

Der erste verbrückte, bifunktionelle Cyclopentadienyl-Imidazolyriden-Ligand und Komplexe mit Titan und Zirkonium

The First Bridged, Bifunctional Cyclopentadienyl-Imidazolyridene Ligand and Complexes with Titanium and Zirconium

Jörn Müller, Ingo Piotrowski und Lars von Chrzanowski

Institut für Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin, Deutschland

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Müller. Fax: 49 30 314 21106.

E-mail: joern.mueller@tu-berlin.de

Z. Naturforsch. 2007, 62b, 467–474; eingegangen am 24. Oktober 2006

Professor Helgard G. Raubenheimer zum 65. Geburtstag gewidmet

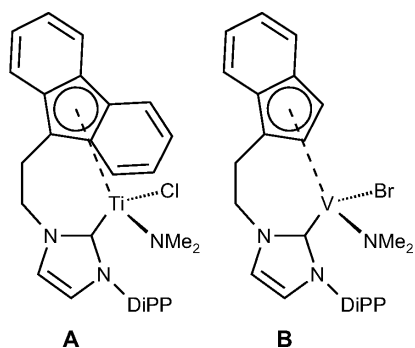
Starting from imidazole, 1-[2-(cyclopenta-2,4-dienyl)ethyl]-3-methylimidazolium iodide (**3**) was obtained as a mixture of isomers by a simple three-step synthesis. The reaction of **3** with $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ or $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ by double deprotonation of the imidazolium salt led to the isomerically pure cationic complexes $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NHC}\}\text{M}(\text{NEt}_2)_2]^+\text{I}^-$ (NHC = N-heterocyclic carbene) **4a** (M = Ti) and **4b** (M = Zr), respectively, in which a cyclopentadienyl and a methylimidazol-2-ylidene unit are linked by an ethylidene-1,2 bridge to form a novel chelating ligand system. In the case of the reaction of **3** with $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ the neutral compound $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NHC}\}\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2]$ (**5**) is formed as an additional product. According to the X-ray structure analyses, the titanium atom of **4a** is tetra-coordinated while no coordinative interaction exists with the iodide anion; on the other hand, in **5** the zirconium centre is pentacoordinated.

Key words: Titanium, Zirconium, Bridged Cyclopentadienyl N-Heterocyclic Carbene Ligands, Crystal Structures, Agostic Interaction

Einleitung

In die Organometalchemie wurden diverse chelatisierende Ligandensysteme eingeführt, in denen eine neutrale oder anionische Donorgruppe über einen organischen Spacer mit einer Cyclopentadienyleinheit verknüpft ist [1]. Vermittels der angehängten O-, S-, N- oder P-Donorfunktion lässt sich z. B. die Labilität der Komplexe verringern, die Starrheit der Koordinationsgeometrie steigern, die katalytische Aktivität steuern, Hemilabilität ausnutzen oder Chiralität erzeugen. Von besonderem Interesse ist in dieser Hinsicht eine N-heterocyclische Carbenfunktion (NHC), da sie an Übergangsmetalle sowohl in niederen als auch in hohen Oxidationsstufen zu koordinieren vermag. Seit den frühen Arbeiten von Wanzlick [2] und Öfele [3], vor allem jedoch seit der erstmaligen Isolierung eines stabilen freien Carbens vom Imidazol-2-yliden-Typ durch Arduengo [4] beanspruchen NHC-Liganden steigende Aufmerksamkeit [5]. Arduengo-Carbene sind sehr starke σ -Donoren, die aufgrund ihrer spezifischen

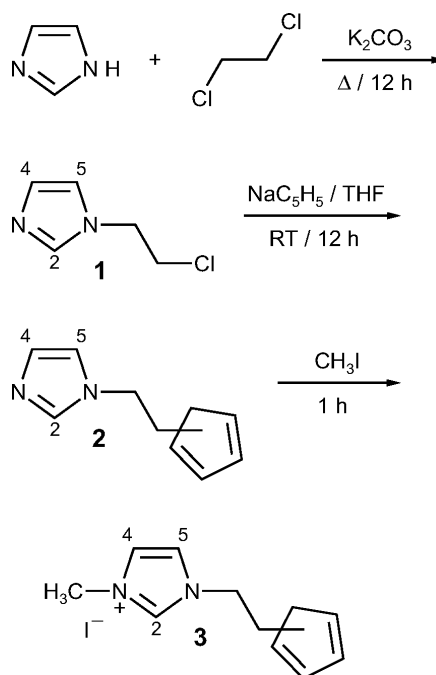
elektronischen Eigenschaften so gut wie keine zusätzlichen π -Donor- oder π -Akzeptoreigenschaften aufweisen [6]. So existiert inzwischen eine große Zahl von Komplexen des Typs $[\text{CpM}(\text{NHC})(\text{L})_n]$ mit getrennt vorliegenden Cyclopentadienyl- und NHC-Liganden von einer breiten Vielfalt von Übergangselementen, u. a. auch von Titan und Zirkonium [7]. Dagegen sind bislang keine verbrückten Ligandensysteme des Typs $[\text{C}_5\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-NHC}]^-$ bekannt. Eine Ausnahme bilden lediglich die kürzlich beschriebenen paramagnetischen Verbindungen **A** und **B** (DiPP = 2,6-Diisopropylphenyl) von Ti(III) und V(III), die anstelle des einfachen Cyclopentadienyl-Teils eine Fluorenyl- bzw. Indenyl-Einheit enthalten und über sehr aufwendige Synthesewege erhalten wurden [8]. Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, auf einfachem Wege zu einem verbrückten Ligandensystem der Art $[\text{C}_5\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NHC}]^-$ zu gelangen, wobei die Ethyliden-1,2-Brücke für eine weitgehend spannungsfrei chelatisierende Koordination an Metallzentren geometrisch besonders geeignet erschien. Sodann sollte zunächst am Beispiel



