

NEUE WEGE ZU CARBENKOMPLEXEN: REAKTION VON (BUTADIEN)ZIRCONOCEN MIT EISENCARBONYL-KOMPLEXEN

GERHARD ERKER* * und RAINER LECHT

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 4. März 1986)

Summary

The compound (butadiene)zirconocene reacts readily at room temperature with iron carbonyl complexes under CC coupling of the conjugated diene ligand with a carbonyl carbon atom. Starting from $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $(\text{C}_4\text{H}_6)\text{ZrCp}_2$ the metallacyclic (π -allylzirconoxy)carbene iron complex is obtained in good yield. From the (butadiene)zirconocene equilibrium mixture ($12\text{a}/14\text{a} = 45/55$) the preferred reaction of the (*s-trans*- η^4 -diene)metallocene isomer with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ or $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ takes place. (*s-cis*-Butadiene) ZrCp_2 (**14a**), which is a stronger nucleophile than its isomer (**12a**), appears to be inert towards these metal carbonyls under kinetically controlled reaction conditions. This suggests a novel mechanism for the M-carbonyl \rightarrow M-carbene transformation.

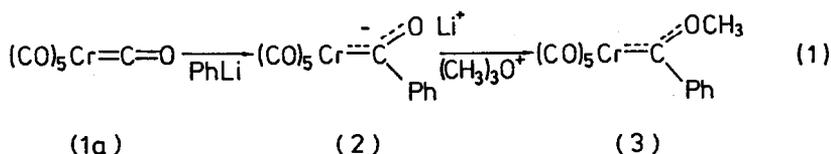
Zusammenfassung

(Butadien)zirconocen reagiert mit Eisencarbonyl-Komplexen bei Raumtemperatur rasch unter CC-Verknüpfung des konjugierten Dienliganden mit einem Carbonylkohlenstoff. Mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wird so in guter Ausbeute der metallacyclische (π -Allylzirnoxycarben)-Eisenkomplex erhalten. Aus dem (Butadien)zirconocen-Gleichgewichtsgemisch ($12\text{a}/14\text{a} = 45/55$) reagiert ganz bevorzugt das (*s-trans*- η^4 -Dien)metallocen-Isomer mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$. Das gegenüber **12a** wesentlich nucleophilere (*s-cis*-Butadien) ZrCp_2 (**14a**) erweist sich in der kinetisch kontrolliert geführten Reaktion als inert gegenüber diesen Metallcarbonylen. Dies deutet auf einen neuartigen Mechanismus der M-Carbonyl \rightarrow M-Carben Umwandlung.

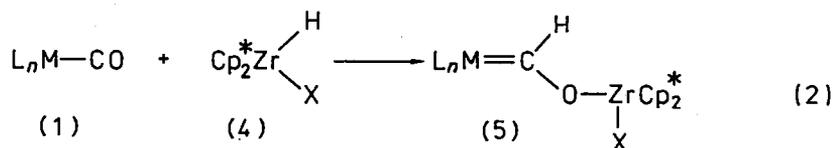
Die Carbenkomplexe vom Fischer-Typ bilden eine wichtige Klasse von Organometallverbindungen. Sie haben vielfältige Anwendung als Reagenzien in

* Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.).

stöchiometrischen Synthesen sowohl anorganischer wie organischer Zielmoleküle gefunden [1]. In zunehmendem Masse finden die klassischen Fischer'schen Carbenkomplexe Verwendung als "Präkatalysatoren" für homogen-katalytische Umwandlungen organischer Substrate [2].

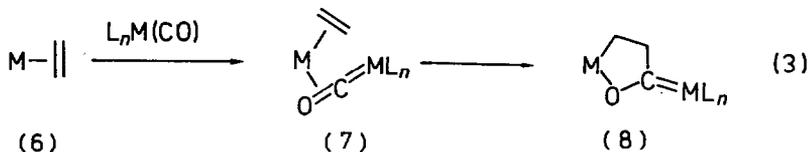


Varianten von E.O. Fischer's ursprünglicher Synthese durch Umwandlung von koordiniertem Kohlenmonoxid in den Carbenliganden in einer zweistufigen Reaktionsfolge nach Gl. 1 stellen auch heute noch die wichtigsten Zugänge zu den heteroatom-stabilisierten (Carben)metall-Komplexen dar [3]. Sogenannte "einstufige" Synthesen von Fischer-Typ Carbenkomplexen, die die hohe Oxophilie von Übergangsmetallen der linken Seite des Periodensystems ausnutzen, sind bekannt geworden (z.B. nach Gl. 2). Entscheidendes Charakteristikum ist jedoch auch hier wie bei Gl. 1 der Angriff eines nucleophilen Agens an dem Carbonylkohlenstoff des Ausgangsmaterials [4].



