmann, W. Baratta, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2098. (c) *ibid*, *Angew. Chem Int. Ed. Engl* **1996**, 35, 1951 (d) L. Djakovitch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545-546, 399 (e) L. Djakovitch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 562, 71

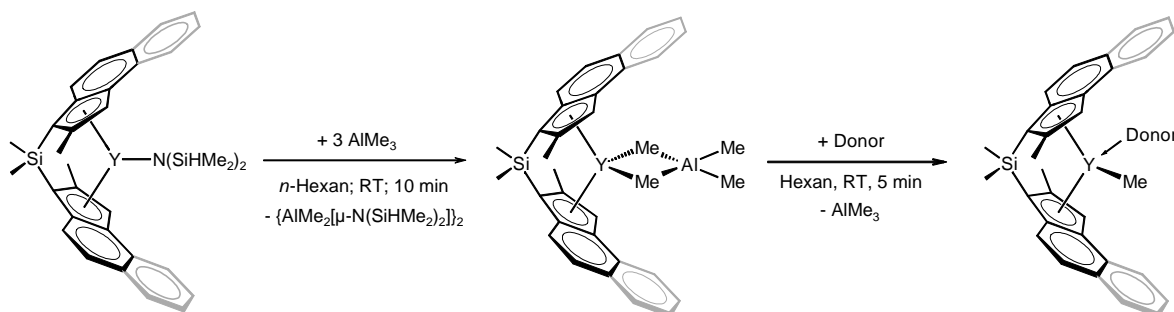
Teilprojekt C4: Seltenerd-*ansa*-Metallocenkomplexe

Michael G. Klimpel, TU München

Ausgehend von den über die sogenannte „Erweiterte Silylamidroute“ erstmals synthetisch -Bis(indenyl)- und Bis(benzindenyl)-Metallocenenamid-Komplexen bestand die Aufgabe der zweiten FORKAT-Projektphase darin, diese mittels Derivatisierung in die als katalytisch aktiv bekannten Methylkomplexe zu überführen. Hierzu wurden zwei verschiedene Synthesestrategien eingehender untersucht: zum einen die sogenannte Aryloxidroute, zum anderen die Überführung der Amidkomplexe in Tetramethylaluminat und von hier ausgehend die donorinduzierte Abspaltung eines Trimethylaluminium-Fragments.

Wie sich herausstellte eignet sich die Aryloxidroute zur Synthese der Metallocenalkyl Komplexe nur bedingt, da zum einen im Falle der Umsetzung der *ansa*-Metallocenaryloxid-Komplexe mit lithiiertem *Lappert*-Alkyl aufgrund zu geringer Triebkraft die Reaktion nur sehr unvollständig abläuft. Zum anderen ist die Reaktivität alkyliischer Vorstufensysteme zu hoch, um bei Umsetzung mit *Broensted*-aciden *ansa*-Ligandsystemen Nebenproduktbildung und Zersetzungsprozesse zu unterdrücken.

Als wesentlich effektiver hat sich die Reaktion der *ansa*-Lanthanidocenamid-Komplexe mit Trimethylaluminium erwiesen. Hierbei beobachtet man bei schneller Reaktion die Bildung der entsprechenden *ansa*-Metallocen(tetramethylaluminat) in hohen Ausbeuten, welche mittels Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert werden konnten.



Ausgehend von diesen Aluminat-Derivaten war es des weiteren möglich, durch Umsetzung mit *Lewis*-Donor-Systemen das Tetramethylaluminat-Fragment abzuspalten. Dabei beobachtet man die Bildung der entsprechenden *ansa*-Lanthanidocenmethyl-Komplexe in hohen Ausbeuten und Reinheiten.