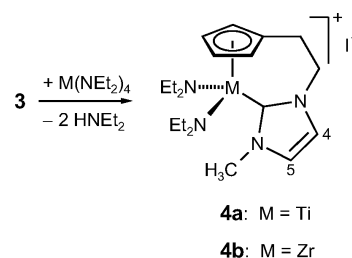
von Titan und Zirconium die Komplexbildung untersucht werden.

Ergebnisse und Diskussion

Beständige freie Arduengo-Carbene können direkt als Ausgangsmaterialien für NHC-Komplexe dienen, ihre kinetische Stabilität ist jedoch an das Vorliegen relativ sperriger Substituenten in 1,3-Position geknüpft. Als Quelle für einfachere, z. B. 1,3-Dimethyl-substituierte NHC-Metall-Spezies bieten sich die betreffenden Imidazoliumsalze an. Der von uns entwickelte Weg zur Synthese des geeignet substituierten Imidazolium-Vorläufers **3** ist in Schema 1 wiedergegeben. Ausgehend von Imidazol wird zunächst durch Umsetzung mit 1,2-Dichlorethan in Gegenwart von wasserfreiem K_2CO_3 als Base das 2-Chlorethyl-Derivat **1** dargestellt, das bereits beschrieben, jedoch auf anderem Wege synthetisiert und als HCl-Addukt erhalten wurde [9]. Die Reaktion mit Cyclopentadienylnatrium führt zu **2**, die anschließende Einwirkung von Methyljodid zum gewünschten Imidazolium-iodid **3**. Alle drei Verbindungen wurden anhand ihrer analytischen und spektroskopischen (MS, NMR) Daten eindeutig charakterisiert. Im Gegensatz zu **1** und **2** ist **3** im Massenspektrometer unter EI-Bedingungen nicht unzerlegt verdampf- und ionisierbar; im FAB-MS-Modus erscheint jedoch das Ion $[M - I]^+$. Sowohl **2** als auch **3** liegen als Isomerengemische vor, da die Ethyliden-1,2-Brücke über die 1-, 2- und 5-Position an die C_5H_5 -Einheit gebunden sein kann. Die Isomerie äußert sich in einer Vielzahl von NMR-Signalen des Cyclopentadien-Teils, und auch die Resonanzen für die Ethyliden-1,2-Brücke treten mehrfach auf. Für die nachfolgende Komplexbildung ist dieser Umstand jedoch unerheblich, da die Deprotonierung des Cyclopentadien-Rings in jedem Falle zu einem einheitlichen Produkt führt.



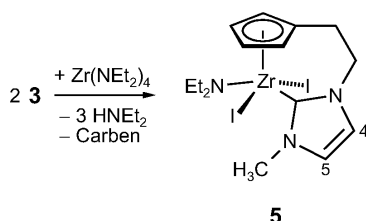
Schema 1. Synthese des Imidazolium-iodids **3**.



Schema 2. Synthese von **4a** und **4b**.

Die Überführung von **3** in den $[C_5H_4-(CH_2)_2-NHC]^-$ -Liganden erfordert doppelte Deprotonierung sowohl am C_5H_5 -Teil als auch an C^2 der Imidazolium-Einheit und deshalb die Gegenwart geeigneter Basen. Dieses Ziel lässt sich in eleganter Weise erreichen, wenn man **3** mit einer Metallverbindung umsetzt, die ihrerseits basische Liganden enthält. Im Falle früher Übergangselemente in hohen Oxidationsstufen bieten sich hier Metallamide an, wie sie schon bei der Synthese von **A** und **B** [8] sowie einer $[(NHC)TiCl_2(NMe_2)_2]$ -Verbindung [10] eingesetzt worden waren. So führt die Reaktion von **3** mit Tetrakis(diethylamido)titan(IV) in Methylenechlorid unter Abspaltung von zwei Molekülen Diethylamin zum gelben, diamagnetischen, kationischen Komplex **4a** mit Iodid als Gegenion (Schema 2). Weniger eindeutig verläuft die analoge Um-