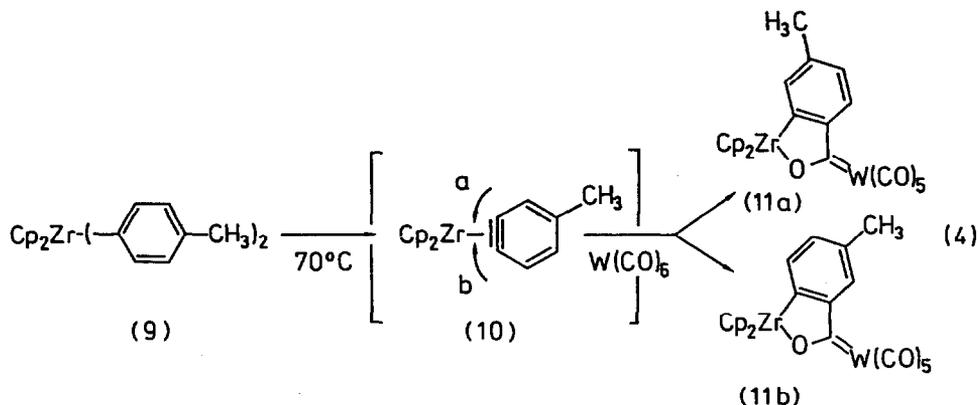
Die breite Anwendbarkeit der Fischer'schen Synthese (Gl. 1) macht nur in wenigen Fällen die Verfügbarkeit einer alternativen Methodik zur Umwandlung des koordinierten Kohlenmonoxids in einen Carbenliganden für präparative Zwecke wünschenswert [5]. Die Entwicklung mechanistisch grundlegend verschiedener Wege zur Umwandlung von CO-Liganden ist jedoch von prinzipiellem Interesse.

Wir haben vor kurzem einen neuen Zugang zu Carbenkomplexen vom Fischer-Typ entdeckt, der sich in seinen Reaktionseigenschaften offenbar fundamental vom herkömmlichen Weg (Gl. 1) unterscheidet [6]. Bei dieser Reaktion wird ein reaktiver (Olefin)metall-Komplex (6) mit einem Metallcarbonyl umgesetzt. Dabei entsteht vermutlich eine reaktive Zwischenstufe 7. Nachfolgende CC-Verknüpfung eines Kohlenstoffzentrums des olefinischen Liganden mit dem Carbonyl-C im Zuge einer electrocyclischen Ringschlussreaktion [7] zu 8 repräsentiert in dieser Reaktionsfolge ein neues Prinzip der Darstellung eines Fischer'schen Carbenkomplexes.

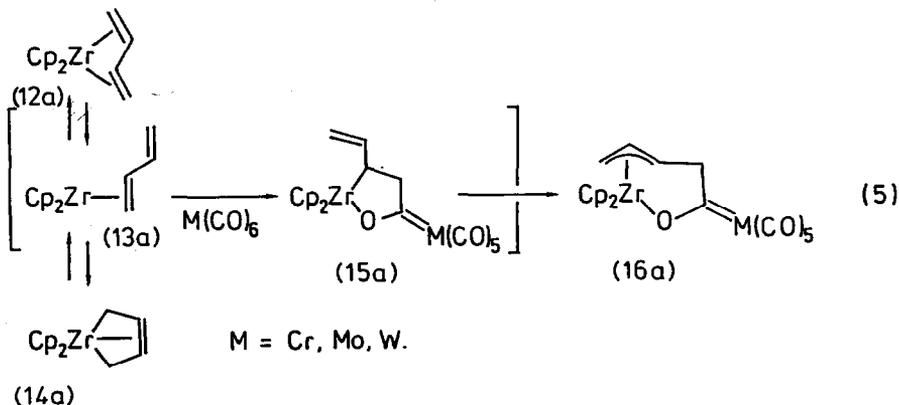


Realisiert wurden bisher erst wenige Beispiele für diesen Reaktionstyp. Diese beschränkten sich auf Hexacarbonylchrom, -molybdän und -wolfram als eingesetzte

Carbonylkomponenten. Erfolgreich verwendet wurden (η^2 -Arin)zirconocen [8] und (η^2 -Butadien)zirconocen und -hafnocen [9] als reaktive (η^2 -Olefin)metall-Reagenzien.



