

Dyotrope Umlagerungen zweikerniger μ -Aldehyd-zirconocen-Komplexe

Gerhard Erker* und Kurt Kropp

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 11. November 1981

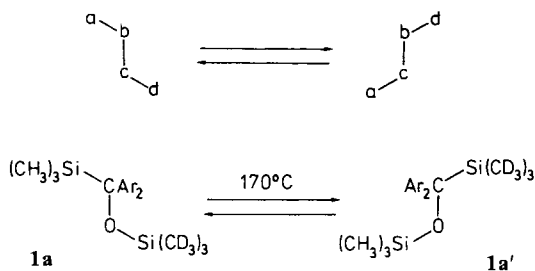
Die zweikernigen μ -Aldehyd-zirconocen-Komplexe **3a** – **h** zeigen in Lösung ein dynamisches Verhalten, das die erwarteten Eigenschaften einer dyotropen Umlagerung aufweist. Auf Grund der anzunehmenden Struktur der Komplexe **3** können die durch dynamische NMR-Spektroskopie bestimmten erstaunlich niedrigen Aktivierungsbarrieren dieser degenerierten thermischen Umlagerungen (z. B. **3a**: $\Delta G_{-129^\circ\text{C}}^\ddagger = 7 \text{ kcal mol}^{-1}$) in erster Linie als Ausdruck eines ausgeprägten Grundzustandeffektes interpretiert werden.

Dyotropic Rearrangements of Dinuclear μ -Aldehyde-zirconocene Complexes

In solution dinuclear μ -aldehyde-zirconocene complexes **3a** – **h** exhibit a dynamic behavior which shows features as being expected for a dyotropic rearrangement process. In view of the presumed structure of complexes **3** the remarkably low activation barriers of these thermally induced degenerate rearrangements, as determined by dynamic NMR spectroscopy (e. g. **3a**: $\Delta G_{-129^\circ\text{C}}^\ddagger = 7 \text{ kcal mol}^{-1}$), could be interpreted to result primarily from a substantial ground state effect.

Umlagerungen, in deren Verlauf zwei wanderungsfähige Gruppierungen (a und d) ihre Plätze relativ zu einem stationären Gerüst („pivot“, b – c) tauschen, an das sie kovalent gebunden sind, finden sich häufig in der Chemie organometallischer Verbindungen elektropositiver Metalle als ein Reaktionsschritt zur Bildung thermodynamisch begünstigter σ -Bindungen zu elektronegativen Atomen¹⁾. Solche mit dem Reaktionstyp der „anionischen“ 1,2-Verschiebung²⁾ verwandte Umlagerungen – ohne eine mechanistische Implikation als (1,2)²-Verschiebung oder gekoppelter σ, σ -Austausch bezeichnet – werden als energetisch günstige Stabilisierungsschritte auch bei Reaktionen vergleichsweise elektropositiver Übergangsmetalle beobachtet. Für die Mehrzahl dieser Reaktionen ist ein mehrstufiger Verlauf wahrscheinlich. In einigen Fällen konnten ionische³⁾ oder radikalische Zwischenprodukte^{4,5)} erkannt werden. Das Ergebnis dieser Umlagerungen wird hauptsächlich vom erreichbaren Energiegewinn durch die Bildung thermodynamisch vorteilhafter Produkte bestimmt⁶⁾.

Es zeigt sich jedoch, daß auch thermoneutrale Reaktionen dieser Art verhältnismäßig niedrige Aktivierungsbarrieren aufweisen können. Reetz diskutierte für die degenerierte Umlagerung substituierter (Silyl)methyl-silyl-ether **1** einen konzertierten Reaktionsablauf des intramolekularen Austausches der Silylgruppen und schlug die allgemeine Bezeichnung *dyotrope Umlagerung* für solche Prozesse vor⁷⁾.



Es wurde vermutet⁷⁾, daß gerade Metallzentren mit energetisch tief liegenden unbesetzten d-Orbitalen in besonderer Weise zu einer Kompensation von aufzuwendender Energie für den Bindungsbruch und Energiegewinn der Bindungsbildung geeignet sind. So wird eine zur experimentellen Beobachtung dieses für reine Kohlenwasserstoffe bisher nicht realisierten Umlagerungstyps hinreichende Absenkung der Aktivierungsbarriere bewirkt.

