

Bildung diastereomerer Zirconiooxycarbenkomplexe durch Umsetzung von Bis(*tert*-butyl-Cp)₂Zr(butadien) mit Hexacarbonylwolfram

Gerhard Erker^{a*}, Rainer Lecht^a, Friedrich Sosna^a, Sonja Uhl^a, Yi-Hung Tsay^b, Carl Krüger^b, Hiltrud Grondey^b und Reinhard Benn^b

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

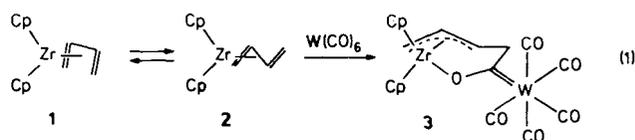
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr

Eingegangen am 7. Dezember 1987

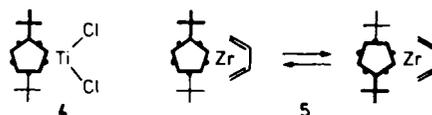
Die Reaktion von (η^4 -Butadien)bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium (95:5-*s-cis*/*s-trans*-5-Gleichgewichtsgemisch) mit Hexacarbonylwolfram liefert den Zirconiooxycarbencomplex $(\text{Me}_3\text{C}-\text{Cp})_2\text{ZrOC}[\text{W}(\text{CO})_5](\text{C}_4\text{H}_6)$ (**6**), der in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert (Röntgenstrukturanalyse). Aufgrund des chiralen zentralen metallacyclischen Ringsystems und der chiralen Vorzugskonformation des Cp-substituierten gewinkelten Metallocensystems werden diastereoisomere Zirconiooxycarbenkomplexe **6** und **6'** gebildet. Röntgenstrukturanalyse und ^{13}C -CP/MAS-Spektrum deuten auf das Vorliegen eines 80:20-Gemisches dieser diastereomeren Carbenkomplexe im Festkörper hin. Die temperaturabhängigen NMR-Spektren des Carbenkomplexes in Lösung werden mit einem Gleichgewicht der Diastereomeren interpretiert.

Formation of Diastereomeric Zirconiooxycarbene Complexes by Treating of Bis(*tert*-butyl-Cp)₂Zr(butadiene) with Hexacarbonyl-tungsten

Reaction of (η^4 -butadiene)bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium (95:5 *s-cis*/*s-trans*-5 equilibrium mixture) with hexacarbonyl-tungsten yields the zirconiooxycarbene complex $(\text{Me}_3\text{C}-\text{Cp})_2\text{ZrOC}[\text{W}(\text{CO})_5](\text{C}_4\text{H}_6)$ (**6**), that crystallizes in space group $P\bar{1}$ (X-ray analysis). The chiral central metallacyclis ring system and the chiral preferred conformation of the Cp-substituted bent metallocene unit leads to the formation of diastereomeric zirconiooxycarbene complexes **6** and **6'**. X-ray structural analysis as well as the ^{13}C CP/MAS spectrum indicate the presence of an 80:20 mixture of the two diastereomeric carbene complexes in the solid state. The existence of equilibrating diastereomers in solution was derived from the temperature dependent NMR spectra of the dissolved carbene complex.



Durch die sperrigen *tert*-Butyl-Substituenten an den η -Cyclopentadienylliganden kann ein zusätzliches Chiralitätselement erzeugt werden. Von Röntgenstrukturanalysen vieler Verbindungen ist bekannt, daß die Bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)titan-, -zirconium- und -hafnium-Struktureinheit im Gegensatz zum unsubstituierten Metallocen Cp_2M selbst chiral ist^{6,7}. Der $(\text{Me}_3\text{C}-\text{Cp})_2\text{M}$ -Baustein hat lokale C_2 -Symmetrie; dabei befinden sich die beiden großen Alkylsubstituenten *trans*-ständig zueinander in den lateralen Sektoren der gewinkelten Metalloceneinheit. Die Verbindungen $(\text{Me}_3\text{C}-\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$ (**4**) und $(\text{Me}_3\text{C}-\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{butadien})$ (**5**) sind typische Beispiele. Bei letzterer Verbindung sorgen Wechselwirkungen zwischen den *tert*-Butylsubstituenten und dem koordinierten konjugierten Dien sogar für eine ungewöhnlich hohe Aktivierungsbarriere der M-Cp-Rotation in Lösung. Typischerweise werden Werte von



(Butadien)zirconocen addiert sich an $\text{M}-\text{C}\equiv\text{O}$ -Einheiten vieler Metallcarbonyle unter CC-Verknüpfung und Bildung metallacyclischer Zirconiooxycarbenkomplexe. Diese neue Methode zur Herstellung heteroatomstabilisierter Carbenkomplexe hat sich als sehr nützlich erwiesen. Bisher konnten nach verschiedenen Varianten dieser Reaktion Carbenkomplexe von Carbonylverbindungen der Metalle Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni und Rh erhalten werden^{1,2}.