	4a	5
Summenformel	C ₁₉ H ₃₃ IN ₄ Ti	C ₁₅ H ₂₃ I ₂ N ₃ Zr
Molare Masse [g/mol]	492.29	590.38
<i>T</i> [K]	173	150
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Kristallgröße [mm ³]	0.40 × 0.24 × 0.20	0.19 × 0.31 × 0.34
<i>a</i> [Å]	11.4130(4)	8.1386(11)
<i>b</i> [Å]	16.0213(6)	21.053(5)
<i>c</i> [Å]	12.0567(4)	10.8622(10)
β [°]	92.6790(10)	95.875(9)
<i>V</i> [Å ³]	2202.17(13)	1851.4(6)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.485	2.118
<i>F</i> (000)	1000	1120
μ [mm ⁻¹]	1.800	3.927
Gem. θ -Bereich [°]	2.12 / 30.52	3.14 / 28.63
Indexgrenzen <i>hkl</i>	-16 -12 / -20 -22 / -17 -15	-6 -10 / -27 -25 / -14 -13
max / min Transmission	0.7148 / 0.5330	1.1345 / 0.8624
Gemessene Reflexe	20489	10720
Unabhängige Reflexe	3784 / 6726 / 0.1006	3149 / 4159 / 0.0242
[<i>I</i> ₀ ≥ 2σ(<i>I</i> ₀) / alle Daten / <i>R</i> _{int}]		
Daten / Restraints / Parameter	6726 / 0 / 231	4159 / 0 / 282
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> ₀ ≥ 2σ(<i>I</i> ₀) / alle Daten]	0.0524 / 0.1153	0.0250 / 0.0355
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> ₀ ≥ 2σ(<i>I</i> ₀) / alle Daten]	0.0904 / 0.1088	0.0527 / 0.0539
GOF an <i>F</i> ²	0.913	0.902
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [e Å ⁻³]	0.973 / -0.725	0.584 / -0.841

Tab. 1. Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **4a** und **5**.Schema 3. Bildung von **5** (Carben = C₅H₅-(CH₂)₂-NHC).

setzung von **3** mit Zr(NEt₂)₄, denn sie liefert neben dem kationischen Komplex **4b** (Schema 2) die neutrale Diiodoverbindung **5** (Schema 3); die beiden hellgelben Spezies sind ebenfalls diamagnetisch. Das Mengenverhältnis **4b**/**5** variiert mit den Reaktionsparametern und beträgt typischerweise 2/3. Durch geeignete Wahl der Kristallisationsbedingungen ließ sich sauberes **5** abtrennen, während **4b** nicht in analytisch reiner Form isoliert, jedoch spektroskopisch ebenfalls eindeutig charakterisiert werden konnte.

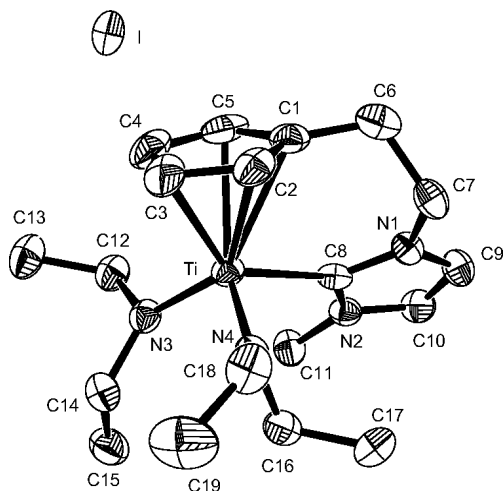
In allen drei Komplexen liegt das Zentralmetall in der Oxidationsstufe +4 vor. Es weist bei **4a** und **4b** eine 12-, bei **5** eine 14-Elektronenkonfiguration auf. Die Verbindungen sind erwartungsgemäß sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff und vor allem gegen Feuchtigkeit. Sie lösen sich gut, z. B. in THF, Toluol und Methylenchlorid, sind dagegen in Pentan praktisch unlös-

lich. Die kationischen Spezies **4a** und **4b** zersetzen sich im Massenspektrometer, bevor sie verdampfen können. So beobachtet man im Falle von **4a** Disproportionierung unter Bildung von [LTiI₂]⁺ (*m/z* = 475) und [LTi(NEt₂)I]⁺ (*m/z* = 420) (L = C₅H₄-(CH₂)₂-NHC) nebst davon abgeleiteten charakteristischen Fragment-Ionen. FAB-MS kann nicht durchgeführt werden, da keine geeigneten aprotischen Matrices verfügbar sind. Dagegen lässt sich das intakte Molekül-Ion von **5** unter EI-Bedingungen registrieren, allerdings erst bei recht hoher Probenentemperatur und in sehr geringer Intensität relativ zu den Hauptfragment-Ionen [M - I]⁺ und [M - NEt₂]⁺. Dieses Verhalten spiegelt die Stabilität der Oxidationsstufe +4 des Zirconiums wider und ist typisch für die Massenspektren vergleichbarer Organometallverbindungen [11].

Die NMR-Spektren liefern klare Aussagen über die Konstitutionen der neuen Komplexe. Unter Verweis auf die Daten im experimentellen Teil seien hier nur wenige Aspekte diskutiert. Charakteristisch sind das Verschwinden des Protons an C² und die starke Tieffeldverschiebung des ¹³C-Signals von C² beim Übergang von der Imidazolium-Spezies **3** (δ = 137.1) zum NHC-Liganden in **4a** (185.3), **4b** (183.7) und **5** (187.8 ppm); diese δ -Werte sind noch größer als bei den kationischen Komplexen des Typs

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **4a**.