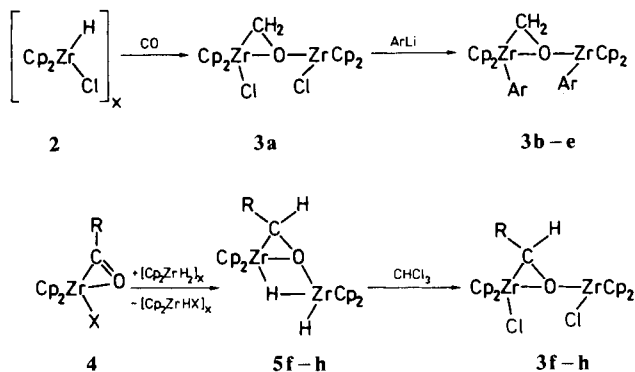
Leisten Symmetrieeigenschaften und Lage von Akzeptororbitalen der wandernden Gruppen tatsächlich einen entscheidenden Beitrag zur Stabilisierung des Übergangszustandes, könnte der Einsatz geeigneter Übergangsmetallsysteme eine Geschwindigkeitserhöhung dyotroper Umlagerungen bewirken. Hinweise für die Richtigkeit dieser Vermutung finden sich in der Literatur⁸⁾; über genauere mechanistische Untersuchungen dazu an geeigneten Übergangsmetallkomplexen wurde jedoch unseres Wissens bisher nicht berichtet⁹⁾.

Die Dissoziationsenergien einander entsprechender Bindungen von Silicium- und Zirconiumverbindungen zeigen eine auffallende Ähnlichkeit. Zu einem Vergleich mit den detailliert untersuchten dyotropen Umlagerungen von (Silyl)methyl-silyl-ethern **1** bieten sich daher die analogen Zirconiumverbindungen an. Wir synthetisierten deshalb verschiedene zweikernige μ -Aldehyd-zirconium-Komplexe und untersuchten ihr thermisches Verhalten.

Synthesen von $(Cp_2ZrX)_2(\mu\text{-Aldehyd})$ -Komplexen

Die Darstellung der μ -Aldehyd-zirconocen-Verbindungen **3b–e** erfolgte durch die Umsetzung des beschriebenen μ -Formaldehyd-zirconocen-Komplexes **3a**⁹⁾ mit den entsprechenden Aryllithium-Verbindungen. Zur Synthese von Komplexen mit homologen Aldehyden als Brückenliganden bot sich die Reaktion entsprechender η^2 -Acylzirconocen-Komplexe mit dem Zirconiumhydrid $(Cp_2ZrHCl)_x$ (**2**) an. Die gewünschten Verbindungen wurden auf diesem Wege jedoch nicht hinreichend rein erhalten, da unter den Reaktionsbedingungen die verhältnismäßig rasche Weiterreaktion zu zweikernigen Hydridkomplexen **5c–e** bei den verwendeten Substraten **4** nicht unterbunden werden konnte¹⁰⁾.

Wir synthetisierten daher **3f–h** über den Umweg dieser Hydridkomplexe **5f–h**¹¹⁾, deren Herstellung bevorzugt durch Umsetzung von **4** mit überschüssigem $(Cp_2ZrH_2)_x$ erfolgte. **3** wurde aus **5** durch die rasch verlaufende Reaktion mit geeigneten Halogenalkanen¹²⁾ – vorzugsweise $CHCl_3$ – in guten Ausbeuten erhalten (s. Abb. 1).

Abb. 1. Synthesen der $(\text{Cp}_2\text{ZrX})_2(\mu\text{-Aldehyd})$ -Komplexe **3** (R und X s. Tab. 1)Tab. 1. Ausgewählte ^1H -NMR-Daten zweikerniger μ -Aldehyd-zirconocen-Komplexe $(\text{Cp}_2\text{ZrX})_2(-\text{OCHR}-)$ **3**^a)

	R	X	$T(^{\circ}\text{C})^{\text{b)}$	Cp_A	Cp_B	$-\text{OCHR}-$
3a ^{c)}	H	Cl	-141	6.35	5.89	2.72 (s)
b ^{c)}	H	C_6F_5	-105	5.97	5.88	1.15 (s)
c ^{c)}	H	C_6H_5	-111	5.93	5.78	0.72 (s)
d ^{c)}	H	$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	-107	5.96	5.81	0.72 (s)
e ^{c)}	H	$4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	-110	5.89	5.77	0.68 (s)
f ^{d)}	Ph	Cl	-29	6.16 5.91	5.42 5.83	4.93 (s)
g ^{d)}	CH_3	Cl	-57	6.07 5.99	5.59 5.59	3.31 (q)
h ^{d)}	C_2H_5	Cl	-19	6.03 5.93	5.58 5.54	3.05 (t)

a) Chemische Verschiebungen rel. TMS (intern), δ -Skala. – b) Temperatur, bei der die Cp-Resonanzenlagen bestimmt wurden, Signale des Aldehydliganden sind bei diesen tiefen Temperaturen meist stark verbreitert. – c) In $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ (3:1). – d) In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$.