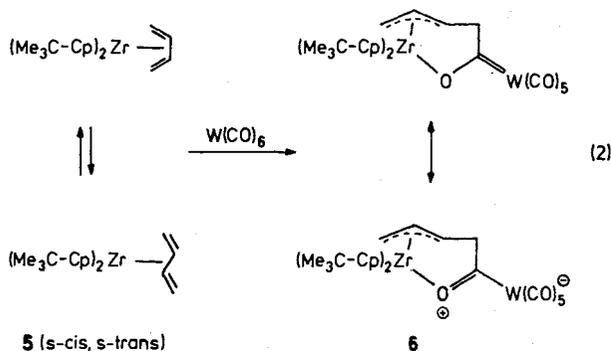
Als typisches Beispiel reagiert die bequem zugängliche Gleichgewichtsmischung aus den isomeren (*s-cis*- und *s-trans*- η^4 -Butadien)zirconocenen $1 \rightleftharpoons 2$ ³ mit $\text{W}(\text{CO})_6$ bei Raumtemperatur im Laufe einiger Stunden zum metallacyclischen [Bis(cyclopentadienyl)(π -allyl)zirconiooxy]carben-Komplex **3**^{1a,i}. Durch die Umwandlung des Butadienliganden am Zirconium zu einer substituierten η^3 -gebundenen Allylgruppierung wird ein neues Chiralitätselement in das Produkt eingeführt. Die Ausbildung des chiralen Systems kann in diesem Falle direkt experimentell belegt werden. Bei der Verbindung **3** erfolgt die bei diesem Komplex-typ prinzipiell mögliche Allyltautomerisierung^{4,5} so langsam, daß in den NMR-Spektren bei Normaltemperatur die Signale der diastereotopen Cyclopentadienylliganden der gewinkelten Metalloceneinheit beobachtet werden (**3** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, $B_0 = 9.4 \text{ T}$; $^1\text{H-NMR}$: δ 5.24, 5.20; $^{13}\text{C-NMR}$: δ 108.8, 108.9).

$\Delta G^\ddagger \approx 10$ kcal/mol für die „Racemisierung“ des chiralen Cp-substituierten Metallocens gefunden⁸⁾.

Die Reaktion des chiralen $(\text{Me}_3\text{C}-\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{butadien})$ -Systems (**5**) mit Metallcarbonylen sollte analog der Reaktion (1) zu metallacyclischen Zirconiooxycarbenkomplexen führen. Bei Verwendung des durch die Cp-Substitution chiralen gewinkelten Metallocens sind im Gegensatz zu (1) jedoch durch die Kombination von zwei Chiralitätselementen zwei diastereomere Verbindungen auf der Produktseite zu erwarten. Es interessierte uns, ob sich die Bildung dieser Diastereomeren, deren Umwandlung ja durch (möglicherweise gehinderte) $M-\text{Cp}$ -Rotation⁹⁾ auf einfache Weise erfolgen könnte, an einem Beispiel experimentell nachweisen ließe. Ein solches System glauben wir durch Umsetzung von $(\eta^4\text{-Butadien})\text{bis}(\eta\text{-tert-butylcyclopentadienyl})\text{zirconium}$ (**5**) mit $\text{W}(\text{CO})_6$ gefunden zu haben.

Darstellung von $(\text{Me}_3\text{C}-\text{Cp})_2\text{ZrOC}[\text{=W}(\text{CO})_5](\text{C}_4\text{H}_6)$ und Molekülstruktur im Festkörper

Synthese: Das (Butadien)bis(η -tert-butylcyclopentadienyl)zirconium-Reagenz wurde durch Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{C}-\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ mit dem oligomeren (Butadien)magnesium¹⁰⁾ hergestellt. Bei Raumtemperatur wird ein *s-cis/s-trans*- $(\text{Me}_3\text{C}-\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)$ -Gleichgewichtsgemisch (95:5) mit $\text{W}(\text{CO})_6$ in Toluol umgesetzt. Nach 16 h Reaktionszeit wird nach fraktionierter Kristallisation der Carbenkomplex **6** kristallin in 55proz. Ausbeute erhalten.



Kristallstrukturanalyse: Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **6** bestätigt, daß eine CC-Verknüpfung zwischen einem Dienterminus des Reagenzes **5** mit einem Carbonylkohlenstoffatom des Substrates $\text{W}(\text{CO})_6$ stattgefunden hat. Insgesamt sind die Strukturparameter des *tert*-Butyl-Cp-substituierten Carbenkomplexes **6** denen des Grundkörpers **3** sehr ähnlich^{1a,i)}. Auch hier liegt eine $\text{W}(\text{CO})_5$ -Untereinheit mit üblichen Bindungsabständen und -winkeln vor. Die Ebene der Substituenten (O3, C22) am Carbenkohlenstoffatom nimmt eine gestaffelte Orientierung zu den vier *cis*-OC-W-Vektoren ein¹¹⁾.

Der $\text{W}-\text{C}(\text{Carben})$ -Bindungsabstand ist relativ lang (2.212(4) Å), die $\text{C}(23)-\text{O}(3)$ -Bindung ist verkürzt (1.267(4) Å). Die Strukturparameter von **6** zeigen an, daß einer Acylmetallat-Resonanzstruktur bei der Beschreibung der Bindungseigenschaften dieses Fischer-Typ-Carbenkomplexes besonderes Gewicht zukommt.

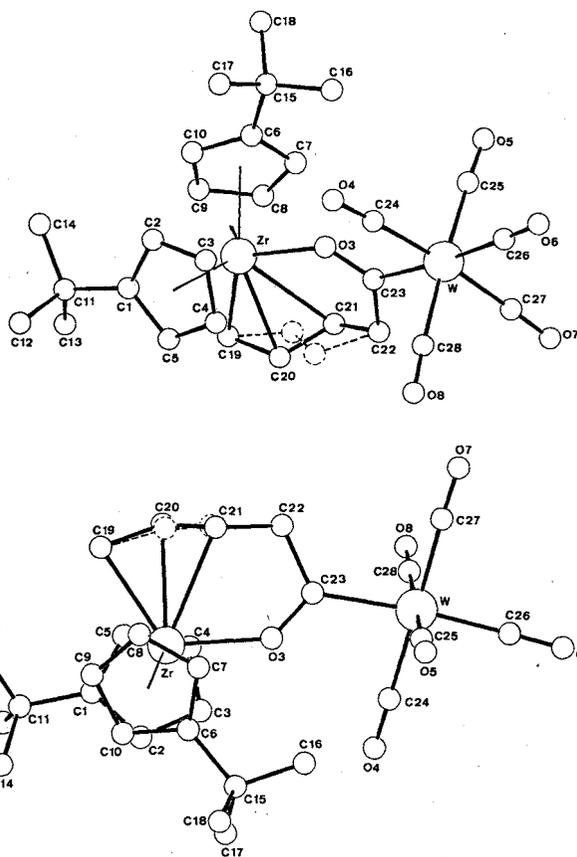


Abb. 1. Röntgenstrukturanalyse von **6**: Zwei Projektionen der Molekülstruktur im Kristall