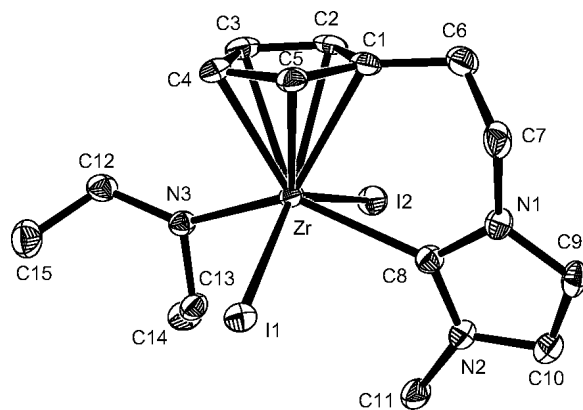
Ti–C1	2.416(4)	Ti–C2	2.387(4)
Ti–C3	2.339(4)	Ti–C4	2.356(4)
Ti–C5	2.379(4)	Ti–C8	2.218(4)
Ti–N3	1.914(3)	Ti–N4	1.890(3)
C1–C2	1.403(6)	C1–C5	1.422(6)
C1–C6	1.485(6)	C2–C3	1.410(6)
C3–C4	1.418(7)	C4–C5	1.393(7)
C6–C7	1.510(6)	C9–C10	1.334(6)
N1–C7	1.466(5)	N1–C8	1.360(5)
N1–C9	1.377(5)	N2–C8	1.395(4)
N2–C10	1.379(5)	N2–C11	1.458(5)
N3–C12	1.481(5)	N3–C14	1.478(5)
N4–C16	1.478(5)	N4–C18	1.480(5)
N3–Ti–N4	105.37(14)	N3–Ti–C8	106.21(13)
N4–Ti–C8	101.69(13)	C1–C6–C7	113.8(3)
N1–C7–C6	111.2(3)	N1–C8–N2	103.3(3)
N1–C8–Ti	124.4(2)	N1–C9–C10	107.0(4)
N2–C8–Ti	131.9(3)	N2–C10–C9	106.6(3)
C8–N1–C9	111.4(3)	C7–N1–C8	125.1(3)
C7–N1–C9	123.4(3)	C8–N2–C10	111.6(3)
C8–N2–C11	126.3(3)	C10–N2–C11	122.1(3)
C12–N3–C14	112.3(3)	C12–N3–Ti	122.3(3)
C14–N3–Ti	124.8(3)	C16–N4–C18	113.0(3)
C18–N4–Ti	139.5(3)	C16–N4–Ti	107.6(2)

Abb 1. ORTEP-Darstellung von **4a** im Kristall ohne H-Atome; die Auslenkungsellipsoide umschreiben 50 % Wahrscheinlichkeit.

[Cp₂M(Me)(NHC)]⁺ (M = Ti, Zr: *ca.* 178 ppm) [7] bzw. bei den Neutralverbindungen [Cl₄M(NHC)] (M = Ti: 180.7; M = Zr: 178.0 ppm) [12] und belegen den stark elektrophilen Charakter der Metallzentren in **4a/4b** und **5**. Ein weiteres Charakteristikum ist die Veränderung der ¹H-NMR-Signalmuster der Ethylyden-1,2-Brücke N–CH₂–CH₂–C₅H_{5/4} bei der Komplexbildung. Während der C₂H₄-Teil in **1**, **2** und **3**

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **5**.

Zr–I1	2.9441(5)	Zr–I2	2.9445(6)
Zr–C1	2.522(3)	Zr–C2	2.504(3)
Zr–C3	2.481(3)	Zr–C4	2.468(3)
Zr–C5	2.503(3)	Zr–C8	2.440(3)
Zr–N3	2.019(3)	Zr–C13	2.762(4)
C1–C2	1.415(5)	C1–C5	1.413(5)
C1–C6	1.494(5)	C2–C3	1.391(5)
C3–C4	1.395(5)	C4–C5	1.408(5)
C6–C7	1.504(5)	C9–C10	1.341(5)
N1–C7	1.467(4)	N1–C8	1.361(4)
N1–C9	1.393(4)	N2–C8	1.367(4)
N2–C10	1.380(4)	N2–C11	1.443(5)
N3–C12	1.474(4)	N3–C13	1.464(4)
C12–C15	1.502(6)	C13–C14	1.514(5)
I1–Zr–I2	140.566(14)	N3–Zr–C8	142.85(11)
I1–Zr–C8	76.72(8)	I1–Zr–N3	88.44(8)
I2–Zr–N3	92.10(7)	I2–Zr–C8	79.41(8)
C1–C6–C7	115.3(3)	N1–C7–C6	114.6(3)
N1–C8–N2	103.2(3)	N1–C9–C10	106.4(3)
N1–C8–Zr	128.1(2)	N2–C8–Zr	128.5(2)
N2–C10–C9	107.0(3)	C8–N1–C9	111.7(3)
C7–N1–C8	126.4(3)	C7–N1–C9	121.5(3)
C8–N2–C10	111.8(3)	C8–N2–C11	125.0(3)
C10–N2–C11	123.1(3)	C12–N3–C13	114.4(3)
C12–N3–Zr	141.8(2)	C13–N3–Zr	103.8(2)

Abb 2. ORTEP-Darstellung von **5** im Kristall ohne H-Atome; die Auslenkungsellipsoide umschreiben 50 % Wahrscheinlichkeit.

freie Drehbarkeit aufweist und demgemäß zwei Triplets liefert, ist er in den Komplexen in verdrehter Weise fixiert, die Protonen jeder CH₂-Einheit sind diastereotop, es resultiert ein AA'BB'-System. Am Beispiel von **5** ergab eine Simulation mit folgenden Kopplungskonstanten gute Übereinstimmung mit dem beobachteten Spektrum: ²J(AA') = ²J(BB') = 12 Hz; ³J(AB) = ³J(A'B') = 3.8 Hz; ³J(AB') = ³J(A'B) = 13 Hz. In **4a** und **4b** sind die Verhältnisse ähnlich. Das Erscheinungsmuster der ¹H-NMR-Signale der Diethylamido-

Liganden offenbart deren unterschiedliche lokale Symmetrie in **4a/4b** im Vergleich zu **5**. Bei **5** sind die 4 Protonen der CH₂-Einheiten der beiden Ethylsubstituenten homotop und erscheinen als ein Quartett. Im Falle von **4a/4b** sind dagegen die CH₂-Gruppen diastereotop und liefern insgesamt 2 Dubletts von Quartetts à 4 Protonen mit ²J = 14 Hz und ³J = 7 Hz; die betreffenden 4 C-Atome sind erwartungsgemäß isochron.