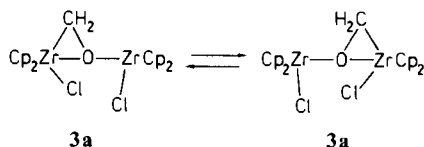
Die IR-Spektren der Komplexe **3a–h** zeigen die Anwesenheit der Cp_2Zr -Einheit an¹³⁾. Wie erwartet, führt die Umsetzung mit Chlorwasserstoff zu Zirconocendichlorid. Der Brückenligand zeigt eine Reaktivität vergleichbar der eines Metallalkyls^{14,15)}; die Hydrolyse führt zur Bildung der entsprechenden Alkohole: Methanol aus **3a–e**, Benzylalkohol aus **3f** und Ethanol aus **3g**. Es ist eine auffallende Ähnlichkeit spektroskopischer und chemischer Eigenschaften von **3a–h** mit den zweikernigen Zirconiumhydrid-Komplexen **5f–h** festzustellen. Dies legt nahe, sowohl für die direkten Reaktionsprodukte **3f–h** als auch die Formaldehydkomplexe **3a–e** ähnliche Strukturmerkmale anzunehmen, wie sie durch eine Röntgen-Strukturanalyse für **5g** (R = CH_3) bestimmt wurden¹¹⁾. Wir nehmen daher an, daß die Verbindungen **3a–h** durch einander entsprechende molekulare Strukturen als zweikernige μ - $\eta^1(\text{O}), \eta^2$ -Aldehyd-zirconocen-Komplexe korrekt beschrieben werden. Entsprechend gibt der „Aldehyd-Kohlenstoff“ des Brückenliganden im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Resonanzsignal bei relativ hohem

Feld; es werden vergleichsweise große Werte der $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten gefunden¹⁶⁾ [**3a**: $\delta = 72.4$, $J_{\text{CH}} = 153$ Hz; **3g**: $\delta = 87.7$, $J_{\text{CH}} = 151$ Hz]. Neben den Absorptionen der verschiedenen aromatischen σ -Liganden erscheint im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3a** – **e** jeweils ein Singulett für die CH_2O -Gruppierung. Wie erwartet, geben die durch die unsymmetrische Überbrückung chemisch unterschiedlichen Cp_2Zr -Gruppierungen je zwei Singulett für die Cyclopentadienyl-Wasserstoffe (s. Tab. 1).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Komplexe **3f** – **h** führt die unsymmetrische Überbrückung der beiden (Cp_2ZrCl)-Gruppen ebenso zu verschiedenen chemischen Verschiebungen der Protonen paarweise unterschiedlicher η^5 -Cyclopentadienylliganden. Durch die Überbrückung entsteht jedoch ein chirales Zentrum. Dies macht zusätzlich die Cp-Liganden jeder der prochiralen Cp_2Zr -Gruppierungen chemisch unterschiedlich. Es werden daher je vier Singulett für zwei Paare diastereotoper Cp-Liganden beobachtet.

Das thermische Verhalten der $(\text{Cp}_2\text{ZrX})_2\text{-}\mu\text{-}\eta^1(\text{O}), \eta^2$ -Aldehyd-Verbindungen 3

Bei den Verbindungen **3a** – **e** ist der Ablauf von Prozessen sehr niedriger Aktivierungsbarriere, die sich tatsächlich als dyotrope Umlagerungen erweisen könnten, zu beobachten. Das beschriebene Erscheinungsbild der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren kann nämlich nur bei tiefen Meßtemperaturen beobachtet werden. So sind von **3a** in CH_2Cl_2 bei -140°C im 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei um 28 Hz getrennte Resonanzen der chemisch verschiedenen Zirconocengruppen zu beobachten. Bei Temperaturerhöhung verbreitern sich diese jedoch rasch und fallen oberhalb einer Koaleszenztemperatur von -129°C zu einem Signal gemittelter Absorptionslage⁹⁾ zusammen. Für die Koaleszenztemperatur ergibt sich für diesen Äquilibrierungsprozeß eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger_{-129^\circ\text{C}} = 7 \text{ kcal mol}^{-1}$.



Ein analoges Verhalten zeigen alle Komplexe **3a** – **h**. Die Absorptionen des Formylaldehydliganden werden durch den Äquilibrierungsprozeß nicht verändert. Die NMR-spektroskopisch bestimmte Aktivierungsbarriere dieser Umlagerung ist deutlich substituentenabhängig (s. Tab. 2). Die weitaus größte Geschwindigkeit des Austausches der Zirconoceneinheiten wird für **3a** gefunden. Die Einführung von σ -Arylliganden führt zu deutlich erhöhten Barrieren, wenngleich die Umlagerungen der Komplexe **3b** – **e** noch außerordentlich rasch ablaufen. Nur geringfügige Variationen der Aktivierungsenergie resultieren bei der Verwendung unterschiedlich substituierter aromatischer σ -Liganden. Die Einführung von Substituenten im überbrückenden Liganden hat eine weitere Verlangsamung der Reaktion zur Folge.

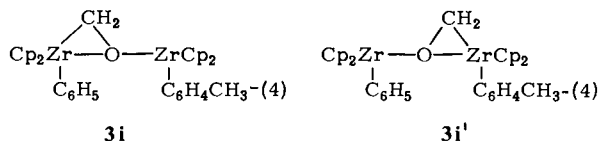
Kreuzungsexperimente legen einen intramolekularen Verlauf der beobachteten Umlagerung nahe. Eine Mischung der beiden Komplexe **3c** und **d**, für die vergleichbare Geschwindigkeiten für den Austausch der Cp_2ZrCl -Einheiten gefunden werden (s. Tab.