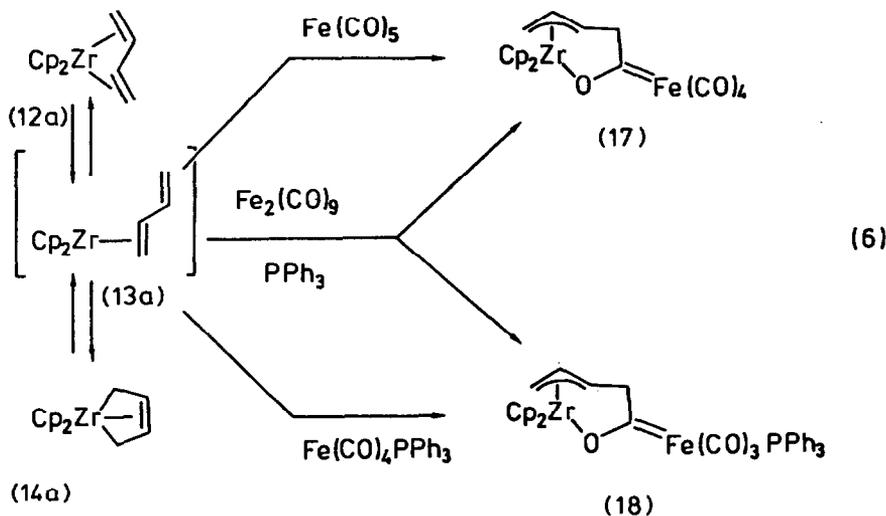
Die in Substanz nicht fassbare (η^2 -Dien)metallocen-Zwischenstufe stand uns bequem bei Raumtemperatur durch Gleichgewichtseinstellung aus dem stabilen (*s-cis*/*s-trans*-Butadien)MCp₂ zur Verfügung. Für dieses System konnte gezeigt werden, dass (*s-trans*- η^4 -Butadien)MCp₂ (12a,b, M = Zr, Hf) sehr rasch mit der reaktiven Zwischenstufe 13 äquilibriert, diese aber durch eine erheblich höhere Aktivierungsbarriere vom σ^2, π -strukturierten (*s-cis*- η^4 -Dien)metallocen-Isomer 14 getrennt ist [9]. Die unter kinetischer Kontrolle ausschliesslich beobachtete Abreaktion des (*s-trans*-Butadien)HfCp₂-Isomers mit Cr(CO)₆ bzw. W(CO)₆ (das (*s-cis*-Dien)metallocen reagiert unter diesen Bedingungen nicht, es wird erst bei Einstellung des (*s-cis* \rightleftharpoons *s-trans*-C₄H₆)metallocen-Gleichgewichtes verbraucht) zum bimetallicen Carbenkomplex 16 kann als ein wichtiges Kriterium für das Vorliegen einer metallacyclischen Ringschlussreaktion gelten [6a].



Es stellt sich die Frage, ob die bisher bekannten Beispiele der Synthese bimetallicer Metalloxycarbenkomplexe der Metallcarbonyle der 6ten Gruppe spezielle Sonderfälle darstellen oder ob dieser Reaktionstyp erfolgreich zur Umwandlung von CO in Carbenliganden an anderen Metallen eingesetzt werden kann. Wir haben deshalb versucht, das (Butadien)zirconocen-System mit Eisen(carbonyl)komplexen zur Reaktion zu bringen.

Ergebnisse und Diskussion

Versetzt man eine Lösung der (*s-cis*/*s-trans*- η^4 -Butadien)zirconocen-Gleichgewichtsmischung [9] bei Raumtemperatur ($12a/14a = 45/55$) mit $Fe(CO)_5$ in Toluol, so beobachtet man die rasche Abreaktion des (Dien)metallocen-Systems zu einem neuen Organometallprodukt 17. Unter diesen Bedingungen erfolgt die $12a \rightleftharpoons 14a$ Gleichgewichtseinstellung rasch (Umlagerung $12a \rightarrow 14a$: $\Delta G^\ddagger(10.5^\circ C) 22.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Deshalb ist es verständlich, dass bei Raumtemperatur beide (Butadien)zirconocen-Isomeren rasch verbraucht werden. Setzt man dagegen das (Butadien)ZrCp₂-System bei tiefer Temperatur mit $Fe(CO)_5$ um, so ergibt sich ein etwas verändertes Bild. Ausgehend vom 45/55 Gemisch der Isomeren **12a**, **14a** wird eine langsam einsetzende Reaktion oberhalb $-20^\circ C$ beobachtet. Im Rahmen der Genauigkeit der verwendeten Analysenmethode (¹H NMR in Toluol-*d*₈) kann jetzt im Temperaturbereich von -20 bis $0^\circ C$ unter kinetischer Kontrolle praktisch ausschliesslich die Abreaktion des (*s-trans*- η^4 -Butadien)zirconocens mit dem zugesetzten $Fe(CO)_5$ beobachtet werden. Ausgehend von einer etwa äquimolaren Mischung von (C₄H₆)ZrCp₂ und $Fe(CO)_5$ ist das (*s-trans*-Dien)metallocen-Isomere nach einer Reaktionszeit von etwa 30 Min bei $0^\circ C$ praktisch vollständig verbraucht worden und ¹H-NMR-Spektroskopisch im Reaktionsgemisch nicht mehr nachzuweisen. Das (*s-cis*-Dien)metallocen-Isomer **14a** liegt unter diesen Bedingungen noch unverändert vor. Wie unter Gleichgewichtsbedingungen wird bei tiefer Temperatur als einziges Reaktionsprodukt die Verbindung **17** erhalten.



Die Verknüpfung des Butadienliganden mit einem am Eisen koordinierten CO im Zuge dieser Reaktion folgt ganz eindeutig aus dem NMR-Spektrum von **17**. Allerdings wird wie schon bei der Reaktion des (Butadien)zirconocen-Systems mit den Carbonylkomplexen $M(CO)_6$ der Elemente der VI. Gruppe auch bei der Umsetzung von **12a** mit dem Eisencarbonyl nicht das erwartete Primärprodukt der electrocyclischen Ringschlussreaktion mit fünfgliedriger (σ -Allyl)metallocen-Struktur (analog **15a** in Gl. 5) gebildet. Dieses lagert sich auch hier offenbar unter den Reaktionsbedingungen rasch in das stabilere Allylmetallocen-Isomere **17** um [10,11]. Es werden die ganz typischen Signallagen und Aufspaltungsmuster für einen ans Zirconium-

