

Preliminary communication

**BILDUNG UND UMLAGERUNG STEREOISOMERER ACETYLKOMPLEXE
 BEI DER CARBONYLIERUNG VON
 BIS(η^5 -CYCLOPENTADIENYL)DIMETHYLZIRCONIUM**

GERHARD ERKER* und FRANK ROSENFELDT

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, D 4630 Bochum (B.R.D.)

(Eingegangen den 9. Januar 1979)

Summary

Upon carbonylation of pseudotetrahedral di- η^5 -cyclopentadienylzirconium (IV) complexes under kinetic control the η^2 -acyl compounds (IV) with the acyl-oxygen bound to a lateral coordination site are formed. The isomers IV are separated from the thermodynamically favored isomers V by a substantial activation barrier. The corresponding η^2 -acetyl complexes show the lowest barrier thus far observed for this type of isomerisation (VII \rightarrow VIII: $\Delta G_{-123^\circ\text{C}}^\ddagger$ 11.4 kcal mol⁻¹).

Das Problem des Verständnisses der Bindungsverhältnisse bei pseudotetraedrischen Metallocenkomplexen war nach den gegensätzlichen Lösungsvorschlägen von Ballhausen und Dahl sowie von Alcock [1] Gegenstand zahlreicher Arbeiten. Heute werden die Ergebnisse theoretischer und spektroskopischer Untersuchungen übereinstimmend zugunsten der durch Ib symbolisierten Beschreibung interpretiert, bei der das für die chemische Reaktivität ausschlaggebende "neunte Orbital" in der z -Richtung angeordnet ist [2]. Im Gegensatz zu diesen Resultaten steht die Beschreibung des mechanistischen Ablaufs der Reaktionen von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(IV)komplexen mit Kohlenmonoxid. Im allgemeinen wird als erster Schritt bei diesen Umsetzungen Koordinierung des CO durch ein Acceptororbital in zentraler Position (Ia) formuliert [3]. Diese Beschreibung stützt sich auf die Beobachtung eines entsprechenden Carbonylkomplices, den Bercaw ausgehend von Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdihydrid bei tiefen Temperaturen darstellte [3a], sowie von η^2 -Acylkomplexen (V), bei denen die Bildung der von Floriani gefundenen Struktur, der Acylsauerstoff befindet sich in der zentralen Position, durch Wanderung einer Alkyl- bzw. Arylgruppe an zentral koordiniertes Kohlenmonoxid erklärt wurde [3b].

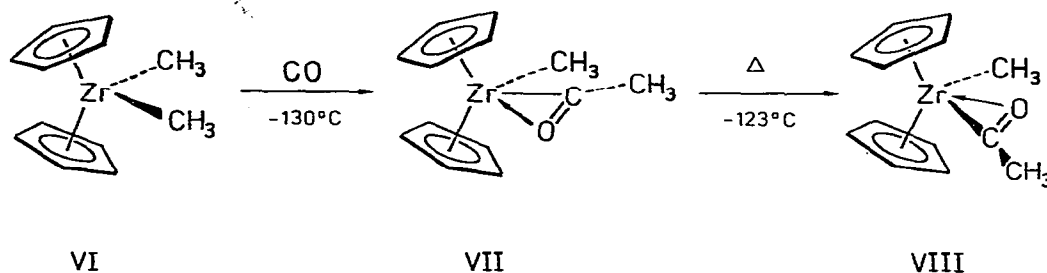
TABELLE 1

THERMISCHE ISOMERISIERUNG VON BIS(η^5 -CYCLOPENTADIENYL)- η^2 -AROYLZIRCONIUM-(IV)KOMPLEXEN (IV-V)

IV/V	a	b	c	d	e	f	g
R ¹	Ph	<i>p</i> -Tolyl	<i>p</i> -Anisyl	CH ₃	Br	Cl	PhS
R ²	Ph	<i>p</i> -Tolyl	<i>p</i> -Anisyl	Ph	Ph	Ph	Ph
T _{Isom.} (°C)	-59	-59	-63	-53	-65	-70	-57
ΔG^\ddagger ^a	15.2	15.6	15.6	15.1	b	b	b