Tab. 2. Aktivierungsbarrieren der „dyotropen“ Umlagerung von $(\text{Cp}_2\text{ZrX})_2(-\text{O}-\text{CHR}-)$ -Komplexen **3a**)

	R	X	Lösungsmittel	T_C (°C) ^{b)}	ΔG_T^\ddagger ^{c)}
a	H	Cl	$\text{CHFCl}_2/\text{CDCl}_3$ (3:1)	-129	7.0
b	H	C_6F_5	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ (2:1)	-93	9.5
c	H	C_6H_5	CHFCl_2	-81	9.9
			$[\text{D}_8]\text{Toluol}$	-75	10.4
			$[\text{D}_6]\text{Aceton}$	-75	10.1
d	H	$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CHFCl}_2/\text{CDCl}_3$ (3:1)	-77	10.1
e	H	$4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$\text{CHFCl}_2/\text{CDCl}_3$ (3:1)	-82	10.0
f	Ph ^{d)}	Cl	$[\text{D}_8]\text{Toluol}$	-15	13.8
				+8	13.9
g	CH_3 ^{d)}	Cl	$[\text{D}_8]\text{Toluol}$	-8	13.4
				-8	13.3
h	C_2H_5 ^{d)}	Cl	$[\text{D}_8]\text{Toluol}$	+11	14.4
				+11	14.2

a) Aus der Koaleszens der Cyclopentadienylsignale. – b) Koaleszenstemperatur. – c) ± 0.2 (kcal mol⁻¹). – d) Es wird die Äquilibrierung zweier Paare von Cp-Resonanzen beobachtet.

2), zeigen in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ im limitierenden ¹H-NMR-Spektrum bei hoher Temperatur deutlich unterschiedliche chemische Verschiebungen sowohl der Aldehyd- als auch der Cyclopentadienylwasserstoffe (250 MHz, +40°C). Hinweise auf die Bildung einer Gleichgewichtsmischung der Kreuzungsprodukte **3i** und **3i'** ergaben sich nicht. Über einen Zeitraum von zwei Monaten bei Raumtemperatur wurden unveränderte ¹H-NMR-Spektren erhalten. Zur Kontrolle stellten wir eine nahezu statistische Mischung des nicht in reiner Form zugänglichen **3i/3i'** mit **3c** und **3d** durch Umsetzung von **3a** mit einer äquimolaren Mischung von Phenyl- und *p*-Tollythium her. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt sich, wie zu erwarten, die Bildung der Gleichgewichtsmischung **3i/3i'** durch ein neues Signal für die Wasserstoffe der Formaldehyd-Gruppierung bei $\delta = 0.75$ (s) flankiert von den Singulets der entsprechenden Methylenprotonen von **3c** ($\delta = 0.73$) und **3d** ($\delta = 0.77$) im statistischen Intensitätsverhältnis an. Die Bildung der „unsymmetrisch“ substituierten Komplexe kann auch an den ¹H-NMR-Resonanzen der Cyclopentadienylwasserstoffe erkannt werden.



Zeigten einander entsprechende Cp_2Zr -Gruppierungen von **3i** bzw. **3i'** und den „symmetrisch“ substituierten Modells-substanzen **3c** und **3d** die gleiche chemische Verschiebung und läge im Gleichgewichtszustand eine nahezu äquimolare Mischung von **3i** und **3i'** vor, so sollte im limitierenden Hochtemperaturspektrum **3i/3i'** nicht von einer 1:1-Mischung der Komplexe **3c** und **d** zu unterscheiden sein. Dies trifft jedoch für das vorliegende Gemisch augenscheinlich nicht zu. Wir beobachten daher im ¹H-NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 250 MHz, +40°C) zwei zusätzliche um 4.8 Hz getrennte Singu-

lets gleicher Intensität für die Protonen der Cp-Liganden des Gleichgewichtsgemisches **3i/3i'** zentriert zwischen den entsprechenden Absorptionen von **3c** ($\delta = 5.6$, s) und **3d** ($\delta = 5.64$, s). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auch dieser Mischung ist selbst nach zwei Monaten bei Raumtemperatur unverändert.

Die Geschwindigkeit der Umlagerung ist weitgehend unabhängig von der Solvenspolarität, wie die sehr ähnlichen Aktivierungsbarrieren für den μ -Formaldehyd-Komplex **3c** in CHFCl_2 , Toluol und Aceton zeigen (s. Tab. 2).