Tab. 1. Vergleich ausgewählter Strukturparameter der Carbenkomplexe $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrOC}[\text{=W}(\text{CO})_5](\text{C}_4\text{H}_6)$ **6** ($\text{R} = \text{CMe}_3$) und **3** ($\text{R} = \text{H}$)^{a)}

		6	3
W	- C(23)	2.212(4)	2.198(10)
C(23)	- O(3)	1.267(4)	1.262(11)
C(23)	- C(22)	1.540(5)	1.528(13)
W	- C(24)	2.043(4)	2.023(7)
W	- C(25)	2.021(4)	2.007(7)
W	- C(26)	2.027(5)	2.024(11)
W	- C(27)	2.040(4)	2.007(7)
W	- C(28)	2.040(5)	2.023(7)
C(19)	- C(20)	1.437(6)	1.425(22)
C(20)	- C(21)	1.374(7)	1.343(23)
C(21)	- C(22)	1.493(7)	1.510(24)
Zr	- C(19)	2.445(4)	2.421(14)
Zr	- C(20)	2.535(5)	2.497(12)
Zr	- C(21)	2.667(5)	2.621(15)
Zr	- O(3)	2.205(2)	2.179(5)

a) Daten für **3** aus Lit.^{1a,i)}

Drei der aus dem Butadienliganden des Reagenzes stammenden Kohlenstoffatome sind in dem Carbenkomplex als eine substituierte η^3 -Allylgruppierung an das Zirconiumzentrum gebunden. Wie für viele andere (π -Allyl)zirconiooxycarben-Komplexe dieses allgemeinen Typs¹⁾ wird auch hier durch Einbindung in das metallacyclische Ringsystem eine

Verzerrung der Zr(π -allyl)-Einheit in Richtung auf eine stark unsymmetrisch koordinierte σ,π -Bindungsweise beobachtet (siehe Tab. 1)^{4,12}.

Wie erwartet⁶⁻⁸, ist die $(\text{Me}_3\text{C}-\text{Cp})_2\text{Zr}$ -Untereinheit in **6** ein chirales Strukturelement. Die beiden sperrigen Alkylsubstituenten an den η -Cp-Liganden besetzen einander entgegengesetzte laterale Sektoren an der gewinkelten Metalloceneinheit. Dies wurde im Prinzip schon bei der Struktur des $(\text{Me}_3\text{C}-\text{Cp})_2\text{Zr}(s\text{-cis-butadien})$ -Komplexes (*s-cis-5*) beobachtet. Dort standen sich allerdings die Me_3C -Substituenten direkt gegenüber: der Torsionswinkel Θ , der durch die quartären C-Atome der *tert*-Butylgruppen und die Zentren der Cyclopentadienylringe festgelegt wird, beträgt bei *s-cis-5* ca. 180° . Im Carbenkomplex **6** werden die Me_3C -Gruppen deutlich weiter in den engen hinteren (d.h. der Allylgruppe abgewandten) Bereich gedrängt (Abb. 1). Der die Stellung der Me_3C -Substituenten zueinander charakterisierende Torsionswinkel Θ beträgt hier nur noch etwa 123° .

Die Reaktion (2) sollte zur Bildung von zwei diastereomeren Komplexen führen. Aus der Röntgenstrukturanalyse des nach (2) erhaltenen Materials lassen sich keine Hinweise auf das Vorliegen der erwarteten stereoisomeren zweierartigen Metallkomplexe im Kristall ableiten, da die an das Zirconium gebundene Allylgruppe fehlgeordnet ist. Dabei besetzen die Kohlenstoffzentren C(20) und C(21) jeweils paarweise angenähert enantiotope Positionen oberhalb und unterhalb der angenommenen zentralen Ebene des metallacyclischen Ringsystems. In Kombination mit der vorliegenden chiralen Konformation des $(\text{Me}_3\text{C}-\text{Cp})_2\text{Zr}$ -Strukturelementes würden die beiden überlagerten Fehlordnungskomponenten allerdings den erwarteten Diastereomeren von **6** entsprechen. Aus der Röntgenstrukturanalyse ließe sich nach dieser Interpretation ein Diastereomerenverhältnis von ca. 80:20 abschätzen.

¹³C-NMR-Festkörper-Spektren

Zu den gleichen Ergebnissen wie bei der Kristallstrukturanalyse gelangt man auch aufgrund der hochaufgelösten CP/MAS-¹³C-NMR-Festkörper-Spektren¹³ von **6**. Das von einem mikrokristallinen Pulver des nach Gl. (2) gebildeten Produktes erhaltene Spektrum (Abb. 2) zeigt, daß zwei Komponenten in einem Verhältnis von ca. 80:20 vorliegen.