Von den Verbindungen **4a** (aus THF bei –30 °C) und **5** (aus Toluol bei –30 °C) konnten geeignete Kristalle für Röntgenstrukturanalysen gewonnen werden. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturklärung sind in Tab. 1 zusammengefasst, Tab. 2 und 3 geben ausgewählte Bindungslängen und -winkel wieder. ORTEP-Darstellungen der Strukturen sind in Abb. 1 und 2 gezeigt. Der Komplex **5** stellt unseres Wissens das erste Beispiel für eine strukturell charakterisierte NHC-Zirconiumverbindung dar.

Die Geometrie um das 4-fach koordinierte Ti-Atom von **4a** ist trigonal-pyramidal mit dem Cyclopentadienylring in der trigonalen Achse. Die Bindungswinkel innerhalb der Ti–N3–N4–C8-Einheit betragen im Mittel 104°; die Abweichung von der Tetraedergeometrie ist durch den sterischen Anspruch des C₅H₄-Liganden bedingt. Es besteht keine koordinative Wechselwirkung des Ti-Zentrums mit dem Iodid-Anion. In **5** ist dagegen das Zr-Atom 5-fach koordiniert; die Geometrie lässt sich als verzerrte tetragonale Pyramide beschreiben. Ein Grund für die Verzerrung innerhalb der Pyramidenbasis ist die größere Raumerfüllung des NEt₂- im Vergleich zum NHC-Liganden, die zu einer Aufweitung der Winkel I1–Zr–N3 und I2–Zr–N3 (Mittelwert 90.3°) gegenüber I1–Zr–C8 und I2–Zr–C8 (78.1°) führt.

Die Anordnung des Chelatliganden in den beiden Komplexen ist unterschiedlich. In **4a** stehen die Ebenen des Cyclopentadienyl- und des NHC-Rings zueinander in einem Winkel von 50.9°, der Torsionswinkel C1–C6–C7–N1 beträgt 68.2°; dem gegenüber ist bei **5** der Interplanarwinkel mit 81.8° deutlich, der betreffende Torsionswinkel der Ethylen-1,2-Brücke mit 71.3° etwas aufgeweitet, es resultiert eine offener und weniger gespannte Geometrie. Ein Grund dafür ist einerseits in dem größeren Abstand Zr–Cyclopentadienyl-Ebene von 2.192 Å zu sehen; im Falle von **4a** liegt der entsprechende Wert bei 2.051 Å. Zum anderen wirkt sich im Falle von **4a** die sterische Hinderung zwischen der Methylgruppe an N2 und den beiden Diethylamido-Liganden aus. Jedenfalls offenbart sich die große Flexibilität des neuen

Ligandensystems hinsichtlich der Koordinationsgeometrie.

Besonderes Interesse beansprucht der NHC-Teil der Strukturen. Der Abstand Ti–C8 in **4a** ist mit 2.218 Å der geringste der bislang in Ti-NHC-Komplexen gemessenen [7, 8, 10], was gut mit dem hohen δ-Wert des betreffenden ¹³C-Signals korrespondiert. Für **5** kann nicht auf Vergleichsdaten zurückgegriffen werden; die Bindungslänge Zr–C8 von 2.44 Å ist jedoch ebenfalls als relativ kurz einzustufen, denn die Differenz der M–C8-Abstände von 0.222 Å entspricht weitgehend der Differenz der kovalenten Radien von Ti⁴⁺ mit KZ 4 (0.56 Å) und Zr⁴⁺ mit KZ 5 (0.80 Å) [13]. Ein weiterer Punkt betrifft das Ausmaß der π-Delokalisation im NHC-Ring. Die Abstände C9–C10 von 1.334 (**4a**) bzw. 1.341 Å (**5**) entsprechen einer isolierten C=C-Bindung (Ethen 1.34 Å), was eine cyclische Delokalisation ausschließt. Betrachtet man den besseren Datensatz von **5**, so ergibt sich für d(N1–C9) und d(N2–C10) im Mittel ein etwas größerer Wert (1.387 Å) als für d(N1–C8) und d(N2–C8) (1.364 Å), woraus sich auf signifikante Elektronendelokalisation im N–C–N-Teil schließen lässt, wie sie generell in NHC-Liganden vorgefunden wird.