Eine Verfolgung des stereochemischen Verlaufes der Umlagerung ermöglichen die Komplexe **3f–h**. Die Anwesenheit des Chiralitätszentrums im überbrückenden Liganden hat zur Folge, daß im Gegensatz zu **3a–e** in den limitierenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2(\mu\text{-}\eta^1(\text{O}),\eta^2\text{-Aldehyd})$ -Komplexe bei tiefer Temperatur vier Signale für die Protonen der η^2 -Cyclopentadienylliganden resultieren. Bei Erhöhung der Meßtemperatur beobachten wir die paarweise Koaleszenz jeweils zweier Cp-Resonanzen. Die Tatsache, daß keine vollständige Äquilibrierung aller Cyclopentadienylwasserstoffe stattfindet, sondern bei hoher Temperatur in den drei untersuchten Fällen je zwei Signale für die Cp-Liganden eines Komplexes resultieren, deutet auf das Vorliegen einer hochstereospezifischen Reaktion. Zwar kann aus diesem Experiment nicht der absolute stereochemische Verlauf abgeleitet werden, wohl aber ist auf das Vorliegen einer stereospezifischen Umlagerung sowohl in bezug auf das Chiralitätszentrum am Kohlenstoff der Brücke¹⁷⁾ als auch beider beteiligten Metallzentren zu schließen.

Hinweise auf einen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachweisbaren unspezifischen Reaktionsweg des Metallocenaustausches höherer Aktivierungsenergie konnten wir bei den Verbindungen **3f–h** nicht erhalten. Bis zur Zersetzungstemperatur von 140°C werden für diese drei Komplexe je zwei Singulets chemisch verschiedener Cyclopentadienylliganden beobachtet.

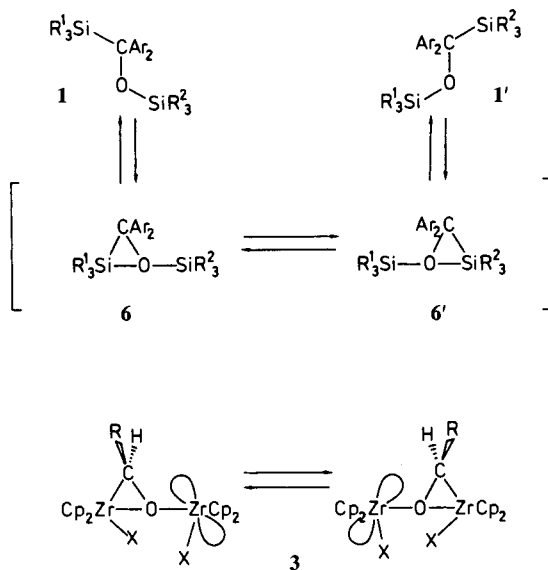
Diskussion

Wir nehmen an, daß die beobachteten charakteristischen Eigenschaften der degenerierten Umlagerung von **3** wie beim ausführlich diskutierten Beispiel der substituierten (Silyl)methyl-silyl-ether **1**⁷⁾ Ausdruck eines konzertierten Reaktionsablaufes sind. Alle Anzeichen deuten darauf, daß der beobachtete thermisch induzierte Austausch von Zirconocen-Einheiten in den untersuchten $\mu\text{-}\eta^1(\text{O}),\eta^2\text{-Aldehyd-zirconocen-Komplexen}$ **3a–h** ein Beispiel für ein System sehr schnell verlaufender degenerierter dyotroper Umlagerungen bei Übergangsmetallverbindungen darstellt.

Warum verläuft aber eine dyotrope Umlagerung bei den Zirconocenverbindungen **3** so außerordentlich viel schneller als bei den sehr ähnlichen Siliciumverbindungen **1**? Da sich für diese Metalle die Dissoziationsenergien einander entsprechender, bei dem Umlagerungsprozeß beteiligter Bindungen nicht wesentlich unterscheiden⁶⁾, liegt es nahe, die besonderen Bindungseigenschaften der Übergangsmetallzentren als Grund für die beobachtete Reaktionsbeschleunigung zu vermuten¹⁸⁾. Nach Reetz' Interpretation⁷⁾ des realen Systems **1** einer dyotropen Umlagerung erfolgen die 1,2-Verschiebungen der beiden Metallzentren vermutlich nicht streng gleichsinnig. Die Ausbildung einer Metall-Sauerstoff-Wechselwirkung, die unter Umständen sogar zur Bildung des entsprechenden Zwischenproduktes **6** führen könnte, ist danach der Wanderung des zweiten Me-

tallrestes vorgelagert. Es wurde vermutet, daß die Aktivierungsbarriere des Prozesses der dyotropen Umlagerung zu einem bedeutenden Teil von der Aktivierungsenergie der Bildung dieser Spezies bestimmt wird⁷⁾.

Folgt man dieser Interpretation, so ist vermutlich die erstaunlich niedrige Barriere der Umlagerung von **3** in erster Linie das Resultat der besonderen Struktur dieser Verbindung, bei der diese ausgeprägte Metall-Sauerstoff-Wechselwirkung bereits im Grundzustand vorhanden ist. Der Grundzustand der Zirconiumkomplexe **3** ist damit strukturell dem Übergangszustand der dyotropen Umlagerung viel ähnlicher, als dies bei den entsprechenden Siliciumverbindungen anzunehmen ist.



