

(*s-trans*- η^4 -Dien)zirconocen-Komplexe

Gerhard Erker*^a, Joachim Wicher^a, Klaus Engel^a und Carl Krüger*)^b

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum^a,

Postfach 102148, D-4630 Bochum 1, und

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,

Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 11. Januar 1982

In Gegenwart offenkettiger konjugierter Diene führt die Umsetzung von Zirconocendichlorid mit Lithiummetall bzw. die photochemisch induzierte reduktive Eliminierung von Biphenyl aus Diphenylzirconocen zu (η^4 -Dien)zirconocen-Komplexen **2**. Die Röntgenstrukturanalyse des Butadienkomplexes **2a** zeigt erstmals die Bildung eines einkernigen Metallkomplexes an, bei dem beide Doppelbindungen des *s-trans*-Konformeren eines konjugierten Diens an das gleiche Übergangsmetallzentrum gebunden sind. Die (*s-trans*- η^4 -Dien)zirconocen-Komplexe **2** stehen im Gleichgewicht mit den (*s-cis*- η^4 -Dien)zirconocen-Isomeren **4**; beide Isomere können leicht NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

(*s-trans*- η^4 -Diene)zirconocene Complexes

In the presence of open-chain conjugated dienes treatment of zirconocene dichloride with lithium metal or photochemically induced reductive elimination of biphenyl from diphenylzirconocene yields (η^4 -diene)zirconocene complexes **2**. Structural analysis of the butadiene complex **2a** by X-ray diffraction for the first time reveals the formation of a mono-nuclear metal complex showing the coordination of both double bonds of the *s-trans*-conformer of a conjugated diene to the same transition metal center. The (*s-trans*- η^4 -diene)zirconocene complexes **2** equilibrate with their (*s-cis*- η^4 -diene)zirconocene isomers **4**; both the isomers can readily be characterized NMR spectroscopically.

Die Entwicklung bequemer Darstellungsmethoden von (η^4 -Dien)metall-Komplexen hat zur vielfältigen synthetischen Nutzung dieser Substanzklasse – insbesondere den Verbindungen später Übergangsmetalle – geführt¹⁾. Die vergleichbare geringe Zahl der bisher beschriebenen Beispiele solcher Komplexe früher Übergangsmetalle zeigt im wesentlichen entsprechendes Verhalten²⁾. In besonderen Fällen führt jedoch die Bindung der olefinischen Substrate an geeignet koordinierte frühe Übergangsmetallzentren zu Komplexen mit ungewöhnlichen, vom Üblichen abweichenden Eigenschaften. Wir haben beobachtet, daß die Koordinierung konjugierter Diene an die Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(II)-Einheit zu (η^4 -Dien)-Komplexen führt, von denen sich einzelne Beispiele sowohl im Hinblick auf ihre Struktur als auch chemische Reaktionen deutlich von der großen Zahl bisher bekannter (η^4 -Dien)metall-Komplexe unterscheiden³⁾.

*) Röntgenstrukturanalyse.

Synthesen und Struktur

Wir haben zur Darstellung von Dienkomplexen des monomer nicht beständigen gewinkelten Metallocens Cp₂Zr⁴) zwei verschiedene Methoden verwendet. Beiden Synthesewegen ist gemeinsam, daß formal die Bis(η⁵-cyclopentadienyl)zirconium(II)-Spezies in Gegenwart des konjugierten Diens aus einer Zirconium(IV)-Verbindung generiert wird.

Bis(η⁵-cyclopentadienyl)(η⁴-1,3-dien)zirconium-Komplexe können nach wenig aufwendiger Aufarbeitung in hoher Reinheit und guten Ausbeuten durch die Reduktion von Zirconocendichlorid (**3**) mit Lithiummetall in Gegenwart einer Reihe konjugierter Diene erhalten werden. Unter hinreichend milden Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur $T_R < -20^\circ\text{C}$; vgl. Tab. 3) konnten wir mit dem System Cp₂ZrCl₂/Li (Butadien)-, (Isopren)- und (2,3-Diphenylbutadien)zirconocen-Komplexe (**2a, b, d**) herstellen.

Zu einer Synthese größerer Anwendungsbreite führte die Abfangreaktion von photochemisch durch intramolekulare reduktive Eliminierung von Biphenyl aus Diphenylzirconocen (**1**)⁵ generiertem Zirconocen. Auf diesem Wege konnten Bis(η⁵-cyclopentadienyl)zirconium-Komplexe aller eingesetzten konjugierten Diene (Tab. 3, 5) unter sehr milden Reaktionsbedingungen ($T_R < -50^\circ\text{C}$) erhalten werden.

Auf beiden Synthesewegen erhielten wir so das Addukt **2a**. Die Hydrolyse liefert quantitativ 1-Buten; bei der Behandlung von **2a** mit molekularem Sauerstoff wird Butadien frei. **2a** liegt in Lösung monomer vor⁶).

Die *Struktur* von **2a** wurde durch Röntgenbeugung bestimmt*).

2a (C₁₄H₁₆Zr, Molmasse 275.5) kristallisiert monoklin (Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$). Genaue Gitterkonstanten erhielten wir aus Diffraktometer-Meßwerten von 75 Reflexen höherer Ordnung:

$a = 7.687(1)$, $b = 11.503(1)$, $c = 13.455(1)$ Å, $\beta = 92.553(7)^\circ$, $V = 1188.6$ Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.540$ g · cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 8.743$ cm⁻¹. Gesamtzahl der Reflexe: 3587, davon beobachtet (2σ): 2636. Parameterzahl: 184, $R = 0.038$, $R_w = 0.047$.