TABELLE 1

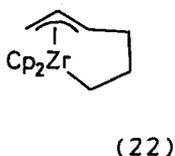
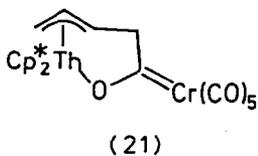
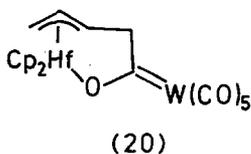
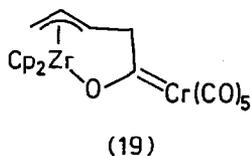
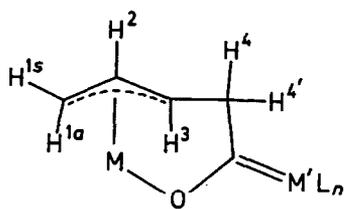
Spektroskopische Daten der zweikernigen Zirconoxycarben-Eisenkomplexe und Vergleich mit anderen Metallacyclischen (π -allyl)metallocen-Verbindungen (Formeln und Bezeichnungswise: siehe Schema 1)

	17 (Zr, Fe)	18 (Zr, Fe)	19 (Zr, Cr)	20 (Hf, W)	21 (Th, Cr)	22
¹H NMR ^a						
H(1s/a)	1.52/1.49	1.55/1.50	1.50/1.49	1.31/1.27	1.84/1.95	1.78/1.23
H(2)	4.92	5.04	4.91	4.97	5.24	4.70
H(3)	4.44	4.72	4.53	4.52	3.86	4.29
H(4/4')	4.36/2.89	4.83/3.25	4.20/2.66	4.00/2.39	4.52/3.17	2.28/1.68
¹³C NMR ^a						
C(carben)	334.4	339.4	363.7	341.4	378.0	–
C(CO)	218.3	220.2	225.0/219.7 ^c	205.8/200.6 ^c	224.5/219.1 ^c	–
C(1)	44.8	44.2	44.4	42.1	72.2	36.0
C(2)	129.4	128.2	129.3	128.2	146.5	120.1
C(3)	109.1	110.9	112.3	113.6	114.2	116.2
C(4)	67.2	67.2	68.3	70.9	69.5	49.9
IR ^b						
ν (CO)	2035 1956 1918	1865	2048 1994 1920	2060 1976 1921	2048 1980 1925	–
Ref.	^d	^d	6a,6c	6a,6c	11	6c,7

^a rel. TMS, δ -Skala; Benzol-*d*₆. ^b In cm⁻¹; Benzol-*d*₆, Raumtemperatur. ^c *cis*-CO. ^d Diese Arbeit.

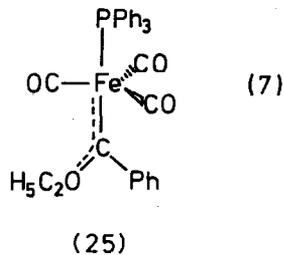
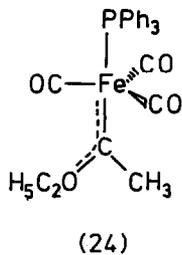
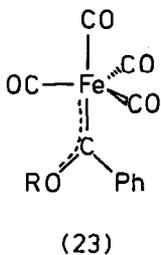
zentrum gebundenen π -Allylliganden gefunden (siehe Tabelle 1) [6a, 7]. Dies führt zu Metallocen-Cp Liganden in unterschiedlicher chemischer Umgebung (¹H: δ 5.27, 5.22; ¹³C: δ 109.1, 109.0). Die Umwandlung eines Carbonyl- in einen Carbenliganden gibt sich im NMR-Spektrum durch die charakteristische Tieffeldverschiebung dieser ¹³C-Resonanz gegenüber den verbleibenden CO Gruppen zu erkennen [12] [δ 334.4, C-Carben; 218.3, C-CO]. Die auf der NMR-Zeitskala rasche Äquilibrierung der Fe-gebundenen Carbonylliganden [13] lässt eine weitergehende stereochemische Charakterisierung des zweikernigen Zr,Fe-Komplexes 17 nicht zu. Ohne Röntgenstrukturanalyse von 17 kann letztlich keine sichere Aussage über die bevorzugte Stereochemie am Eisen getroffen werden. Bei Annahme eines trigonalbipyramidalen Strukturtyps wäre das IR-Spektrum mit einer axialen Position des Carbenliganden am zentralen Fe-Atom vereinbar [14]. Unter dieser Annahme scheint der metallacyclische Carbenligand die C_{3v}-Symmetrie des substituierten Fe(CO)₄-Fragmentes weniger zu stören als dies die Arylalkoxy-substituierten Carbenliganden in Fischer's zuerst hergestellten Verbindungen 23 tun [15]. Im Gegensatz zu 17, das drei ν (CO) Banden zeigt (siehe Tabelle 1), ist bei diesem im IR-Spektrum die intensive ν (CO) E-Schwingung häufig aufgespalten (z.B. 23a, R = CH₃: ν (CO) 2055, 1990, 1964, 1947 cm⁻¹).