Dazu kommt noch, daß für den Wanderungsschritt des zweiten Metallatoms ein günstiges Akzeptororbital am tetrakoordinierten Zirconiumatom zur Verfügung steht¹⁸⁾. Legt man die aus anderen Experimenten und Rechnungen nahegelegte bevorzugte laterale Anordnung dieses Akzeptororbitals zugrunde, so sollte die dyotrope Umlagerung von **3** bevorzugt aus einer Konformation erfolgen, bei der die Substituenten des Brückenkohlenstoffs ecliptisch zu den Cp-Liganden des sich nähernden Metallzentrums angeordnet sind. Durch die Umlagerung aus diesem Konformationsisomeren kann der beobachtete reaktionshemmende Einfluß von Substituenten am Kohlenstoff des Brückenliganden zwanglos als Resultat einer Erhöhung sterischer Wechselwirkung zwischen diesen Gruppierungen erklärt werden.

Für die beobachtete Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Variation des verbleibenden σ -Liganden am Metall können besondere sterische Faktoren aus dieser Beschreibung der Reaktion nicht abgeleitet werden. Es ist deshalb zu vermuten, daß die beobachtete Erniedrigung der Aktivierungsbarriere der Umlagerung durch Halogenid- gegenüber Arylliganden Ausdruck des erhöhten Lewis-Säure-Charakters des Metallzentrums ist. Leider konnten wir den Einfluß von z. B. stärker elektronenliefernden

den σ -Liganden nicht prüfen, da es nicht gelang, entsprechend substituierte Komplexe **3** zu synthetisieren. Für die Richtigkeit dieser Vermutung sprechen jedoch Beobachtungen an ähnlichen Zirconiumkomplexen. Bei einem weiteren Elektronenentzug durch Adduktbildung mit starken Lewis-Säuren werden stabile Verbindungen erhalten, für die am Beispiel von $(Cp_2ZrCl - AlR_3)_2(\mu-CH_2-CH_2-)$ röntgenographisch eine symmetrisch überbrückte Struktur festgestellt wurde¹⁹⁾. Diese Anordnung kommt der vermuteten Geometrie des Übergangszustandes der dyotropen Umlagerung nahe.

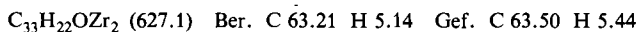
Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

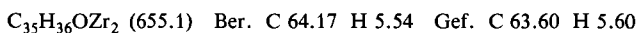
NMR-Spektren: Bruker WP 250 FT (¹H 250 MHz, ¹³C 62.9 MHz) und Varian NV 14 (¹H 60 MHz, Messungen bei variabler Temperatur). – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 325. – Massenspektren: Massenspektrometer CH-5 MAT, Varian; Elektronenstoß 70 eV; die Isotopenverteilung von natürlich vorkommendem Zirconium gibt Anlaß zu einem charakteristischen Erscheinungsbild Zr-haltiger Fragmente; die Zuordnung einzelner Signale (*m/e*) erfolgte anhand des häufigsten Isotops ⁹⁰Zr (51.5%). – Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparat, unkorrigiert. – Elementaranalysen: Fa. Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim/Ruhr. – Alle Arbeiten mit metallorganischen Verbindungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt (Schlenk-Technik). – Die Verbindung $(Cp_2ZrCl)_2(CH_2O)$ (**3a**) wurde entsprechend der Literaturvorschrift hergestellt⁹⁾.

$\mu-(\eta^1(O), \eta^2\text{-Formaldehyd})\text{-bis}[(\text{pentafluorphenyl})\text{zirconocen}]$ (**3b**): Zu 2.0 g (8.4 mmol) Brompentafluorbenzol in 50 ml Ether wird im Laufe von 15 min bei -78°C eine Lösung von 9.0 mmol *n*-Butyllithium in 5.6 ml *n*-Hexan gegeben. Man rührt weitere 15 min und gibt 2.4 g (4.5 mmol) fein gepulvertes **3a** zu. Nach 1 h bei -78°C wird weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert. Man wäscht den Rückstand mit 30 ml Pentan, nimmt in 90 ml Benzol auf und filtriert. Nach Abziehen des Benzols kristallisiert man aus Toluol um. Ausb. 0.90 g (25%), Zers.-P. 210°C . – NMR: Tab. 1. – IR (C_6D_6 , komp.): 3100, 1445, 1020 (Cp), 2960, 1530, 1430, 1420, 1320, 1260, 1035, 950 cm^{-1} . – MS: *m/e* = 725 (M^+ – 79).