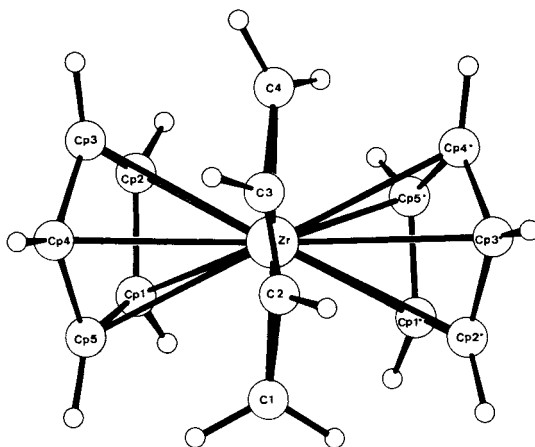
Tab. 1. Röntgenstrukturanalyse des (*s-trans-η⁴-Butadien*)zirconocens (**2a**): Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °)^{a)}

Zr – Cp1	2.510(5)	Zr – C1	2.473(5)	Zr – Cp4*	2.517(5)
Zr – Cp2	2.522(4)	Zr – C2	2.323(5)	Zr – Cp5*	2.486(6)
Zr – Cp3	2.537(4)	Zr – Cp1*	2.505(7)	C – C(Cp*)	1.36(3) ^{b)}
Zr – Cp4	2.529(4)	Zr – Cp2*	2.541(6)	Zr – C3	2.339(6)
C – C(Cp)	1.40(2) ^{b)}	Zr – Cp3*	2.550(5)	Zr – C4	2.481(5)

✕ Cp (zentr.) – Zr – Cp (zentr.) 126°

^{a)} Aus ungewöhnlich hohen thermischen Parametern für C2 und C3 resultieren verkürzte C – C-Abstände und veränderte Winkel des Dien-Kohlenstoffgerüsts, vgl. Lit.^{3,11)}. – ^{b)} Mittelwert der fünf C – C-Bindungsabstände.

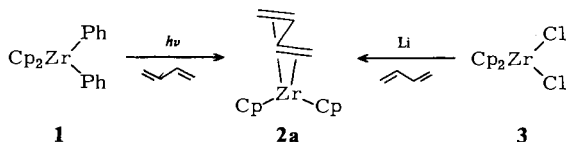
*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50138, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Abb. 1. Molekülstruktur des (*s-trans*- η^4 -Butadien)zirconocens (**2a**)Tab. 2. Atomkoordinaten von **2a**

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
ZR	0.5588(1)	0.2838(1)	0.3553(1)	0.025	0.032	0.028	-0.003	0.002	-0.001
C1	0.2930(6)	0.3792(5)	0.4125(3)	0.058	0.074	0.065	0.021	0.020	0.005
C2	0.2575(6)	0.2825(7)	0.362(1)	0.020	0.108	0.395	-0.005	0.025	-0.101
C3	0.2896(6)	0.1930(8)	0.3244(8)	0.032	0.166	0.240	-0.044	0.033	-0.129
C4	0.3920(6)	0.1179(4)	0.2817(4)	0.055	0.053	0.076	-0.017	-0.006	-0.010
CP*1	0.727(1)	0.4502(6)	0.2875(4)	0.119	0.103	0.053	-0.078	0.005	0.010
CP*2	0.5640(9)	0.4680(4)	0.2512(4)	0.103	0.055	0.079	0.003	0.031	0.027
CP*3	0.5223(6)	0.3840(5)	0.1867(3)	0.061	0.108	0.047	-0.013	-0.006	0.032
CP*4	0.6549(9)	0.3085(5)	0.1802(3)	0.123	0.073	0.047	-0.008	0.045	-0.001
CP*5	0.7893(6)	0.3490(8)	0.2440(5)	0.037	0.168	0.097	0.019	0.028	0.091
CP1	0.7936(5)	0.3010(3)	0.4901(3)	0.053	0.059	0.056	-0.012	-0.023	0.003
CP2	0.8266(5)	0.1956(4)	0.4399(3)	0.040	0.078	0.047	0.013	-0.005	0.012
CP3	0.6944(6)	0.1191(3)	0.4572(3)	0.068	0.043	0.052	0.004	-0.015	0.007
CP4	0.5781(5)	0.1745(4)	0.5185(3)	0.054	0.086	0.039	-0.014	0.000	0.023
CP5	0.6397(6)	0.2875(4)	0.5388(2)	0.070	0.079	0.032	0.012	-0.006	-0.014