Phosphan-haltige Metallcarbenkomplexe (PR₃)_nM[C(OR)R'] können häufig durch Umsetzung der entsprechenden phosphan-freien Verbindungen (CO)_{n+1}M[C(OR)R'] mit PR₃ hergestellt werden [16]. Dies gelingt nicht ausgehend vom (CO)₄Fe[C(OZrCp₂C₄H₆)] (17). Die Umsetzung dieses Zirconoxycarbenkomplexes mit Triphenylphosphin (1/1 in Benzol, 1 d, Raumtemp.) liefert das CO-Substitutionsprodukt 18 nur in Spuren (ca. 2%); Hauptprodukte dieser Reak-



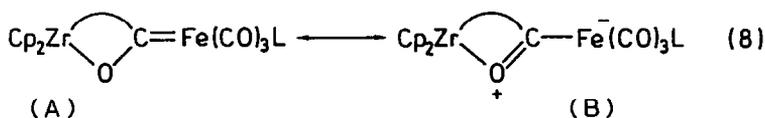
SCHEMA 1

tion sind die Zirconium-freien Verdrängungsprodukte $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$. Über den Verbleib des Zirconoxycarben-Fragmentes können wir bisher keine Aussage treffen.



Viel besser lässt sich der phosphan-substituierte Zirconoxycarbenkomplex **18** ausgehend von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ durch Umsetzung mit dem (Butadien)zirconocen-Reagenz herstellen. Wie bei der Synthese von **17** reagiert unter kinetischer Kontrolle das (*s-trans*-Butadien)zirconocen **12a** auch ganz bevorzugt gegenüber dem *s-cis*-Isomer **14a** mit $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ ab. Allerdings wird in diesem Falle die glatte Carbenkomplex-Synthese bereits in geringem Masse durch Zersetzungsreaktionen des gebildeten Produktes gestört [17]. Die Anwendung dieser Methode liefert **18** jedoch in noch akzeptabler Ausbeute (ca. 50%), wengleich verunreinigt mit je ca. 10% der einkernigen Eisenkomplexe $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$. Aus diesem Gemisch erfolgte die spektroskopische Charakterisierung von **18** (siehe Tabelle 1). Nach dem IR-Spektrum scheinen sich der Carben- und der Phosphanligand am

Eisen in *trans*-Position zueinander zu befinden. Während je zwei $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen ähnlicher Intensität für **24** ($1905, 1897 \text{ cm}^{-1}$) und **25** ($1913, 1898 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet wurden [14], registrieren wir wie beim $(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{Fe}[\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{F}_5]$ (**26**) ($\nu(\text{CO}) 1918 \text{ cm}^{-1}$) [15] bei **18** nur eine einzige CO-Streckschwingungsbande im IR-Spektrum. Gegenüber **24–26** fällt die niedrige Wellenzahl $\nu(\text{CO}) 1865 \text{ cm}^{-1}$ bei **18** auf. Dies deutet auf ein verstärktes σ -Donator-/ vermindertes π -Akzeptorverhalten des Zirconoxycarbenliganden gegenüber den üblichen $\text{C}(\text{OR})\text{R}'$ -Gruppierungen in den Fischer'schen Carbenkomplexen hin [18]. Wie für die Verbindung **19** durch Röntgenstrukturanalysen nachgewiesen [6a, 19], könnte dies bei **18** (und auch bei **17**) auf eine verstärkte Beteiligung der Resonanzform **B** mit Metallacyl-Charakter zur Beschreibung der Eigenschaften der Zirconoxycarbenkomplexe hindeuten.



Wir haben geprüft, ob die Reaktion von **12a**/**14a** mit Metallcarbonylen auch zur Herstellung komplizierter aufgebauter mehrkerniger Eisencarben-Komplexe genutzt werden kann. Aus der **12a**/**14a** Gleichgewichtsmischung reagiert (*s-trans*- η^4 -Butadien)ZrCp₂ auch mit Fe₂(CO)₉, ganz bevorzugt ab. Allerdings entsteht bei dieser Reaktion kein neuer zwei Eisenatome enthaltender Carbenkomplex. Die Reaktion verläuft sehr unsauber. Als einzig identifiziertes Produkt wird die uns aus den Umsetzungen der einkernigen Metallcarbonyle schon bekannte Verbindung **17** gebildet.

Viel sauberer und einheitlicher verläuft die Reaktion des (Butadien)zirconocens mit Fe₂(CO)₉ unter Zusatz einer äquimolaren Menge Triphenylphosphin. Neben geringen Mengen an nicht identifizierten Nebenprodukten entsteht ein Gemisch der Carbenkomplexe **17** und **18** (siehe Gl. 6) neben den einkernigen Verbindungen Fe(CO)₄PPh₃ und Fe(CO)₃(PPh₃)₂. Diese vier Komponenten werden in einem Verhältnis von ca. 2/1/5/2 erhalten.