^akcal mol⁻¹. ^b $\tau_{1/2}$ 10 min.

dungen jedoch nicht nach einem anderen Mechanismus abläuft als die der Arylkomplexe, zeigt der Verlauf der Reaktion bei noch wesentlich tieferer Temperatur. Bei -130°C reagiert VI mit CO in einer langsamen Reaktion (0.5 molare Lösung in CHFCl_2 , ca. 33% Umsatz nach 6 Stunden) zu einem isomerenreinen von VIII verschiedenen Carbonylierungsprodukt. Das ^1H NMR Spektrum dieser Verbindung zeigt drei Signale im Intensitätsverhältnis 10/3/3 bei δ 5.78 (s), 2.73 (s) und -0.3 (br. s, $\nu_{1/2} = 7$ Hz) und ist damit sehr ähnlich dem Spektrum, das von VIII unter den gleichen Bedingungen erhalten wird [CHFCl_2 , -130°C : δ 5.68 (s, 10 H, Cp), 2.97 (s, 3 H, Acetyl), 0.0 (br. s, $\nu_{1/2} = 6$ Hz, 3 H, Zr-Methyl)]. Aufgrund der ähnlichen NMR Spektren nehmen wir an, dass es sich bei der erhaltenen Verbindung um das andere mögliche Stereoisomere des η^2 -Acetylkomplexes, den Komplex mit lateral gebundenem Acylsauerstoff VII handelt. Wie bei allen anderen Zirconocenkomplexen dieses Typs bisher beobachtet, lagert sich auch VII in einer thermisch induzierten intramolekularen Reaktion zu dem thermodynamisch begünstigten Isomeren VIII um. Diese Umlagerung kann befriedigend durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben werden. Die Aktivierungsbarriere ist allerdings deutlich kleiner als bei den Umlagerungen der η^2 -Aroylkomplexe. Bei -123°C wird für die Umwandlung VII \rightarrow VIII eine Gibbs-Aktivierungsenergie von ΔG^\ddagger 11.4 kcal mol⁻¹ gefunden.



Unsere Ergebnisse lassen sich dahingehend interpretieren, dass auch Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylzirconium der theoretischen Voraussage [2b] entsprechend Kohlenmonoxid an eine laterale Koordinationsstelle bindet. Der resultierende hochreaktive Carbonylkomplex reagiert dann stereospezifisch zum thermisch labilen η^2 -Acetylkomplex VII, der sich in einer nachfolgenden Umlagerung zu VIII isomerisiert. Aufgrund der von uns gefundenen Beispiele für diesen Reaktionsweg nehmen wir an, dass auch der Mechanismus der Mehrzahl

der entsprechenden in der Literatur beschriebenen Umsetzungen von pseudo-tetraedrischen d^0 -Metalloenderivaten mit Kohlenmonoxid analog zu beschreiben ist. Ob das auch für die Bildung von Carbonyl-Hydridkomplexen, für die eine besondere Art der Stabilisierung postuliert wurde [5], zutrifft, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 C.J. Ballhausen und J.P. Dahl, *Acta Chem. Scand.*, **15** (1961) 1333; N.W. Alcock, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 2001.
- 2 (a) J.C. Green, M.L.H. Green und C.K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 421; M.L.H. Green, *Pure Appl. Chem.*, **30** (1972) 373; J.C. Green, S.E. Jackson und B. Higginson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 403; J.L. Petersen und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 6416; (b) J.W. Lauher und R. Hoffman, *ibid.*, **98** (1976) 1729.
- 3 (a) J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner und J.E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 2716; (b) G. Fachinetti, G. Fochi und C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1946; G. Fachinetti, C. Floriani und H. Stoeckli-Evans, *ibid.*, (1977) 2297; (c) K.I. Gell und J. Schwartz, *J. Organometal. Chem.*, **162** (1978) C11.
- 4 G. Erker und F. Rosenfeldt, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 640, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17** (1978) 605.
- 5 H.H. Brintzinger, *J. Organometal. Chem.*, **171** (1979) 337.