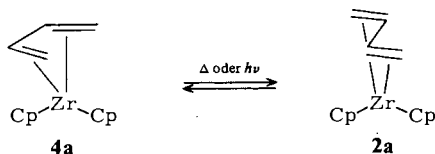
Die Kristallstruktur von **2a** (Abb. 1) zeigt die Anwesenheit einer „normalen“ Cp_2Zr -Einheit⁷⁾ (Tab. 1). Durch die Besetzung der noch verfügbaren Koordinationsstellen des Zirconiumatoms durch 1,3-Butadien resultiert die übliche pseudotetraedrische Koordination des Metallzentrums. Die ungewöhnliche Geometrie des Dienliganden stellt das wohl auffallendste Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung dar. Das konjugierte Dien ist in einer Geometrie an das Metall gebunden, die deutlich von der in einkernigen (η^4 -1,3-Dien)übergangsmetall-Komplexen üblicherweise beobachteten *s-cis*-Konformation abweicht⁸⁾. Ein Vergleich der molekularen Struktur von **2a** mit der anderer (η^4 -Dien)metall-Komplexe (z. B. **4c** und **4d**⁹⁾) legt die Annahme einer *s-trans*-Konformation des η^4 -Butadien-Liganden¹⁰⁾ als das Charakteristikum dieser Verbin-

dung nahe. Damit ist **2a** als (*s-trans*- η^4 -1,3-Butadien)bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium zu beschreiben, unseres Wissens das erste Beispiel für einen einkernigen Metallkomplex, bei dem beide Doppelbindungen des *s-trans*-Konformeren eines konformativ nicht fixierten konjugierten Diens an das gleiche Übergangsmetallzentrum gebunden sind^{11,12}.



Die Bildung eines (*s-trans*- η^4 -1,3-Dien)-Komplexes ist nicht auf das Beispiel des (Butadien)zirconocen-Adduktes **2a** beschränkt. Die Photolyse von Diphenylzirconocen (**1**) bei hinreichend tiefen Temperaturen (siehe Tab. 3) in Gegenwart der in Tab. 3 angegebenen Diene führt zu den Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium-Komplexen **2b – f**, für die aus den beobachteten spektroskopischen Daten (Tab. 3) ein **2a**-analoger molekularer Aufbau anzunehmen ist.

Diese Verbindungen stehen im Gleichgewicht mit isomeren (η^4 -Dien)zirconocen-Komplexen **4a – f**, die sich von **2** durch die Konformation des η^4 -Dien-Liganden unterscheiden¹³. Nach der Röntgenstrukturanalyse zweier Beispiele (**4c, d**), den erhaltenen Spektren und den beobachteten chemischen Eigenschaften⁹) ist anzunehmen, daß der Dienligand in den Isomeren **4** in üblicher Weise in der *s-cis*-Konformation an das Metallatom gebunden ist.



Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der (*s-trans*- η^4 -Dien)zirconocen-Komplexe **2a – f**^{a)}

Verb. 2	Dien	Lösungsmittel	T (°C)	Cp	H _{syn}	H _{meso}	H _{anti}	² J _{HH} (Hz)
a	1,3-Butadien	C ₇ D ₈	-53	4.8	3.20	2.90	1.20	b)
b	Isopren	C ₇ D ₈	-22	4.88	3.45	3.40	1.13	b)
				4.84	3.33		1.65	
c	2,3-Dimethyl-1,3-butadien	C ₇ D ₈	-29	4.83	3.73	–	1.43	4.4
d	2,3-Diphenyl-1,3-butadien	C ₇ D ₈	-64	5.39	5.10	–	3.25	5.0
e	<i>trans,trans</i> -2,4-Hexadien	C ₆ D ₆	25	4.95	–	2.67	1.68	–
f	<i>trans,trans</i> -1,4-Diphenyl-1,3-butadien	C ₆ D ₆	25	4.80	–	3.84	3.17	–

a) Chemische Verschiebung: δ (ppm), TMS als innerer Standard. – b) Nicht bestimmt.

Die wechselseitige Umwandlung der isomeren (*s-trans*- η^4 -Dien)- und (*s-cis*- η^4 -Dien)-zirconocen-Komplexe **2** und **4** kann sowohl thermisch als auch photochemisch initiiert erfolgen [λ_{\max} = 430 nm (ϵ = 875), **4a**; 365 nm (sh), **2a**]. Bei der Belichtung (Toluol, 0°C) einer tiefroten Lösung des (*s-cis*- η^4 -2,3-Diphenylbutadien)zirconocens (**4d**) [λ_{\max} = 452 nm (sh)] kann die Isomerisierung zum in Lösung tiefgrünen (*s-trans*- η^4 -Dien)-Komplex **2d** besonders eindrucksvoll demonstriert werden.

Sowohl die photochemische als auch die thermische Isomerisierung dieser Dienkomplexe wird durch zugesetzte konjugierte Diene nicht beeinflusst. Der intermolekulare Austausch des Butadienliganden gegen 2,3-Dimethylbutadien bzw. 2,3-Dimethylenbornan verläuft wesentlich langsamer als die wechselseitige intramolekulare Umlagerung der Verbindungen **2a** und **4a**. Wir beobachten die Bildung entsprechender Reaktionsprodukte **4c** und **g** erst bei Reaktionstemperaturen von 70°C. Die thermisch induzierte Umlagerung der (*s-trans*- η^4 -Dien)-Komplexe **2a–d** in die (*s-cis*- η^4 -Dien)-Isomeren **4a–d** kann jeweils durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben werden. Die resultierenden Aktivierungsbarrieren für diesen Isomerisierungsprozeß wie auch die relative Stabilität der Isomeren **2** und **4** erweisen sich als deutlich abhängig von den verwendeten Substituenten (Tab. 4).