Durch Differenz-Fourier-Synthese konnten in **5** sämtliche Wasserstoffatome lokalisiert und verfeinert werden. Dabei resultierten Anzeichen für eine agostische Wechselwirkung zwischen dem Zr-Atom und H13a an C13 des Diethylamido-Liganden im Kristall. Der betreffende Zr–H-Abstand beträgt 2.436 Å, auch d(Zr–C13) ist mit 2.762 Å ungewöhnlich kurz. Allerdings zeigt d(C13–H13a) mit 0.896 Å im Vergleich zu den anderen C–H-Bindungslängen der Methylengruppen des NEt₂-Liganden (0.876, 0.965, 0.975 Å) keinerlei Aufweitung. Weitere Kriterien [14] für das etwaige Vorliegen einer intramolekularen Wechselwirkung des Zirconiumatoms mit der betreffenden C–H-σ-Bindung wurden überprüft. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen keine Resonanzen bei hohem Feld (δ = –5 bis –15 ppm), was jedoch auf die Dynamik des NEt₂-Liganden in Lösung zurückgeführt werden kann. Dafür tritt im IR-Spektrum (KBr) eine langwellige, mittelstarke ν(CH)-Absorptionsbande bei 2440 cm^{–1} (Erwartungsbereich 2700–2300 cm^{–1}) auf, die wiederum als Hinweis für eine agostische Wechselwirkung gewertet werden kann.

Weiterführende Untersuchungen haben bereits gezeigt, dass das neue flexible Ligandensystem mit zahlreichen anderen Übergangselementen stabile Komplexe zu bilden vermag, wobei es nicht nur in chelatisie-

render, sondern auch in verbrückender Funktion auftreten kann. Über diese Ergebnisse wird demnächst berichtet.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter N₂-Atmosphäre und in getrockneten, luftfreien Lösemitteln in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Die Ausgangsmaterialien wurden von der Firma Sigma-Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem von AMD modifizierten Varian MAT 311A unter EI-Bedingungen (70 eV, Quelltemperatur *ca.* 200 °C) bzw. im FAB-Modus mit 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix (Ionenbeschleunigungs-Spannung 5 kV); die *m/z*-Werte der angegebenen charakteristischen Ionen beziehen sich auf die jeweils häufigsten Isotope (unkorrigierte relative Häufigkeiten in Klammern). Die NMR-Untersuchungen wurden mit einem Bruker-Spektrometer ARX200 (¹H 200.13 MHz; ¹³C 50.32 MHz) durchgeführt; die angegebenen δ -Werte (ppm) beziehen sich auf das jeweilige Restprotonen- bzw. ¹³C{¹H}-Signal des verwendeten Lösungsmittels. Die Zuordnung der Signale wurde durch ¹H,¹³C-HMOC-Experimente gestützt. Die Elementaranalysen wurden mit einem Perkin-Elmer Series II CHNS/O-Analysator 2400 erhalten. IR-Daten (KBr) wurden mit einem Spektrometer Nicolet Magna-IR-750 gewonnen. Zur Aufnahme der Röntgenstrukturdaten diente ein Siemens SMART CCD Dreikreisdiffraktometer (**4a**) bzw. das Gerät Xcalibur der Firma Oxford Diffraction mit κ -Geometrie (**5**); es wurde jeweils MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å; Graphitmonochromator) verwendet. Zur empirischen Absorptionskorrektur der Rohdaten dienten die Programme SADABS (**4a**) bzw. S3/ABSPACK (**5**). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-97 [15]) gelöst und anschließend mit anisotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit der vollen Matrix verfeinert (SHELXL-97 [16]). Die Positionen der nicht gefundenen H-Atome wurden unter Annahme idealer Lagen berechnet und dem Strukturmodell mit festen Temperaturfaktoren hinzugefügt. Die Visualisierung der Strukturen erfolgte mittels ORTEP-3 [17].

CCDC 625096 (**4a**) und CCDC 625097 (**5**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

1-(2-Chlorethyl)-1H-imidazol (**1**)

Eine Suspension von 41.0 g (602 mmol) Imidazol und 83.3 g (603 mmol) wasserfreiem K₂CO₃ in 500 mL 1,2-Dichlorethan wird 12 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff abfiltriert, die organische Phase mit 100 mL Wasser gewaschen und sodann über MgSO₄

getrocknet. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum erhält man 39.3 g (301 mmol; 50 %) **1** als orange-rote ölige Flüssigkeit. – MS (EI, 27 °C): *m/z* (%) = 130 (64) M⁺, 81 (100) [M – CH₂Cl]⁺. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.45 (s, 1 H, H²), 7.06 (s, 1 H, H⁴), 6.85 (s, 1 H, H⁵), 3.80 (t, *J* = 5.8 Hz, 2 H, NCH₂), 3.40 (t, *J* = 5.8 Hz, 2 H, ClCH₂). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 137.80 (C²), 129.34 (C⁴), 119.41 (C⁵), 48.03 (NCH₂), 44.16 (ClCH₂). – C₅H₇ClN₂ (130.58): ber. C 45.99, H 5.40, N 21.45; gef. C 45.58, H 5.14, N 21.16.

1-[2-(Cyclopenta-2,4-dienyl)ethyl]-1H-imidazol (**2**)