Sämtliche Signale, die für **6** erwartet werden, finden sich im Spektrum wieder. Die Signale der an das Zirconium koordinierten Allyleinheit und der damit verbundenen Methylengruppe erscheinen mit ähnlichen chemischen Verschiebungen wie sie für viele Komplexe dieses allgemeinen Typs in Lösung beobachtet wurden¹. Charakteristisch ist die starke Entschirmung des Carbenkohlenstoffatoms C23. Bei 4.7 T und 300 K wird ein Signal für die CO-Gruppe an Wolfram, die *trans*-ständig zum Carbenliganden ist, gefunden. Anders als in den Lösungs-¹³C-NMR-Spektren von **6** und auch **3** werden zwei Signale für die insgesamt vier *cis*-ständigen Carbonylliganden beobachtet. Die Ursache für diese Aufspaltung können Kristallfeld-Wechselwirkungen sein oder auch die Bildung von Rotameren der Wolfram(pentacarbonyl)-Einheit bzgl. der W-C(Carben)-Achse. (In

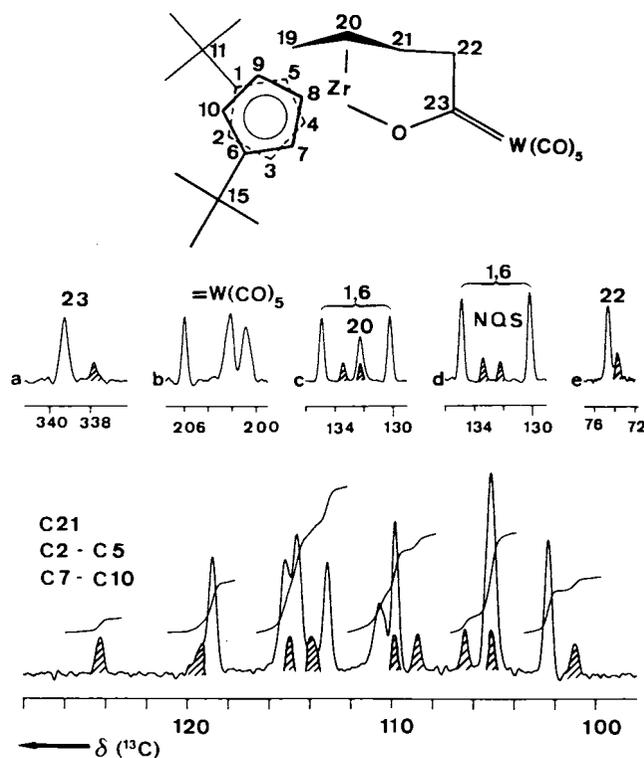


Abb. 2. Ausschnitte aus dem 50.3-MHz-¹³C-CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektrum von **6**, aufgenommen bei 300 K. Zur Verdeutlichung sind die Signale der Nebenkomponente **6'** schraffiert dargestellt. Zur Unterdrückung von Rotationsseitenbanden (Spinfrequenz 4500 Hz) wurde eine spezielle Pulssequenz¹⁷ verwendet. Der Ausschnitt (d) stammt aus einem Spektrum, das lediglich die Signale von quartären Kohlenstoffatomen enthält; dies ermöglicht (vgl. (c) und (d)) die eindeutige Zuordnung des zentralen Allylkohlenstoffatoms C20

Lösung beobachtete man nur ein Signal für die vier „*cis*“-Carbonylgruppen. Bzgl. Aktivierungsbarrieren von Wolfram-Carben-Komplexen vgl. Lit.¹⁴.) Im ¹³C-CP/MAS-Spektrum von **6** findet man im Bereich zwischen 140 und 130 ppm insgesamt fünf Signale (vgl. c und d in Abb. 2). Durch ein NQS-Experiment¹⁵ (Spur d) wurde erkannt, daß das Hauptsignal bei $\delta = 132.2$ von einem protonierten C-Atom stammt, während die beiden restlichen Haupt- und Nebensignale quartären C-Atomen zugehören. Aufgrund von Vergleichsmaterial¹ wird das Signal bei $\delta = 132.2$ dem zentralen Allyl-C20-Atom zugeordnet. Im Bereich zwischen 120 und 100 ppm werden insgesamt neun Hauptsignale gefunden, wobei die Integration anzeigt, daß zwei Signale entartet sind. Acht Signale gehören zu den (*t*Bu-Cp)-Methin-C-Atomen, während das Signal bei $\delta = 110.6$ wegen seiner anderen Linienbreite vermutlich von C21 stammt. Die Signale von C19 und C22 finden sich um 50 und 75 ppm.

Die Beobachtung von acht Signalen für die Cyclopentadienyl-Methin-C-Atome sowie der doppelte Signalsatz für die *tert*-Butylgruppen belegen eindeutig die Chiralität der Hauptkomponente von **6**. In den ¹³C-Festkörperspektren können jedoch auch die Signale einer Nebenkomponenten von **6** identifiziert werden (schraffierte Signale). Besonders deutlich sind die Signale von **6'** bei dem Carben-Kohlenstoffatom C23, den quartären Cp-Kohlenstoffatomen C1

und C6 sowie bei C22 zu erkennen (Spuren a bis e). Von den insgesamt acht Signalen der Methin-C-Atome und C21 der Nebenkomponenten 6' sind sechs unmittelbar identifizierbar, während die verbleibenden drei Signale indirekt über die Integration nachgewiesen wurden.

Tab. 2. Vergleich ausgewählter spektroskopischer Daten der Carbenkomplexe (RCp)₂ZrOC[=W(CO)₅](C₄H₆) 3 (R = H), 6 und 6' (R = *tert*-Butyl)