Tab. 4. Aktivierungsbarrieren der Umlagerung von (*s-trans*- η^4 -Dien)- in (*s-cis*- η^4 -Dien)zirconocen-Komplexe (**2** \rightarrow **4**) und Gleichgewichtslage

Verbindung	2c	2b	2d	2a	2e	2f
$T_{\text{Uml.}}$ (°C)	-25	-14	+5	+10.5	-	-
ΔG_T^\ddagger (kcal · mol ⁻¹)	18.2	19.6	21.0	22.7	-	-
Gleichgewicht (4/2) ^{a)}	100/-	100/-	100/-	45/55	40/60	5/95

a) Bei 25°C in C₆D₆.

Vergleich der NMR-Spektren

Die Zuordnung der (η^4 -Dien)zirconocen-Komplexe zu einem der beiden Sätze isomerer Verbindungen **2** und **4** kann aufgrund verschiedener charakteristischer Eigenschaften NMR-spektroskopisch erfolgen. Die molekulare Geometrie der (*s-trans*- η^4 -Dien)-zirconocen-Komplexe bedingt die chemische Äquivalenz der Cyclopentadienyl-Liganden bei den Verbindungen **2a** und **2c–f** (Tab. 3).

Dagegen werden die Cp-Liganden des Zirconocens durch die Bindung an das *s-cis*-Konformere eines konjugierten Diens stets chemisch unterscheidbar. In den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **4a–i** beobachten wir daher jeweils zwei mit bis zu 0.5 ppm deutlich verschiedene Signale der Protonen dieser Liganden (Tab. 5).

Abhängig von der Bindungsweise der Dienliganden werden in den NMR-Spektren isomerer (η^4 -Dien)zirconocen-Komplexe charakteristische Unterschiede der chemischen Verschiebung einander entsprechender Gruppierungen beobachtet. So findet sich in den ¹H-NMR-Spektren die Absorption der Cp-Wasserstoffe der (*s-trans*- η^4 -Dien)-Komplexe **2** gegenüber denen von **4** deutlich zu höherem Feld verschoben (Tab. 3, 5). Am Beispiel des Butadienliganden in **4a** wird deutlich, daß auch bei diesen Zirconocen-

verbindungen die Komplexierung des *s-cis*-Konformeren eines konjugierten Diens zu den üblicherweise in (η^4 -Dien)übergangsmetall-Komplexen beobachteten großen Differenzen der chemischen Verschiebung sowohl der Protonen^{2,14} [[D₈]Toluol (–53 °C): $\delta = 4.85$ (H_{meso}), 3.15 (H_{syn}) und –0.70 (H_{anti})] als auch der Kohlenstoffe¹⁵ [[D₆]Benzol: $\delta = 112.0$ (d, $J_{CH} = 165$ Hz, C-2/C-3) und 49.0 (t, $J_{CH} = 144$ Hz, C-1/C-4)] des Diens führt (Tab. 6). Der Übergang zum isomeren (*s-trans*- η^4 -Butadien)zirconocen (2a) führt zu einer nur geringfügigen Veränderung der Absorptionslage von H_{syn}. Gegenüber 4a wird eine deutliche Verschiebung zu hohem Feld für die „meso“-Wasserstoffe und eine ausgeprägte Tieffeldverschiebung der gegenüber dem freien Dien¹⁶ durch die Komplexierung am stärksten in ihren Eigenschaften veränderten, zu H_{meso} „anti“-ständigen Protonen beobachtet [[D₈]Toluol (–53 °C): $\delta = 3.20$ (H_{syn}), 2.90 (H_{meso}) und 1.20 (H_{anti})]¹²). Eine entsprechende Verringerung der Differenz der chemischen Verschiebungen interner und terminaler Kohlenstoffe gegenüber 4a zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum von 2a [[D₆]Benzol: $\delta = 96.0$ (d, $J_{CH} = 152$ Hz, C-2/C-3); 59.0 (dd, $J_{CH} = 149, 159$ Hz, C-1/C-4)].

Tab. 5. Ausgewählte ¹H-NMR-Daten von (*s-cis*- η^4 -Dien)zirconocen-Komplexen 4a)

Verb. 4b)	Lösungsmittel	T(°C)	Cp		H _{syn}	H _{meso}	H _{anti}	² J _{HH} (Hz)
a	C ₇ D ₈	–53	5.33	4.78	3.15	4.85	–0.70	c)
c	C ₇ D ₈	–65	5.49	5.10	3.27	–	–0.61	9.7
d	CHFC ₂	–129	6.18	5.83	3.58	–	–0.18	10.5
e	C ₆ D ₆	25	5.39	4.91	–	4.50	–0.49	–
f	C ₆ D ₆	25	5.28	4.68	–	c)	c)	–
h	CHFC ₂	–89	5.95	5.62	3.00	–	–0.52	10.5
i	C ₇ D ₈	–50	5.62	5.26	3.58	–	0.04	11

a) Chemische Verschiebung: δ (ppm), TMS als innerer Standard. – b) Diene: a – f siehe Tab. 3; g: 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan; h: 1,2-Dimethylencyclohexan; i: 1,2,5,6-Tetramethyl-3,4-dimethyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan. – c) Nicht bestimmt.

Tab. 6. ¹³C-NMR-Daten von (*s-cis*- η^4 -Dien)zirconocen-Komplexen 4a)

Verbindung	4a	c	d	h	i
Cp	102	103	107	105.8	103
C-1/4	49	55.5	63.5	60.5	42.8
C-2/3	112	120	c)	123	112.2
¹ J _{CH} ^{b)}	144	140	138	138.5	143

a) C₆D₆, +30 °C, δ (ppm), TMS als innerer Standard. – b) ¹J_{CH} der terminalen CH₂-Gruppierungen des Dienliganden (in Hz). – c) Nicht eindeutig zuzuordnen.