$\mu-(\eta^1(O), \eta^2\text{-Formaldehyd})\text{-bis}(\text{phenylzirconocen})$ (**3c**): Zu einer Lösung von 1.5 g (2.8 mmol) **3a** in 50 ml Toluol gibt man bei -78°C tropfenweise eine Lösung von 5.0 mmol Phenyllithium in 15 ml Ether. Man rührt bei tiefer Temperatur 30 min und engt anschließend bei Raumtemp. i. Vak. auf etwa 20 ml ein. Nach Zugabe von 80 ml Toluol wird filtriert, das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit Pentan ($2 \times 20\text{ ml}$) gewaschen und in wenig Toluol (ca. 10–15 ml) klar gelöst. Man setzt Pentan bis zum Auftreten einer Trübung zu. Nach Kristallisation bei -34°C Ausb. 0.90 g (50%), Schmp. $173\text{--}175^\circ\text{C}$ (Zers.). – NMR: Tab. 1. – IR (C_6D_6 , komp.): 3100, 1443, 1010 (Cp), 3045, 2990, 2980, 1575, 1470, 1412, 1320, 1157, 1054 cm^{-1} . – MS: *m/e* = 624 (M^+), 547 (M^+ – C_6H_5).



$\mu-(\eta^1(O), \eta^2\text{-Formaldehyd})\text{-bis}[(4\text{-methylphenyl})\text{zirconocen}]$ (**3d**): Wie für **3c** beschrieben, aus 2.6 g (4.8 mmol) **3a** mit 9.0 mmol *p*-Tolyllithium. Ausb. 0.80 g (25%), Schmp. $176\text{--}178^\circ\text{C}$ (Zers.) nach Umkristallisieren aus Toluol/Pentan. – NMR: Tab. 1. – IR (C_6D_6 , komp.): 3100, 1443, 1020 (Cp), 2990, 2948, 2920, 2860, 1482, 1038 cm^{-1} . – MS: *m/e* = 547 (M^+ – C_8H_9).



Umsetzung von 3a mit einem Gemisch von Phenyl- und *p*-Tolylolithium: Zu einer Suspension von 1.23 g (2.36 mmol) **3a** in 50 ml Ether wird bei -78°C in 30 min die Lösung von 2.4 mmol Phenyllithium und 2.4 mmol *p*-Tolylolithium in 20 ml Ether getropft. Man rührt weitere 30 min bei -78°C und 1 h bei Raumtemp. nach. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Man wäscht den Rückstand mit 20 ml Pentan, nimmt in 100 ml Benzol auf und filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man aus dem Filtrat ein Rohprodukt, das aus 10 ml Toluol umkristallisiert wird. Nach Kristallisation bei -70°C erhält man 1.3 g (86%) eines Gemisches der Verbindungen **3c**, **3i**, **3i'** und **3d**.

μ -($\eta^1(\text{O}), \eta^2$ -Formaldehyd)-bis[(4-methoxyphenyl)zirconocen] (**3e**): Entsprechend der Darstellung von **3c** setzt man eine etherische Lösung von 0.75 g (1.38 mmol) **3a** mit 2.8 mmol 4-Methoxyphenyllithium um. Ausb. 0.40 g (43%) nach Umkristallisieren aus Toluol/Pentan, Schmp. $168-170^\circ\text{C}$ (Zers.). – NMR: Tab. 1. – IR (C_6D_6 , komp.): 3100, 1448, 1018 (Cp), 3045, 3070, 2980, 2940, 2920, 1557, 1420, 1320, 1250, 1216, 1170 cm^{-1} . – MS: $m/e = 518$ ($\text{M}^+ - 166$).

$\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{Zr}_2$ (687.1) Ber. C 61.18 H 5.28 Gef. C 60.76 H 5.28

μ -($\eta^1(\text{O}), \eta^2$ -Acetaldehyd)-bis(zirconocenchlorid) (**3g**): Zu einer Suspension von 1.0 g (2.1 mmol) des Zirconocenydrid-Komplexes **5g**¹¹⁾ in 10 ml Toluol gibt man bei -78°C aus einer Spritze tropfenweise 600 mg (4.9 mmol) Chloroform. Man erwärmt langsam auf Raumtemp. und rührt nach. Nach etwa 20 min hat sich eine klare gelbe Lösung gebildet, aus der durch Kristallisation bei -78°C 0.90 g (78%) **3g**, Schmp. 134°C , erhalten werden. – NMR: Tab. 1. – IR (C_6D_6 , komp.): 3100, 1443, 1016 (Cp), 2960, 2880, 2860, 1320, 1130, 1070 cm^{-1} . – MS: $m/e = 491$ ($\text{M}^+ - 63$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{OZr}_2$ (557.8) Ber. C 47.35 H 4.34 Gef. C 47.58 H 4.28

μ -($\eta^1(\text{O}), \eta^2$ -Propanal)-bis(zirconocenchlorid) (**3h**): Entsprechend der Darstellung von **3g** werden 0.77 g (1.53 mmol) **5h** mit 3.7 ml Chloroform umgesetzt. Nach Einengen der Reaktionslösung bis zur beginnenden Trübung werden durch Kristallisation bei -78°C 0.70 g (80%) gelbes **3h**, Schmp. 166°C , isoliert. – NMR: Tab. 1. – IR (C_6D_6 , komp.): 3100, 1442, 1010 (Cp), 2960, 2860, 1320, 1120, 980, 930 cm^{-1} . – MS: $m/e = 491$ ($\text{M}^+ - 77$).