¹³ C-NMR ^{a)}	6 ^{b)} (300K)	6 ^{b)} (193K)	6 ^{c)}	6', ^{c)}	3 ^{d)}
Cp-CH	112.3	112.9	118.8	124.3	108.9
	109.3	109.3	115.2	119	108.8
	109.3	109.3	114.7	115	
	108.7	108.9	113.2	113.5	
	108.4	108.7	109.8	108.7	
	105.7	104.6	105.1	106.4	
	105.3	104.4	105.1	105	
	104.2	101.3	102.3	101	
Cp-(quart.C)	139.7	140.6	134.9	133.4	
	133.6	130.6	130.2	132.2	
C(19)	46.5	46.8	48.8	46.5	44.5
C(20)	129.0	130.2	132.2	g)	129.3
C(21)	114.5	112.9	110.6 ^{j)}	g)	113.2
C(22)	72.8	72.5 ^{e)}	74.7	73.7	71.7
C(carben)	342.2	340.9 ^{e)}	339.3	337.9	343.2
C(trans-CO)	204.9	205.8 ^{f)}	206.0	g)	205.7
C(cis-CO)	200.5	200.3	202.1	g)	200.7
			200.8		
t.-Butyl	33.2(s)	33.1(s)	34.2(s)	g)	
t.-Butyl	32.9(s)	32.6(s)	33.8(s)	g)	
	31.6(q)	31.4(q)	33.3(q)	g)	
	31.2(q)	30.7(q)	31.9(q)	g)	
IR ν(CO) ^{h)}	2060				2058
	1970				1979
	1910				1922

^{a)} Chemische Verschiebung rel. TMS, δ-Skala, Atombezeichnung entspr. Abb. 1. — ^{b)} In [D₈]Toluol-Lösung. — ^{c)} Im Festkörper bei 300 K, ¹³C-CP/MAS. — ^{d)} Daten aus Lit.^{1a,3)} — ^{e)} ¹J(W,C) = 90 Hz. — ^{f)} ¹J(W,C) = 128 Hz. — ^{g)} Wegen geringer Intensität und Überlappung mit Signalen der Hauptkomponente nicht sicher zuzuordnen. — ^{h)} [D₆]Benzol, komp.; in cm⁻¹. — ⁱ⁾ Eine eindeutige Zuordnung des Signals von C21 wurde nicht durchgeführt. In den ¹³C-NMR-Spektren von gelöstem 6 ist hingegen eine eindeutige Unterscheidung von C21 und Cp-Ring-Methin-C-Atom aufgrund von ¹J(C,H) möglich.

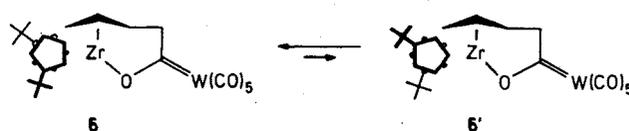
NMR-Spektren in Lösung

Das bei 300 K aufgenommene protonenentkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum von 6, gelöst in [D₈]Toluol, zeigt insgesamt 21 Linien (vgl. Tab. 2). Dies ist entweder mit der Existenz nur eines chiralen (Me₃C-Cp)₂ZrOC[=W(CO)₅](C₄H₆)-heterobimetallischen Carbenkomplexes zu erklären oder mit mehreren sich im schnellen (bzgl. der NMR-Zeitskala) chemischen Austausch befindlichen Spezies. Das ¹H-NMR-Spektrum bei 300 K zeigt ebenfalls nur einen Signalsatz (siehe Tab. 2 und Abb. 3).

Allerdings ist bei Vorliegen einer (Me₃C-Cp)-Zr-Rotationsbarriere in der gleichen Größenordnung wie bei den (Me₃C-Cp)₂M(dien)-Komplexen^{6,8)} für 6 bei Raumtemperatur eine bzgl. der NMR-Skala rasche wechselseitige Umwandlung der Diastereomeren 6 und 6' zu erwarten. Aus einem Vergleich der Kristallstrukturanalysen von (Me₃C-Cp)₂ZrOC[=W(CO)₅](C₄H₆) (6) und (Me₃C-Cp)₂Zr(*s-cis*-butadien) (*s-cis*-5) kann man auf eine vergleichbare sterische Hinderung bei der R-Cp-Rotation im Metallocen durch

Wechselwirkung des sperrigen Cp-gebundenen Alkylrestes mit dem π-Liganden an der „Vorderseite“ des gewinkelten Metallocens (substituiertes π-Allyl bei 6, π-Butadien bei 5) rechnen [$\Delta G^\ddagger(\text{M-Cp})_{\text{rot}} = 9.5 + 1.0 \text{ kcal/mol}$ bei 200 K].

Jedoch zeigen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 6 bei Erniedrigung der Meßtemperatur bis 193 K (400 MHz) keine direkten Anzeichen für eine *s-cis*-5-analoge Signalaufspaltung. Anders als beim Festkörper-¹³C-NMR-Spektrum wird auch bei der tiefsten erreichten Temperatur (193 K) kein separater, dem Diastereomeren 6' zuzuordnender Signalsatz im Lösungs-¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet.



Dies könnte durch geringere Shiftdifferenz aller Signale oder durch eine gegenüber den (R-Cp)₂M(dien)-Komplexen (z.B. *s-cis*-5) erniedrigte Barriere für die (R-Cp)-Metall-Rotation in 6 erklärt werden. Auffallend ist jedoch beim Vergleich der ¹H-NMR-Spektren des Carbenkomplexes bei verschiedenen Temperaturen, daß die Signale der RCp-Methinwasserstoffe eine zum Teil ganz erhebliche monotone temperaturabhängige Änderung der chemischen Verschiebung zeigen. Dabei zeigt ein Satz von vier Signalen (in Abb. 3 mit den Zahlen 1, 4, 5 und 7 gekennzeichnet) einen besonders starken Temperaturshift. Die als Nr. 2, 3, 6 und 8 markierten Cp-Wasserstoffe werden weniger deutlich verschoben. Auch zeigen einige ¹³C-NMR-Verschiebungen signifikante Änderungen von einigen ppm. Man kann dies so interpretieren, daß in Lösung ein Gemisch mindestens zweier diastereomerer Verbindungen (z.B. 6 und 6') vorliegt. Die beobachteten temperaturabhängigen Verschiebungen sind dann auf eine temperaturabhängige Änderung des Gleichgewichtes zwischen zwei sich im schnellen chemischen Austausch befindlichen diastereomeren Formen (z.B. 6 und 6') zurückzuführen.

Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, der Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Experimenteller Teil

Für allgemeine Angaben siehe Lit.⁸⁾

¹³C-CP/MAS-Spektren von 6: Die Festkörperspektren von 6 wurden an einem Bruker AM200 NMR-Spektrometer gemessen, das mit einem temperierbaren multinuklearen MAS-Probenkopf bestückt ist. Zur Präparation von Läufern und luftempfindlichen Substanzen wurde eine besondere Apparatur entwickelt¹⁶⁾. Die Spinfrequenz betrug in der Regel um 4500 Hz. Bei den CP/MAS-Experimenten waren der 90°(¹H)- und der 90°(¹³C)-Puls 5.1 µs, die Kontaktzeit für die Crosspolarisation betrug 4 ms. Die Repetitionszeit betrug 4 s, und die Acquisitionszeit war 0.164 s bei einer Punktdichte von 6.1 Hz/Pkt. Eine effektive Unterdrückung von Rotationsseitenbanden wurde mit der TOSS-Sequenz¹⁷⁾ erzielt. Für die NQS-Experimente wurde die Dephasierungszeit zwischen 40 und

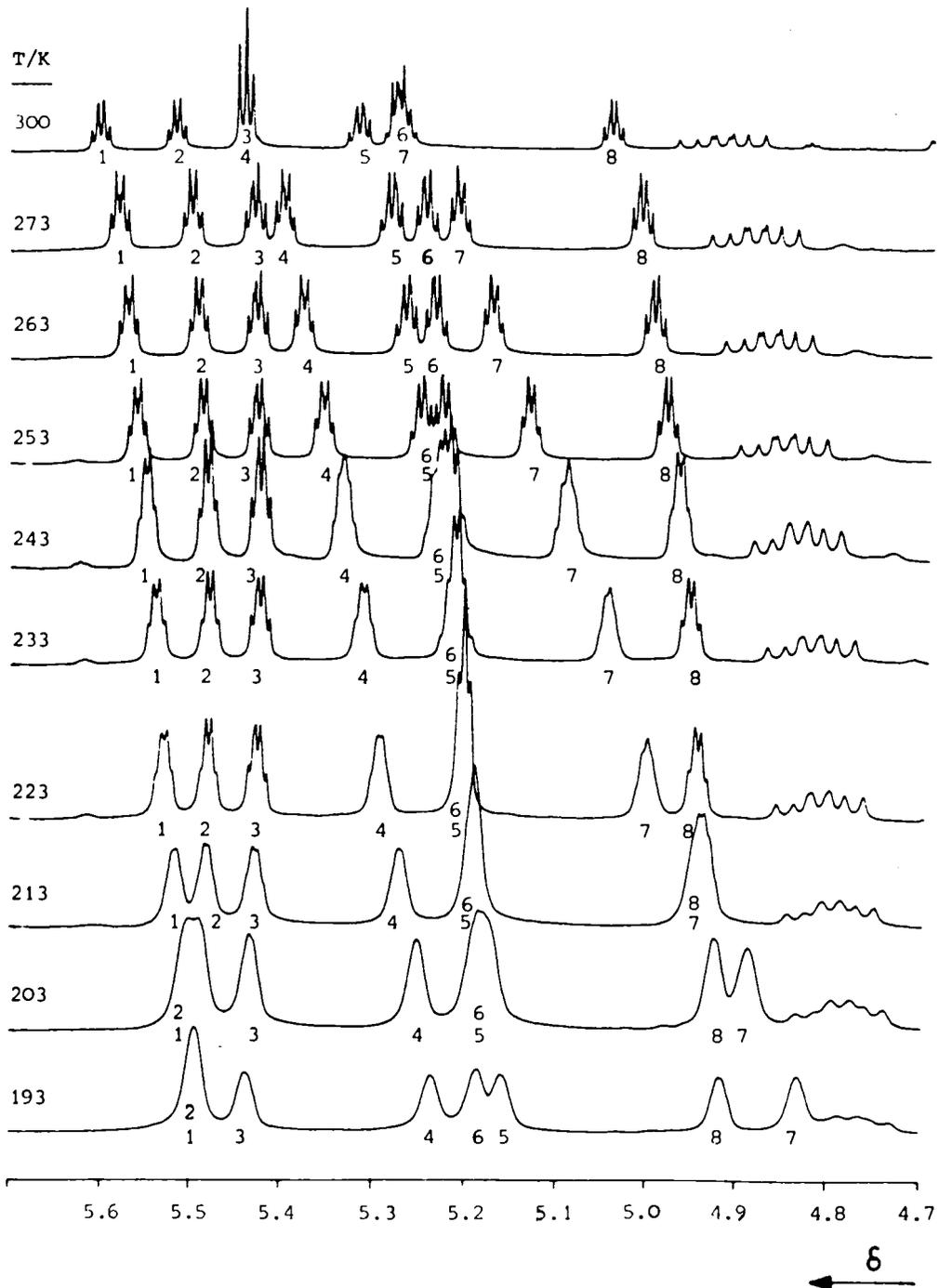


Abb. 3. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{C}-\text{Cp})_2\text{ZrOC}[\text{=W}(\text{CO})_5(\text{C}_4\text{H}_6)]$ (**6**) (400 MHz, $[\text{D}_8]$ Toluol bei verschiedenen Temperaturen. Die Signale der Cyclopentadienyl-Wasserstoffe sind durch die Zahlen 1 bis 8 gekennzeichnet

80 μs gewählt. Die Referenzierung erfolgte über die Messung der absoluten Frequenzen. Sämtliche $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte sind auf Adamantan als externen Standard bezogen [$\delta(\text{CH}_2) = 38.40$].