Je nach der Bindungsweise werden charakteristische J_{HH} -Kopplungskonstanten der substituierten Dienliganden gefunden. Als typisch für (*s-cis*- η^4 -Dien)zirconocen-Kom-

plexe **4** erweisen sich die für (η^4 -Dien)metall-Verbindungen ungewöhnlich großen Werte der geminalen Kopplung terminaler Methylenwasserstoffe^{2,14)} ($^2J_{\text{HH}} \approx 10 - 11$ Hz, Tab. 5). Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *trans,trans*-2,4-Hexadien-Komplexes **4e** werden die vicinalen Kopplungskonstanten zu $^3J_{s\text{-}cis} = 10.6$ Hz und $^3J_{\text{„trans“}} = 12.4$ Hz bestimmt. Beim Übergang zu den (*s-trans*- η^4 -Dien)zirconocen-Isomeren **2** werden wie erwartet höhere Werte für die entsprechenden vicinalen Kopplungskonstanten $^3J_{s\text{-}trans} = 14.3$ (**2e**); 14.0 Hz (**2f**) sowie $^3J_{\text{„trans“}} = 15.4$ (**2e**); 16.7 Hz (**2f**) gefunden. Wir beobachten dagegen eine deutlich geringere geminale Kopplung der CH_2 -Protonen [$^2J_{\text{HH}} = 4.4$ (**2c**); 5.0 Hz (**2d**)].

Schlußfolgerungen

Unsere Beobachtung der Gleichgewichtseinstellung zwischen den (*s-cis*- η^4 -Dien)-Komplexen **4** und den isomeren isolierbaren (*s-trans*- η^4 -Dien)zirconocenen **2** zeigt, daß es möglich ist, die sicherlich ungünstigeren sterischen Verhältnisse bei der Bindung des Diens in der *s-trans*-Konformation an ein einzelnes Metallzentrum^{11,12)} durch andere stabilisierende Effekte zu kompensieren. Wir können über die Natur dieser besonderen Stabilisierung im vorliegenden Fall zu diesem Zeitpunkt nur spekulieren; es scheint vorstellbar, daß die besonderen elektronischen Verhältnisse des gewinkelten Metalloccens – die zur Anlagerung des Diens zur Verfügung stehenden Metallorbitale sind sämtlich in einer Ebene, der den Cp – Metall – Cp-Winkel teilenden Hauptebene der Cp_2Zr -Einheit, angeordnet¹⁷⁾ – zu einer geringfügig ungünstigeren Bindungssituation für einen *s-cis*-Dien-Liganden führen, dagegen vorteilhafter sind für die Koordination des „linearer“ angeordneten *s-trans*-Rotameren. Der ausgeprägte Substituenteneffekt des Gleichgewichtes **2/4** (Tab. 4) deutet an, daß die Kompensation gegenläufiger sterischer und elektronischer Effekte bei dem vorliegenden (Dien) Cp_2Zr -System schon durch energetisch vergleichsweise geringe Einflüsse gestört wird.

Die (*s-trans*- η^4 -Dien)zirconocen-Isomeren sind Beispiele strukturell recht ungewöhnlicher Verbindungen konjugierter Diene. Umso erstaunlicher ist es, daß diese Komplexe **2** im Vergleich zu den isomeren Verbindungen **4** „normaler“ Diengeometrie in einigen spektroskopischen und chemischen Eigenschaften eher der Mehrzahl bekannter (η^4 -Dien)übergangsmetall-Komplexe üblicher Struktur ähneln^{8,14,15)}. Eine Reihe spektroskopischer Daten deutet auf einen höheren olefinischen-(π)-Charakter des *s-trans*-konfigurierten Dienliganden in **2**. Dies kann unter anderem aus den größeren $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten der CH-Bindungen der Dientermini geschlossen werden¹⁸⁾ und zeigt sich auch deutlich an den in **2** gegenüber den Isomeren **4** wesentlich erniedrigten geminalen Kopplungskonstanten $^2J_{\text{HH}}$ der Dien- CH_2 -Gruppierungen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen der Cp-Liganden von **2** sind durchgängig gegenüber denen von **4** zu deutlich höherem Feld verschoben. Diese Beobachtungen legen die Interpretation nahe, daß den (*s-trans*- η^4 -Dien)zirconocen-Komplexen ein ausgeprägter Charakter einer Zirconium(II)-Verbindung¹⁹⁾ zuzuschreiben ist, als den isomeren (*s-cis*- η^4 -Dien)zirconocen-Komplexen **4**. Diese Beschreibung von **2** als Beispiele koordinativ gesättigter 18-Elektronen-Zirconium(II)-Komplexe spiegelt sich in einem von **4** charakteristisch abweichenden Reaktionsverhalten wider⁹⁾.