Zu einer Lösung von 15.6 g (177 mmol) Cyclopentadienylnatrium in 80 mL THF fügt man bei 0 °C eine Lösung von 18.9 g (145 mmol) **1** in 20 mL THF. Nach Aufwärmen auf RT wird die resultierende Lösung 12 h gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, dann versetzt man mit 75 mL Wasser und extrahiert 3 Mal mit 60 mL Diethylether. Die vereinigten organischen Extrakte werden über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum verbleiben 9.1 g (56.8 mmol; 39 %) eines Isomerengemischs von **2** als braunes Öl. – MS (EI, 100 °C): *m/z* (%) = 160 (100) M⁺, 82 (79) [M – C₆H₇]⁺. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.20 (s, 1 H, H²), 7.11 (s, 1 H, H⁴), 6.52 (s, 1 H, H⁵), 6.33–5.73 (m, ~ 3 H, C₅H₅^{olefin.}), 3.49 (t, *J* = 7.1 Hz, ~ 1 H, NCH₂), 3.43 (t, *J* = 7.1 Hz, ~ 1 H, NCH₂), 2.66 (m, ~ 1 H, C₅H₅^{aliph.}), 2.47 (m, ~ 1 H, C₅H₅^{aliph.}), 2.32 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H, C₅H₅CH₂). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 144.70 (C₅H₅^{ipso}), 142.94 (C₅H₅^{ipso}), 137.31 (C²), 134.43 (C₅H₅^{olefin.}), 134.04 (C₅H₅^{olefin.}), 132.53 (C₅H₅^{olefin.}), 131.66 (C₅H₅^{olefin.}), 129.27 (C⁴), 128.75 (C₅H₅^{olefin.}), 128.42 (C₅H₅^{olefin.}), 118.95 (C⁵), 46.65 (NCH₂), 45.99 (NCH₂), 43.37 (C₅H₅^{aliph.}), 41.57 (C₅H₅^{aliph.}), 32.23 (C₅H₅CH₂), 31.66 (C₅H₅CH₂). – C₁₀H₁₂N₂ (160.22): ber. C 74.97, H 7.55, N 17.48; gef. C 74.86, H 7.32, N 17.58.

1-[2-(Cyclopenta-2,4-dienyl)ethyl]-3-methylimidazoliumiodid (**3**)

Eine Lösung von 1.0 g (6.2 mmol) **2** in 2 mL Methyljodid wird 1 h bei RT gerührt. Der Zusatz von 10 mL Diethylether führt zur Abscheidung eines Isomerengemischs von **3** in Form eines braunen Öls, das durch Dekantieren abgetrennt, mit Diethylether (3 × 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 1.8 g (5.96 mmol; 96 %). – FAB-MS: *m/z* (%) = 175 (100) [M – I]⁺. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 9.17–9.14 (m, 1 H, H²), 7.73 (s, 1 H, H⁴), 7.66 (s, 1 H, H⁵), 6.41–6.04 (m, 3 H, C₅H₅^{olefin.}), 4.34 (m, 2 H, NCH₂), 3.79 (m, 3 H, CH₃), 2.94–2.83 (m, 4 H, C₅H₅^{aliph.}, C₅H₅CH₂). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]DMSO): δ = 143.43 (C₅H₅^{ipso}), 141.32 (C₅H₅^{ipso}), 137.06 (C²), 134.74 (C₅H₅^{olefin.}), 133.77 (C₅H₅^{olefin.}), 132.19 (C₅H₅^{olefin.}), 132.10 (C₅H₅^{olefin.}), 129.29 (C₅H₅^{olefin.}), 129.08 (C₅H₅^{olefin.}), 123.21 (C⁵), 122.47 (C⁴), 48.90

(NCH₂), 48.73 (NCH₂), 43.57 (C₅H₅^{aliph.}), 41.73 (C₅H₅^{aliph.}), 36.69 (CH₃), 30.84 (C₅H₅CH₂), 29.95 (C₅H₅CH₂). – C₁₁H₁₅IN₂ (302.16): ber. C 43.73, H 5.00, N 9.27; gef. C 43.57, H 4.49, N 9.18.

1-[2-(η⁵-Cyclopentadienyl)ethyl]-3-methylimidazol-2-yliden-bis(diethylamido)titan(IV)-iodid (4a)

Zu einer Lösung von 2.01 g (6.65 mmol) **3** in 50 mL CH₂Cl₂ fügt man bei –78 °C unter Rühren 2.62 mL (7.25 mmol) Ti(NEt₂)₄, lässt langsam auf RT erwärmen und rührt weitere 12 h. Man entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum, extrahiert den Rückstand mit 20 mL THF, engt die erhaltene Lösung ein und fügt 20 mL Pentan zu, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Dieser wird mit Pentan (3 × 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 0.85 g (1.73 mmol; 26 %). – Schmp.: 154 °C (Zers.). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.46 (d, *J* = 1.7 Hz, 1 H, H⁴), 7.32 (d, *J* = 1.7 Hz, 1 H, H⁵), 6.35 (t, *J* = 2.7 Hz, 2 H, C₅H₄), 6.05 (t, *J* = 2.7 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.17 (m, 2 H, NCH₂), 4.03 (s, 3 H, CH₃), 3.90 (dq, ²*J* = 14.0 Hz, ³*J* = 7.0 Hz, 4 H, CH₂ v. NEt₂), 3.52 (dq, ²*J* = 14.0 Hz, ³*J* = 7.0 Hz, 4 H, CH₂ v. NEt₂), 2.98 (m, 2 H, C₅H₄CH₂), 0.91 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 12 H, CH₃ v. NEt₂). – ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂): δ = 185.25 (Carben-C), 127.40 (C₅H₄^{ipso}), 124.40 (C⁴), 122.73 (C⁵), 114.81 (C₅H₄), 111.77 (C₅H₄), 53.21 (NCH₂), 47.26 (CH₂ v. NEt₂), 38.90 (CH₃), 29.04 (C₅H₄CH₂), 14.99 (CH₃ v. NEt₂). – C₁₉H₃₃IN₄Ti (492.28): ber. C 46.36, H 6.76; gef. C 46.55, H 6.53.