Bis(tert-butylcyclopentadienyl)[μ -[(1,2,3- η :5- η)-5-oxo-2-penten-1,5-diyl-O]](pentacarbonylwolfram)zirconium (**6**): Eine Mischung aus 1.01 g (2.61 mmol) (Butadien)bis(*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium (95:5-Mischung aus *s-cis*- und *s-trans*-5) mit 0.96 g (2.73 mmol) Hexacarbonylwolfram wird mit 100 ml Toluol versetzt und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Man erhält eine leuchtend gelbe Lösung, die bis zur beginnenden Trübung eingeengt und durch leichtes Erwärmen wieder geklärt wird. Bei 0°C kristallisiert

eine geringe Menge überschüssiges $\text{W}(\text{CO})_6$ aus. Die überstehende Lösung wird dekantiert und auf -30°C abgekühlt. Im Verlauf von 24 h fallen 1.06 g (55%) des Carbenkomplexes **6** in Form kleiner, gelber Kristalle aus, Schmp. 127°C (Zers.). So erhaltene Kristalle konnten zur Röntgenstrukturanalyse verwendet werden. — ^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol, 400 MHz, Normaltemperatur, Bezeichnung entsprechend Abb. 1. Tab. 1, 2, Kopplungskonstanten in Hz): $\delta = 5.67, 5.58, 5.52, 5.51, 5.39, 5.37, 5.34, 5.12$ (alle m, je 1 H, H-Cp), 1.10, 1.02 (s, je 9 H, *t*Bu), 1.81 (H19s), 1.77 (H19a), 5.00 (H20), 4.73 (H21), 4.02, 2.71 (H22/22'), $^2J(\text{H,H}) = 17.8$ (H22/22'), 3.9 (H19s/19a), $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ (H19s/20), 14.0 (H19a/20), 16.1 (H20/21), 9.5

(H21/22'), 5.1 H(21/22), 1.2 (H19a/21). — ¹³C-NMR und IR: siehe Tab. 2.

C₂₈H₃₂O₆WZr (739.6) Ber. C 45.47 H 4.36
Gef. C 44.57 H 4.22

Röntgenstrukturanalyse von 6: Experimentelle Angaben zu der nach der Schweratommethode durchgeführten Einkristallstrukturanalyse sind in Tab. 3 zusammengefasst, während Tab. 4 Atomparameter und Tab. 1 ausgewählte Bindungsabstände enthält. Dem Fehlordnungsverhalten der Allylgruppierung wurde mit verfeinerten Besetzungszahlen der entsprechenden Atome C20 und C21 Rechnung getragen.

Tab. 3. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 6^{a)}

Formel C₂₈H₃₂O₆WZr, M_r 739.6, Kristallgröße 0.57 × 0.47 × 0.51 mm, Kristallfarbe gelb, a = 10.510(2), b = 10.911(3), c = 12.783(1) Å, α = 94.18(1)°, β = 95.40(1)°, γ = 103.22(2)°, V = 1414.0 Å³, d_{ber} = 1.74 g cm⁻³, μ(Mo-Kα) = 45.5 cm⁻¹, Z = 2, Kristallsystem triklin, Raumgruppe P1̄ (Nr. 2), empirische Absorptionskorrektur, min: 0.815, max: 1.103. Gemessene Reflexe 8172 (±h, ±k, ±l), beobachtet 7018 (I > 2σ(I)), Verfeinerte Parameter 333, R = 0.030, R_w = 0.035, Restelektronendichte 0.68 e Å⁻³

^{a)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52779, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Tab. 4. Atomkoordinaten und gemittelte Parameter der Temperaturfaktoren für 6

$$U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \cdot \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$$

Atom	x	y	z	U _{eq}
W	0.1227(1)	0.0902(1)	0.2675(1)	0.040
Zr	-0.1764(1)	-0.3748(1)	0.2238(1)	0.036
O3	-0.0702(2)	-0.1745(2)	0.2324(2)	0.042
O4	-0.0995(3)	0.0638(3)	0.4231(3)	0.072
O5	-0.0530(4)	0.1337(5)	0.0637(3)	0.106
O6	0.2031(4)	0.3871(3)	0.3285(3)	0.093
O7	0.3675(4)	0.1131(4)	0.1376(3)	0.092
O8	0.3262(4)	0.0355(4)	0.4479(3)	0.090
C1	-0.2481(4)	-0.5035(3)	0.3824(3)	0.046
C2	-0.2903(4)	-0.3904(3)	0.3908(3)	0.047
C3	-0.1810(4)	-0.2868(3)	0.4080(3)	0.050
C4	-0.0670(4)	-0.3350(4)	0.4092(3)	0.052
C5	-0.1081(4)	-0.4671(4)	0.3936(3)	0.050
C6	-0.3657(3)	-0.2923(3)	0.1320(3)	0.045
C7	-0.2761(4)	-0.2966(4)	0.0568(3)	0.053
C8	-0.2740(5)	-0.4238(5)	0.0325(3)	0.067
C9	-0.3608(4)	-0.4994(4)	0.0926(4)	0.064
C10	-0.4163(4)	-0.4180(4)	0.1536(3)	0.054
C11	-0.3322(4)	-0.6364(4)	0.3861(4)	0.060
C12	-0.3185(6)	-0.6658(5)	0.5028(5)	0.090
C13	-0.2883(8)	-0.7343(5)	0.3191(6)	0.113
C14	-0.4758(5)	-0.6447(5)	0.3532(6)	0.103
C15	-0.4214(4)	-0.1774(4)	0.1614(3)	0.055
C16	-0.3240(5)	-0.0542(4)	0.1517(5)	0.076
C17	-0.4655(6)	-0.1793(6)	0.2720(4)	0.093
C18	-0.5431(4)	-0.1888(4)	0.0815(4)	0.059
C19	-0.0729(4)	-0.5421(4)	0.1631(3)	0.057
C20	0.0363(4)	-0.4344(5)	0.1890(4)	0.052
C21	0.0479(4)	-0.3282(5)	0.1358(4)	0.051
C22	0.1304(4)	-0.2023(4)	0.1818(4)	0.056
C23	0.0467(3)	-0.1153(3)	0.2245(3)	0.041
C24	-0.0217(4)	0.0739(4)	0.3655(3)	0.049
C25	0.0066(5)	0.1177(4)	0.1385(3)	0.062
C26	0.1763(4)	0.2794(4)	0.3086(4)	0.060
C27	0.2757(4)	0.1025(4)	0.1811(3)	0.058
C28	0.2499(4)	0.0547(4)	0.3856(3)	0.055
C20a	0.004(2)	-0.426(2)	0.135(2)	0.056
C21a	0.083(2)	-0.340(2)	0.208(2)	0.051