Diese Arbeit wurde vom *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* gefördert. Herrn Professor Dr. G. Wilke und seinen Mitarbeitern danken wir für hilfreiche Diskussionen und Anregungen.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Die Darstellung und Handhabung organometallischer Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argon-Atmosphäre (Schlénk-Technik). Vor Gebrauch wurden die verwendeten Lösungsmittel absolutiert (Ether: Lithiumaluminiumhydrid, sonst Diphosphorpentoxid) und mit dem Schutzgas gesättigt. – Verwendete Geräte: Varian A-60 D-, NV 14- (60 MHz) und Bruker WP 250 FT- (^1H : 250 MHz, ^{13}C : 62.9 MHz) NMR-Spektrometer, Perkin-Elmer IR-Gitterspektrometer 325, Varian Cary 17 UV-Spektrometer, CH 5 MAT-Varian Massenspektrometer (angegebene Werte beziehen sich auf die am häufigsten vorkommenden Isotope – ^{90}Zr , 51.5%). – Schmelzpunkte (Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparat, Büchi) sind nicht korrigiert. – Elementaranalysen wurden von der Fa. Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim/Ruhr, durchgeführt. – Die Verbindungen Diphenylzirconocen (**1**)⁵ und Zirconocendichlorid (**3**) sowie nicht kommerziell erhältliche konjugierte Diene werden nach Literaturvorschriften²⁰ hergestellt.

(s-trans- η^4 -1,3-Butadien)zirconocen (**2a**)

a) Man belichtet eine Suspension von 7.7 g (20.0 mmol) Diphenylzirconocen (**1**) in einer Lösung von 1.7 g (31.0 mmol) 1,3-Butadien in 250 ml Ether 15 h bei -20°C (HPK 125, Pyrex-Filter). Die resultierende rote Lösung wird kalt von einer geringen Menge an Niederschlag filtriert. Man kondensiert das Lösungsmittel bei 0°C i. Vak. ab, versetzt den Rückstand bei 0°C mit 120 ml vorgekühltem Pentan und isoliert 3.0 g (50%) **2a** als orangerotes Pulver nach Filtration. Kristalle zur Strukturbestimmung wurden durch kontinuierliches Abkühlen einer bei 0°C gesättigten Lösung des so erhaltenen amorphen **2a** in Toluol auf -35°C im Laufe von 72 h erhalten; Schmp. $157-158^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3. – MS: $m/e = 274$ (M^+), 220 (Cp_2Zr^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Zr}$ (275.5) Ber. C 61.04 H 5.85

Gef. C 60.86 H 5.98 Molmasse 274 (kryoskop. in Benzol)

In Lösung lagert sich **2a** rasch in das Isomere **4a** um. Nach 1 h bei Raumtemp. (C_6D_6) wird NMR-spektroskopisch das Gleichgewichtsgemisch dieser Verbindungen beobachtet.

b) Bei -78°C gibt man zu einer Suspension von 30.0 g (0.1 mol) Cp_2ZrCl_2 (**3**) und 2.0 g (0.3 mol) Lithium-Pulver (Metallgesellschaft, mit 2% Na legiert) in 350 ml Ether 6.0 g (0.1 mol) 1,3-Butadien. Es wird im Laufe von 1.5 h auf Raumtemp. erwärmt. Schon bei -70°C zeigt sich die einsetzende Reaktion durch eine Rotfärbung des Reaktionsgemisches an. Nach 2 h bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird für 2 h mit 1000 ml Benzol aufgerührt. Nach Filtration durch Einengen i. Vak. werden 20.8 g (73%) des Gleichgewichtsgemisches **2a/4a** als feinkristallines rotes Material erhalten.

(s-cis- η^4 -2,3-Dimethylbutadien)zirconocen (**4c**): Wie zur Synthese der Gleichgewichtsmischung von **2a/4a** beschrieben, wird **4c** durch Reaktion von 30.0 g (0.1 mol) **3** mit 2.0 g (0.3 mol) Li(2% Na)-Pulver in einer Lösung von 8.5 g (0.1 mol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in 350 ml Ether hergestellt. Es werden 25.4 g (81%) **4c** isoliert; Schmp. 162°C . – NMR: Tab. 5, 6. – IR (C_6D_6 , komp.): 3100, 1440, 1018 (Cp), 3005, 2910, 1505, 1340 cm^{-1} . – MS: $m/e = 302$ (M^+), 220 (Cp_2Zr^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Zr}$ (303.6) Ber. C 63.30 H 6.64 Gef. C 63.28 H 6.76

4c kann auch photochemisch hergestellt werden. Wie zur Herstellung von **2a** beschrieben, werden durch 20stdg. Belichten (HPK 125, Pyrex-Filter) einer Suspension von 5.84 g (15.5 mmol) **1** in 500 ml Ether und 2.8 g (34.0 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien 2.26 g (58%) **4c** nach Umkristallisieren aus Toluol bei -34°C erhalten.

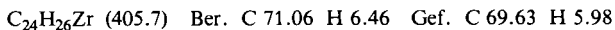
(*s-cis*- η^4 -2,3-Diphenylbutadien)zirconocen (**4d**): Zu einer Lösung von **1** in 350 ml Toluol, hergestellt durch Umsetzung von 7.8 g (26.7 mmol) Zirconocendichlorid (**3**) mit Phenyllithium, gibt man 5.95 g (27.0 mmol) 2,3-Diphenyl-1,3-butadien und belichtet 30 h bei -25°C (HPK 125, Pyrex-Filter). Die resultierende, unterhalb 0°C durch das gebildete (*s-trans*- η^4 -2,3-Diphenylbutadien)zirconocen (**2d**) tiefgrün gefärbte Lösung wird bei Raumtemp. aufgearbeitet. Nach Filtration, Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. und zweimaligem Waschen mit Pentan (30 ml) werden 6.2 g (54%) feinkristallines **4d** isoliert, Zers.-P. 175°C . – NMR: Tab. 5, 6. – Kristalle dieser Verbindung zur röntgenographischen Strukturbestimmung wurden nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol bei -50°C erhalten⁹).