Fazit

Vor kurzem konnten wir zeigen, dass die Umsetzung reaktiver (Olefin)metallo-cen-Komplexe mit einigen Übergangsmetallcarbonylen zu metallacyclischen Carbenkomplexen vom Fischer-Typ führt [6]. Eigenschaften der Reaktion von (Butadien)zirconocen und -hafnocen mit den $\text{M}(\text{CO})_6$ -Komplexen der VI. Gruppe können in der Weise interpretiert werden, dass es sich hier um einen neuen Typ der Carbonyl- \rightarrow Carbenligand-Umwandlung handelt, einer Reaktion, die grundsätzlich verschieden ist von der klassischen Fischer'schen Synthese. Diese Vermutung scheint sich bei den in dieser Arbeit beschriebenen Umsetzungen des (Butadien)zirconocen-Systems mit Eisen(carbonyl)komplexen zu erhärten. Gegenüber den beschriebenen Reaktionen von **12a**/**14a** mit Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl erfolgen die Umsetzungen mit Eisenpentacarbonyl, (Triphenylphosphin)eisentetra-carbonyl und auch Dieisennonacarbonyl viel rascher, so dass die kinetisch bevorzugte Abreaktion des nicht nucleophilen (*s-trans*- η^4 -Butadien)zirconocens **12a** eindeutig experimentell belegt werden kann. Die Bildung der Eisen(carben)komp-

lexe **17** und **18** kann damit durchaus im Zuge einer möglicherweise konzertiert verlaufenden Ringschlussreaktion aus einem reaktiven Zwischenprodukt vom (η^2 -Olefin)(μ - η^1 , η^2 -carbonyl)metallocen-Typ stattfinden. Die Tatsache, dass diese Reaktion nicht nur für die Umwandlung von Carbonylkomplexen der "frühen" Übergangsmetalle der VI. Gruppe sondern auch auf Beispiele eines Übergangsmetalle der rechten Seite des Periodensystems anwendbar ist, lässt uns hoffen, der so erfolgreichen Fischer'schen Carbenkomplex-Synthese für möglichst viele Übergangsmetalle eine nützliche Alternative zur Seite stellen zu können.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen mit Organometallverbindungen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre (Schlenk-Technik) unter Verwendung absolutierter und Argon-gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Das (Butadien)zirconocen-Gleichgewichtsgemisch wurde nach dem Literaturverfahren hergestellt [9]. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Ventron) wurde vor Gebrauch destilliert, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (Ventron) wurde auf einer G4-Fritte mit verdünnter HCl-Lösung, Wasser, Aceton und getrocknetem Ether gewaschen, kurz im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit und im Argonstrom getrocknet. $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt [20]. PPh_3 wurde in käuflicher Qualität eingesetzt. Zur Charakterisierung wurden folgende Geräte benutzt: Bruker WP-80 FT (^1H : 80 MHz; ^{31}P : 32 MHz), Bruker WH-200 FT (^1H : 200 MHz), Bruker WM-300 FT (^{13}C : 75.5 MHz), Bruker WH-400 FT (^1H : 400 MHz) NMR-Spektrometer; Nicolet FT-IR- Spektrometer 7199; Finnigan 311A (70 eV) MS-Spektrometer. Elementaranalysen: Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim a.d. Ruhr. Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Umsetzung von (Butadien)zirconocen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$

In einem Schlenkgefäß werden 2.3 g (8.4 mmol) der (Butadien)zirconocen-Gleichgewichtsmischung (**12a/14a**) in 100 ml Toluol gelöst. Man gibt dazu 1.8 g (9.3 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 5 ml Toluol. Die Reaktionsmischung wird mit Toluol auf 150 ml aufgefüllt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Man entfernt eine geringe Menge eines nicht identifizierten voluminösen Niederschlages durch Filtration. Nach Einengen der Reaktionslösung i. Vac. auf 100 ml wird mit der gleichen Menge Pentan versetzt und nochmals filtriert. Die resultierende helle Lösung wird i. Vac. vom Lösungsmittel befreit. Es werden 3.0 g (76%) **17** als ein braun gefärbter, feinkristalliner Rückstand erhalten. Dieser wird mit wenig Benzol und Pentan gewaschen. Fp 178°C, (Zers.). ^1H NMR (400 MHz, Benzol- d_6 , Bezeichnungweise siehe Schema 1): δ 1.49, 1.52 (H(1s, a)), 4.92 (H(2)), 4.44 (H(3)), 2.89, 4.36 (H(4,4')), 5.22, 5.27 (Cp); Kopplungskonstanten (Hz) $^2J(\text{HH})$: 4.0 (H(1s)/H(1a)), -17.5 (H(4)/H(4')), $^3J(\text{HH})$: 8.1 (H(1s)/H(2)), 14.1 (H(1a)/H(2)), 16.0 (H(2)/H(3)), 4.9, 9.9 (H(3)/H(4), H(3)/H(4')), $^4J(\text{HH})$: 1.3 (H(1a)/H(3)); ^{13}C NMR (75.5 MHz, Benzol- d_6 , Multiplizität und $^1J(\text{CH})$ Kopplungskonstante (Hz) in Klammern): δ 44.8 (t, 151, C(1)), 129.4 (d, 152, C(2)), 109.1 (d, 146, C(3)), 67.2 (dd, 126, 136, C(4)), 334.4 (Carben-C), 218.3 (CO), 109.0, 109.1 (d, 174, Cp); MS: m/z 470 (M^+); IR: siehe Tab. 1; Anal. Gef.: C, 48.44; H, 3.49. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{FeZr}$ ber.: C, 48.41; H, 3.42%.