CAS-Registry-Nummern

5 (s-cis): 95464-95-2 / 5 (s-trans): 100992-04-9 / 6: 113219-04-8 / 6': 113300-78-0 / W(CO)₆: 14040-11-0

- ¹⁾ ^{1a)} G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R.-D. Reinhardt, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7649. — ^{1b)} G. Erker, R. Lecht, *J. Organomet. Chem.* **311** (1986) 45. — ^{1c)} G. Erker, R. Lecht, R. Schlund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **99** (1987) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 666. — ^{1d)} G. Erker, R. Lecht, C. Krüger, R. Schlund, H. Bönemann, *J. Organomet. Chem.* **326** (1987) C75. — ^{1e)} G. Erker, R. Lecht, J. L. Petersen, H. Bönemann, *Organometallics* **6** (1987) 1962. — ^{1f)} G. Erker, R. Lecht, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1763. — ^{1g)} G. Erker in *Organometallics in Organic Synthesis — Aspects of a Modern Interdisciplinary Field* (A. de Meijere, H. tom Dieck, Ed.), Springer Verlag, Heidelberg 1987, 143. — ^{1h)} Siehe auch G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Rufinska, *Organometallics* **5** (1986) 402. — ¹ⁱ⁾ U. Dorf, *Dissertation*, Univ. Bochum, 1985.
- ²⁾ Beispiele ähnlicher Carbenkomplexsynthesen: ^{2a)} G. Erker, U. Dorf, R. Mynott, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **97** (1985) 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 584. — ^{2b)} G. Erker, U. Dorf, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Organometallics* **6** (1987) 680. — ^{2c)} K. Mashima, K. Jyodoi, A. Ohoyoshi, H. Takaya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1145.
- ³⁾ U. Dorf, K. Engel, G. Erker, *Organometallics* **2** (1983) 462; G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 1, und dort angegebene Literatur.
- ⁴⁾ G. Erker, K. Engel, U. Dorf, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **94** (1982) 915; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 913; G. Erker, K. Engel, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **95** (1983) 506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 494; G. Erker, K. Berg, C. Krüger, G. Müller, K. Angermund, R. Benn, G. Schroth, *Angew. Chem.* **96** (1984) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 455; G. Erker, K. Berg, R. Benn, G. Schroth, *Angew. Chem.* **96** (1984) 621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 625.
- ⁵⁾ E. G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **97** (1975) 183.
- ⁶⁾ G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Rufinska, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **97** (1985) 336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 321.
- ⁷⁾ R. A. Howie, G. P. McQuillan, D. W. Thompson, *J. Organomet. Chem.* **268** (1984) 149; R. A. Howie, G. P. McQuillan, D. W. Thompson, G. A. Lock, *ibid.* **303** (1986) 213; G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2347; G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Nolte, J. L. Petersen, G. Tainturier, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **314** (1986) C 21; A. Antinolo, M. F. Lappert, A. Singh, D. J. W. Winterborn, L. M. Engelhardt, C. L. Raston, A. H. White, A. J. Carty, N. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1463.
- ⁸⁾ G. Erker, T. Mühlenbernd, A. Rufinska, R. Benn, *Chem. Ber.* **120** (1987) 507.
- ⁹⁾ Vgl. W. D. Luke, A. Streitwieser jr., *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3241; R. M. Moore jr., A. Streitwieser jr., H.-K. Wang, *Organometallics* **5** (1986) 1418; W. Hofmann, W. Buchner, H. Werner, *Angew. Chem.* **89** (1977) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 795; siehe dagegen D. F. R. Gilsen, G. Gomez, *J. Organomet. Chem.* **240** (1982) 41.
- ¹⁰⁾ H. E. Ramsden, US Pat. 3388179 (1968) [*Chem. Abstr.* **69**: P67563 d]; K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* **113** (1976) 201.
- ¹¹⁾ U. Schubert, *Solid State Structures of Carbene Complexes in Transition Metal Carbene Complexes*, S. 73, und dort zitierte Literatur, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- ¹²⁾ Vgl. D. J. Brauer, C. Krüger, *Organometallics* **1** (1982) 204, 207; W. J. Highcock, R. M. Mills, J. L. Spencer, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 128; Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, K. Mashima, K. Nagasuna, H. Yasuda, A. Nakamura, *Chem. Letters* **1982**, 1979.
- ¹³⁾ J. Schaefer, E. O. Stejskal, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1031.
- ¹⁴⁾ Vgl. z. B. C. G. Kreiter, K. Öfele, G. W. Wieser, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1749; M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1283.
- ¹⁵⁾ S. J. Opella, M. H. Frey, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5854.
- ¹⁶⁾ H. Grondey, *Dissertation*, Univ. Siegen, 1988.
- ¹⁷⁾ Y. Yarim-Agaev, P. N. Tutunjan, J. S. Ebaugh, *J. Magn. Reson.* **47** (1982) 51.

[336/87]