(*s-cis*- η^4 -Isopren)zirconocen (**4b**): **4b** wurde durch Photolyse (7 h, Raumtemp.) von 4.0 g (10.6 mmol) **1** in 500 ml Ether in Gegenwart von 1.25 ml Isopren dargestellt. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels konnte **4b** als dunkelbraunes, sehr hydrolyseempfindliches Öl in 25proz. Ausbeute durch Abkühlen (-70°C) einer bei Raumtemp. gesättigten Pentanlösung erhalten werden.

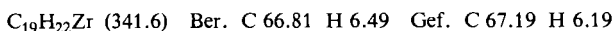
Die (*s-trans*- η^4 -Dien)zirconocen-Komplexe **2b–d** erweisen sich als themisch wesentlich instabiler als **2a** (Tab. 4). Diese Komplexe wurden daher nicht isoliert. Lösungen dieser Verbindungen wurden durch Belichtung des jeweiligen Isomeren **4** in aromatischen Solventien erhalten. Die Geschwindigkeit der thermisch induzierten Umlagerung zu den thermodynamisch begünstigten Komplexen **4** wurde NMR-spektroskopisch anhand der Zeitabhängigkeit der Intensitätsabnahme entsprechender Cp-Resonanzen bestimmt.

(η^4 -*trans,trans*-2,4-Hexadien)zirconocen (**2e/4e**): Nach Photolyse von 11.0 g (29.0 mmol) **1a** mit 2.5 g (31.0 mmol) *trans,trans*-2,4-Hexadien in 350 ml Toluol (-30°C , 18 h) erhält man nach üblicher Aufarbeitung nach dem Umkristallisieren aus Toluol 7.2 g (82%) des Gemisches von **2e/4e**. – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3, 5. – IR (C_6D_6 , komp.): 3095, 1441, 1015 (Cp), 3012, 2994, 2955, 2925, 1495, 1463, 1386, 1029, 952 cm^{-1} . – MS: $m/e = 302 (\text{M}^+)$, $220 (\text{Cp}_2\text{Zr}^+)$.

(*s-trans*- η^4 -*trans,trans*-1,4-Diphenylbutadien)zirconocen (**2f**): 7.8 g (21.0 mmol) **1** werden mit 4.5 g (22.0 mmol) *trans,trans*-1,4-Diphenylbutadien in 200 ml Toluol bei -30°C 14 h belichtet. Unter diesen Bedingungen fällt die Hauptmenge des auch in aromatischen Solventien im Vergleich mit den anderen synthetisierten (η^4 -Dien)zirconocen-Komplexen nur wenig löslichen **2f** aus. Nach Filtration werden so 6.6 g (77%) **2f** als blutrotes Pulver erhalten. Zers.-P. 183°C . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3.



(η^4 -2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan)zirconocen (**4g**): Zu einer Suspension von 5.5 g (18.8 mmol) **3** und 0.55 g (79.7 mmol) Li-Pulver (2% Na, Metallgesellschaft) in 300 ml Ether gibt man bei -78°C 2.45 g (22.7 mmol) 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan. Man erwärmt im Laufe von 1 h auf Raumtemp. und rührt 1 h nach. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird der rotbraune Rückstand in 400 ml Toluol aufgenommen. Nach Filtration und Einengen der Lösung i. Vak. auf 50 ml erhält man durch Kristallisation bei -35°C 3.9 g (63%) **4g**, Schmp. 106°C . – $^1\text{H-NMR}$ (C_7D_8): $\delta = 5.44, 5.14$ (s, je 5H, Cp), 2.81 (br s, 2H, Brückenkopfprotonen), 2.81 und -0.33 (AA'XX', $^2J_{\text{HH}} = 10\text{ Hz}$, 4H, $=\text{CH}_2$), 1.85–0.81 (m, 6H, CH_2).



Die Bildung von **4g** kann $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ebenfalls bei der Belichtung von **1** (4 h, 0°C) wie auch bei der Thermolyse (1 h, 70°C) einer Lösung des Gleichgewichtsgemisches **2a/4a** in [D_6]Benzol in Gegenwart eines 10proz. Überschusses an 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan festgestellt werden.

(η^4 -1,2-Dimethylcyclohexan)zirconocen (**4h**): Belichtung von 7.0 g (18.6 mmol) **1** und 2.2 g (20.0 mmol) 1,2-Dimethylcyclohexan in 180 ml Toluol bei -20°C für 15 h liefert nach Umkristallisieren aus Toluol bei -60°C 4.6 g (75%) **4h** in Form orangeroter Kristalle; Schmp. 102°C. - NMR: Tab. 5, 6. - IR (C_6D_6 , komp.): 3095, 1440, 1015 (Cp), 2920, 1525, 1465, 1410, 1130, 890 cm^{-1} . - MS: $m/e = 328 (\text{M}^+)$, 220 (Cp_2Zr^+).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Zr}$ (329.6) Ber. C 65.59 H 6.73 Gef. C 65.23 H 6.99