Reaktion von (Butadien)zirconocen mit $Fe_2(CO)_9$

In 200 ml Toluol werden 0.93 g (3.4 mmol) (Butadien)zirconocen (12a/14a-Gleichgewichtsmischung) gelöst. Man gibt anschliessend 1.29 g (3.6 mmol) $Fe_2(CO)_9$ hinzu und rührt die Suspension bei Raumtemperatur. Nach kurzer Zeit färbt sich die anfänglich rot-orange gefärbte Mischung braunschwarz. Nach dem 1H NMR Spektrum einer Probe enthält die Lösung nach 2 h noch Ausgangsmaterial. Die Reaktionsmischung wird daher noch weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert anschliessend einen nicht identifizierten schwarzbraunen, pyrophoren Niederschlag ab und entfernt vom klaren Filtrat das Solvens i. Vac. Der Rückstand enthält als einziges identifiziertes Produkt eine geringe Menge des Carbenkomplexes 17.

Reaktion von (Butadien)zirconocen mit $Fe_2(CO)_9$ in Gegenwart von Triphenylphosphin

Eine Mischung von 0.55 g (2.0 mmol) (Butadien)zirconocen (45/55 Mischung von 12a/14a), 0.72 g (2.0 mmol) $Fe_2(CO)_9$ und 0.56 g (2.1 mmol) Triphenylphosphin werden mit 100 ml Toluol versetzt und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Gegensatz zur oben beschriebenen Reaktion von (Butadien)ZrCp₂ mit $Fe_2(CO)_9$, ohne Triphenylphosphin-Zusatz tritt hier keine Dunkelfärbung auf. Man filtriert eine geringe Menge eines nicht identifizierten Rückstandes ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vac. Es wird ein Gemisch der Verbindungen 17 und 18 neben $Fe(CO)_4PPh_3$ und $Fe(CO)_3(PPh_3)_2$ erhalten. Ein Verhältnis dieser Komplexe von 23/10/45/22 wurde durch die Kombination von 1H und ^{31}P NMR-Spektren bestimmt. ^{31}P NMR (32 MHz, Benzol-*d*₆): δ 76.9 (18), 71.7 ($Fe(CO)_4PPh_3$), 82.4 ($Fe(CO)_3(PPh_3)_2$).

Versuch der Umsetzung von 17 mit PPh_3

(a) Man rührt eine Mischung von 60 mg (0.13 mmol) des Zirconoxycarbenkomplexes 17 mit 33 mg (0.13 mmol) Triphenylphosphin in 1.5 ml Benzol-*d*₆. Nach 15 und 36 h wird jeweils eine Probe gezogen, durch eine G4-Fritte filtriert. In beiden Fällen liess sich der PPh_3 -substituierte Zirconoxycarbenkomplex 18 1H NMR-spektroskopisch nur in Spuren (< 2%) nachweisen.

(b) Eine Lösung von 25 mg 17 wurde mit 20 mg PPh_3 in 500 μ l Benzol-*d*₆ in einem NMR-Röhrchen gemischt und durch ^{31}P NMR Spektroskopie untersucht. Nach 1 h war nur PPh_3 nachweisbar. Nach 24 h bei Raumtemperatur traten daneben die Signale von $Fe(CO)_4PPh_3$ und $Fe(CO)_3(PPh_3)_2$ auf. Die Bildung von 18 konnte bei diesem Experiment nicht nachgewiesen werden.

(c) Eine Lösung von 90 mg 17 und 60 mg PPh_3 in 20 ml Pentan wurde für 6 h zum Sieden erhitzt. Man zieht eine Probe, entfernt das Solvens i. Vac. und löst in Benzol-*d*₆. Durch ^{31}P NMR Spektroskopie werden neben PPh_3 (65%) nur die Verbindungen $Fe(CO)_4PPh_3$ (19%) und $Fe(CO)_3(PPh_3)_2$ (16%) festgestellt.

Umsetzung von (Butadien)zirconocen mit $Fe(CO)_4PPh_3$

Man rührt eine Mischung von 1.03 g (3.7 mmol) (Butadien)ZrCp₂ und 1.64 g (3.8 mmol) $Fe(CO)_4PPh_3$ in 50 ml Toluol für 3.5 h bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird filtriert. Man zieht das Lösungsmittel i. Vac. ab. Das so erhaltene Rohprodukt wurde dreimal mit je 100 ml Heptan aufgerührt und anschliessend filtriert. Es werden so als Rückstand 1.4 g (53%) eines zitronengelben Pulvers erhalten (Fp 171°C; Zers.), das zu 80% aus dem Zirconoxycarbenkomplex