1-[2-(η⁵-Cyclopentadienyl)ethyl]-3-methylimidazol-2-yliden-bis(diethylamido)zirconium(IV)-iodid (4b) und 1-[2-(η⁵-Cyclopentadienyl)ethyl]-3-methylimidazol-2-yliden-(diethylamido)-(diido)zirconium(IV) (5)

Reaktion und Aufarbeitung analog zur Synthese von **4a** unter Verwendung von 605 mg (2.0 mmol) **3** in 50 mL

CH₂Cl₂ und 0.8 mL (2.18 mmol) Zr(NEt₂)₄. Man erhält 321 mg (ca. 30 %) eines hellgelben Feststoffs, in dem nach dem NMR-Spektrum ein Gemisch von **4b** und **5** im ungefähren Verhältnis von 2:3 vorliegt. Zur partiellen Abtrennung von reinem **5** wird der Feststoff in 5 mL Toluol gelöst und bei –30 °C zur Kristallisation gebracht; die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

4b: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.69 (d, *J* = 1.7 Hz, 1 H, H⁴), 7.47 (d, *J* = 1.7 Hz, 1 H, H⁵), 6.37 (t, *J* = 2.7 Hz, 2 H, C₅H₄), 6.18 (t, *J* = 2.7 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.35 (m, 2 H, NCH₂), 4.04 (s, 3 H, CH₃), 3.44 (m, 4 H, CH₂ v. NEt₂), 3.32 (m, 4 H, CH₂ v. NEt₂), 3.05 (m, 2 H, C₅H₄CH₂), 1.08 (t, *J* = 7.1 Hz, 12 H, CH₃ v. NEt₂). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 182.73 (Carben-C), 124.98 (C₅H₄^{ipso}), 124.04 (C⁴), 122.49 (C⁵), 113.23 (C₅H₄), 108.72 (C₅H₄), 53.07 (NCH₂), 41.86 (CH₂ v. NEt₂), 38.12 (CH₃), 28.23 (C₅H₄CH₂), 14.89 (CH₃ v. NEt₂).

5: Schmp. 198 °C (Zers.). – MS (EI, 205 °C): *m/z* (%) = 589 (0.2) M⁺, 517 (100) [M – NEt₂]⁺, 462 (46) [M – I]⁺, 425 (23) [M – NEt₂ – C₇H₈]⁺, 389 (20) [M – I – HNEt₂]⁺; 307 (20) ZrIC₇H₇⁺. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.86 (d, *J* = 1.7 Hz, 1 H, H⁴), 6.83 (d, *J* = 1.7 Hz, 1 H, H⁵), 6.80 (t, *J* = 2.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 6.15 (d, *J* = 2.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.32 (m, 2 H, NCH₂), 4.00 (s, 3 H, CH₃), 3.34 (q, *J* = 6.7 Hz, 4 H, CH₂ v. NEt₂), 3.08 (m, 2 H, C₅H₄CH₂), 1.24 (t, *J* = 6.7 Hz, 6 H, CH₃ v. NEt₂). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 187.84 (Carben-C), 128.86 (C⁴), 128.05 (C⁵), 125.12 (C₅H₄^{ipso}), 120.31 (C₅H₄), 109.27 (C₅H₄), 50.19 (NCH₂), 42.88 (NCH₂ v. NEt₂), 39.42 (CH₃), 27.84 (C₅H₄CH₂), 11.44 (CH₃ v. NEt₂). – C₁₅H₂₃I₂N₃Zr (590.4): ber. C 30.52, H 3.93, N 7.12; gef. C 30.51, H 3.60, N 7.04.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg 352) für die Förderung dieser Untersuchungen.

- [1] a) P. Jutzi, T. Redeker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 663; b) U. Siemeling, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1459; c) H. Butenschön, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1527; d) C. Müller, D. Vos, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 127; e) Y. Qian, J. Huang, M. D. Bala, B. Lian, H. Zhang, H. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2633; f) H. Schumann, K. Herrmann, S. H. Mühle, S. Dechert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1184; g) H. Schumann, K. Herrmann, F. Erbstein, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 832.
- [2] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141.
- [3] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.
- [4] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [5] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1343; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.
- [6] W. A. Herrmann, J. Schütz, G. D. Frey, E. Herdtweck, *Organometallics* **2006**, *25*, 2437.
- [7] M. Niehues, G. Erker, G. Kehr, P. Schwab, R. Fröhlich, *Organometallics* **2002**, *21*, 2905.
- [8] S. P. Downing, A. A. Danopoulos, *Organometallics* **2006**, *25*, 1337.
- [9] C. Montginoul, M. J. Richard, C. Vigne, L. Giral, *Ann. Pharmaceut. Franc.* **1985**, *43*, 249.
- [10] P. Shukla, J. A. Johnson, D. Vidovic, A. H. Cowley, C. D. Abernethy, *Chem. Commun.* **2004**, 360.
- [11] J. Müller, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 653.
- [12] W. A. Herrmann, K. Öfele, M. Elison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, C7.
- [13] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.

- [14] C. Elschenbroich, *Organometallchemie* Teubner, Wiesbaden **2003**.
- [15] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.
- [16] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- [17] C.K. Johnson, M.N. Burnett, ORTEP-III (version 1.0.2), Rep. ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, T. N (USA) **1996**. Windows version: L.J. Farrugia, University of Glasgow, Glasgow, Scotland (U. K.) **1999**.