(η^4 -1,2,5,6-Tetramethyl-3,4-dimethylentricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan)zirconocen (**4i**): Eine Lösung von 2.1 g (13.0 mmol) 1,2,5,6-Tetramethyl-3,4-dimethylentricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan und 4.8 g (13.0 mmol) **1** in 400 ml Ether liefert nach 18stdg. Belichtung bei -30°C nach üblicher Aufarbeitung und fraktionierender Kristallisation aus Pentan/Toluol (1:3) bei -35°C 2.5 g (50%) **4i** in Form dunkelroter Kristalle; Schmp. 152°C. - NMR: Tab. 5, 6. - IR (C_6D_6 , komp.): 3100, 1440, 1016 (Cp), 3010, 2940, 2920, 2865, 1685, 1580, 1485, 1386, 895 cm^{-1} . - MS: $m/e = 380 (\text{M}^+)$, 220 (Cp_2Zr^+).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Zr}$ (381.7) Ber. C 69.29 H 6.82 Gef. C 69.20 H 6.98

- 1) Typische Beispiele finden sich in P. W. Jolly und G. Wilke, „The Organic Chemistry of Nickel“, Academic Press, New York 1974; E. A. Koerner von Gustorf, F. W. Grevels und I. Fischler, Eds., „The Organic Chemistry of Iron“, Academic Press, New York 1978.
- 2) G. Wilke, R. Benn, persönliche Mitteilung; S. Datta, S. S. Wreford, R. P. Beatty und T. J. McNeese, J. Am. Chem. Soc. **101**, 1053 (1979); R. P. Beatty, S. Datta und S. S. Wreford, Inorg. Chem. **18**, 3139 (1979); A. Zwiijnenburg, H. O. van Oven, C. J. Gronenboom und H. J. de Liefde Meijer, J. Organomet. Chem. **94**, 23 (1975); J. Blenkins, H. J. de Liefde Meijer und J. H. Teuben, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **99**, 216 (1980); H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna und A. Nakamura, Chem. Lett. **1981**, 671, 719.
- 3) Kurzmitteilung: G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich und C. Krüger, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6344 (1980).
- 4) H. Alt und M. D. Rausch, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5936 (1974); G. W. Watt und F. O. Drummond jr., ebenda **88**, 5926 (1966); **92**, 826 (1970); G. P. Pez und J. N. Armor, Adv. Organomet. Chem. **19**, 1 (1981).
- 5) G. Erker, J. Organomet. Chem. **134**, 189 (1977); siehe auch: M. D. Rausch, W. H. Boon und H. G. Alt, J. Organomet. Chem. **141**, 299 (1977); M. D. Rausch, W. H. Boon und E. A. Mintz, ebenda **160**, 81 (1978).
- 6) Die Anwesenheit der gewinkelten Metallocen-Einheit folgt aus dem IR-Spektrum: H. P. Fritz, Adv. Organomet. Chem. **1**, 262 (1964).
- 7) P. C. Wailes, R. S. P. Coutts und H. Weigold, Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium, Academic Press, New York 1974.
- 8) M. R. Churchill und R. Mason, Adv. Organomet. Chem. **5**, 93 (1967).
- 9) Über Struktur und chemische Eigenschaften von (*s-cis*- η^4 -Dien)zirconocen-Komplexen wird gesondert berichtet: G. Erker, K. Engel, C. Krüger und A.-P. Chiang, Chem. Ber. **115**, 3311 (1982), nachstehend.
- 10) M. E. Squillacote, R. S. Sheridan, O. L. Chapman und F. A. L. Anet, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3657 (1979).
- 11) Eine ähnliche Beobachtung beschreibt: C. G. Pierpont, Inorg. Chem. **17**, 1976 (1978).
- 12) M. Tachikawa, J. R. Shapley, R. Haltiwanger und C. G. Pierpont, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4651 (1976); H. E. Sasse und M. L. Ziegler, Z. Anorg. Allg. Chem. **392**, 167 (1972).
- 13) Gleichzeitig zu unserer Arbeit wurde über eine unabhängige Synthese der Verbindungen **4a-c** berichtet: H. Yasuda, Y. Kajihara und A. Nakamura, IX International Conference on Organometallic Chemistry, Dijon, 1979, Abstr. C 47.
- 14) S. Ruh und W. v. Philipsborn, J. Organomet. Chem. **127**, C 59 (1977).

- ¹⁵ P. W. Jolly und R. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.* **19**, 257 (1981).
- ¹⁶ R. T. Hobgood jr. und J. H. Goldstein, *J. Mol. Spectrosc.* **12**, 76 (1964).
- ¹⁷ 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.
- ¹⁸ J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1972.
- ¹⁹ B. Demerseman, G. Bouquet und M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **132**, 223 (1977); M. Yoshifuji, K. I. Gell und J. Schwartz, ebenda **153**, C 15 (1978); K. I. Gell und J. Schwartz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 244.
- ²⁰ K. Alder und J. Haydn, *Liebigs Ann. Chem.* **570**, 201 (1950); G. W. Brune und W. Schwab, *Tetrahedron* **25**, 4375 (1969); H. Hogeveen und P. W. Kwant, *J. Org. Chem.* **39**, 2624 (1974); W. J. Bailey und H. R. Golden, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4780 (1953); D. N. Butler und R. A. Snow, *Can. J. Chem.* **50**, 795 (1972).

[4/82]