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{OZr}_2$ (571.8) Ber. C 48.31 H 4.58 Gef. C 47.48 H 4.53

μ -($\eta^1(\text{O}), \eta^2$ -Benzaldehyd)-bis(zirconocenchlorid) (**3f**): Die Umsetzung von 1.2 g (2.2 mmol) **5f** in 15 ml Toluol mit 4.5 mmol Chloroform erfolgt wie bei **3g** beschrieben. **3f** kann jedoch nicht durch Kristallisation gewonnen werden. Durch Zugabe von 100 ml Pentan werden aus der Reaktionslösung 1.1 g des Produktes ausgefällt, das jedoch noch ca. 10–15% des aromatischen Lösungsmittels enthält. Es gelang nicht, diese noch anhaftende Solvensmenge ohne weitgehende Zersetzung von **3f** zu entfernen. Wir gaben daher zu einer Suspension von 80 mg (0.15 mmol) **5f** in 400 μl [D_8]Toluol bei -78°C unter Rühren 30 μl [D]Chloroform. Nach 25 min bei 0°C resultierte eine klare gelbe Lösung des Produktes **3f**, die zu den NMR-spektroskopischen Untersuchungen verwendet wurde.

1) P. I. Paetzold und H. Grundke, *Synthesis* **1973**, 635; R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **16**, 1 (1977); G. Erker und K. Kropp, *J. Organomet. Chem.* **194**, 45 (1980).

2) U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **82**, 795 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 763 (1970).

3) M. T. Reetz und N. Greif, *Chem. Ber.* **110**, 2958 (1977).

4) M. T. Reetz, M. Kliment und N. Greif, *Chem. Ber.* **111**, 1083, 1095 (1978); M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **91**, 185 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 173 (1979).

5) G. Erker und F. Rosenfeldt, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 1379.

6) J. K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York 1978; J. A. Connor, *Top. Curr. Chem.* **71**, 71 (1977); G. G. Hess, F. W. Lampe und L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5327 (1965).

- ⁷⁾ M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **84**, 161, 163 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 129, 130 (1972); *Tetrahedron* **29**, 2189 (1973); M. T. Reetz, M. Kliment, M. Plachky und N. Greif, *Chem. Ber.* **109**, 2716, 2728 (1976); M. T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.* **16**, 33 (1977); *Chem. Ber.* **110**, 954, 965 (1977).
- ⁸⁾ R. Aumann, *Angew. Chem.* **83**, 175 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 188 (1971).
- ⁹⁾ G. Fachinetti, C. Floriani, A. Roselli und S. Pucci, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 269.
- ¹⁰⁾ Unabhängig von uns hat J. Schwartz bei Verwendung eines sperrigen cyclohexylsubstituierten η^2 -Acetyliliganden mit $(Cp_2ZrHCl)_x$ die selektive Bildung von $\mu-(\eta^1(O), \eta^2\text{-Cyclohexanacetaldehyd})$ -bis(zirconocenchlorid) beobachtet; K. I. Gell, G. M. Williams und J. Schwartz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 550.
- ¹¹⁾ Über Struktur, Eigenschaften und Reaktionen dieser Verbindungen wird gesondert berichtet: G. Erker, K. Kropp, C. Krüger und A.-P. Chiang, *Chem. Ber.* **115**, 2447 (1982), nachstehend.
- ¹²⁾ H. M. Bell und H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1473 (1966); H. G. Kuivila, *Acc. Chem. Res.* **1**, 299 (1968).
- ¹³⁾ H. P. Fritz, *Adv. Organomet. Chem.* **1**, 262 (1964).
- ¹⁴⁾ P. C. Wailes, R. S. P. Coutts und H. Weigold, *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic Press, New York 1974.
- ¹⁵⁾ F. Rosenfeldt und G. Erker, *Tetrahedron Lett.* **21**, 1637 (1980).
- ¹⁶⁾ J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1972.
- ¹⁷⁾ Gleichzeitig mit unserer Arbeit führten J. Schwartz et al. ein ähnliches ¹H-NMR-Experiment mit $\mu-(\eta^1(O), \eta^2\text{-Cyclohexanacetaldehyd})$ -bis(zirconocenchlorid) durch. Im Gegensatz zu **3h** wird über den gesamten Temperaturbereich eine hinreichende Auflösung der Signale der –O–CHR-Gruppierung erhalten. Aus dem beobachteten Übergang eines ABX-Spektrums in ein A₂X-Aufspaltungsmuster wurde auf einen Austauschprozeß unter Inversion am Kohlenstoff geschlossen¹⁰⁾.
- ¹⁸⁾ H. H. Brintzinger und L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1105 (1970); J. W. Lauher und R. Hoffmann, ebenda **98**, 1729 (1976); G. Erker und F. Rosenfeldt, *Angew. Chem.* **90**, 640 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 605 (1978); *J. Organomet. Chem.* **188**, C 1 (1980); und dort zitierte Literatur.
- ¹⁹⁾ W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn und H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **88**, 688 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 629 (1976).

[400/81]