18 bestand, und als Verunreinigungen lediglich noch die Verbindungen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ zu je 10% enthielt. Die spektroskopische Charakterisierung von **18** erfolgte aus dieser Mischung. ^{31}P NMR (32 MHz, Benzol- d_6): δ 76.9. ^1H NMR (200 MHz, Benzol- d_6 , Bezeichnungswiese entsprechend Schema 1): δ 1.55, 1.50 (H(1s,a)), 5.04 (H(2)), 4.72 (H(3)), 3.25, 4.83 (H(4,4')), 5.38, 5.40 (Cp); Kopplungskonstanten (Hz), $^2J(\text{HH})$: -16.4 (H(4)/H(4')), $^3J(\text{HH})$: 8.2 (H(1s)/H(2)), 13.4 (H(1a)/H(2)), 15.4 (H(2)/H(3)), 4.8, 9.5 (H(3)/H(4), H(3)/H(4')). ^{13}C NMR (75.5 MHz, Benzol- d_6 , $J(\text{CP})$ in Hz in Klammern): δ 44.2 (C(1)), 128.2 (C(2)), 110.9 (C(3)), 67.2 (C(4)), $^3J(\text{CP})$ 9.3, 339.4 (Carben-C, $^2J(\text{CP})$ 15.9), 220.2 (CO, $^2J(\text{CP})$ 23.6), 138.6 ($^1J(\text{CP})$ 39.6), 133.9 ($^2J(\text{CP})$ 11.2), 128.3 ($^3J(\text{CP})$ 9.2) und 129.5 ($^4J(\text{CP})$ 1.7, PPh_3), 108.9, 109.1 (Cp). IR siehe Tab. 1.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Fritz Thyssen Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R.L. dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Stipendium. Priv.-Doz. Dr. R. Benn, Dr. R. Mynott, Dr. K. Seevogel und ihren Mitarbeitern danken wir für NMR und IR Spektren.

Literatur

- 1 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 2 Beispiele: C.P. Carey, S.W. Polichnowski, A.J. Shusterman und C.R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7282; H.C. Foley, L.M. Strubinger, T.S. Targos und G.L. Geoffroy, *ibid.*, 105 (1983) 3064; T.J. Katz, T.H. Ho, N.-Y. Shih, Y.-C. Ying und V.I.W. Stuart, *ibid.*, 106 (1984) 2659; M.P. Doyle, J.H. Griffin und J. da Conceicao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 328.
- 3 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645; *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 4 W. Petz, *J. Organomet. Chem.*, 72 (1974) 369; P.T. Wolczanski, R.S. Threlkel und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 218; R.S. Threlkel und J.E. Bercaw, *ibid.*, 103 (1981) 2650; P.T. Barger und J.E. Bercaw, *Organometallics*, 3 (1984) 278; P.T. Barger, B.D. Santarsiero, J. Armantrout und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5178.
- 5 A.W. Parkins, E.O. Fischer, G. Huttner und D. Regler, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 635; W. Wong, K.W. Chiu, G. Wilkinson, A.M.R. Galas, M. Thornton-Pett und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, (1983) 1557; C.M. Jensen, C.B. Knobler und H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1984) 5926.
- 6 (a) G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R.-D. Reinhardt und J.L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 7649; (b) G. Erker, U. Dorf, R. Mynott, Y.-H. Tsay und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 572; (c) U. Dorf, Dissertation, Univ. Bochum, 1985.
- 7 Vergl.: G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 915; G. Erker, K. Engel, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 506; G. Erker und U. Dorf, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 800.
- 8 G. Erker, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 189; G. Erker und K. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3659; K. Kropp und G. Erker, *Organometallics*, 1 (1982) 1246; E.G. Berkovich, V.E. Shur, M.E. Vol'pin, B. Lorenz, S. Rummel und W. Wahren, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 70 und dort zitierte Literatur.
- 9 G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich und C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6344; G. Erker, J. Wicher, K. Engel, A.-P. Chiang und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3300, 3311; U. Dorf, K. Engel und G. Erker, *Organometallics*, 2 (1983) 462; H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mahima, K. Nagasuna, K. Lee und A. Nakamura, *Organometallics*, 1 (1982) 388; G. Erker, C. Krüger und G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 1 und dort zitierte Literatur.
- 10 E.G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle und G. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) 183.

- 11 G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn und A. Ruffínska, *Organometallics*, 5 (1986) 402.
- 12 B.E. Mann und B.F. Taylor, ¹³C NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press, London, 1981.
- 13 B.E. Mann, *Adv. Organomet. Chem.*, 12 (1974) 135 und dort zitierte Literatur.
- 14 D.J. Darensbourg und M.Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1691; vergl. auch: A.F. Clifford und A.K. Mukherjee, *ibid.*, 2 (1963) 151; D.J. Patmore und W.A.G. Graham, *ibid.*, 6 (1967) 981.
- 15 E.O. Fischer, H.-J. Beek, C.G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 162; E.O. Fischer, F.R. Kreissl, E. Winkler und C.G. Kreiter, *ibid.*, 105 (1972) 588.
- 16 F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1262; H. Fischer, E.O. Fischer und C.G. Kreiter, *ibid.*, 107 (1974) 2459; H. Fischer, E.O. Fischer und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 64 (1974) C41; E.O. Fischer und H. Fischer, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 657; siehe auch: E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 651 und dort zitierte Literatur.
- 17 Vergl.: H. Werner und H. Rascher, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 181.
- 18 M.J.S. Dewar und G.P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 783; D. Cremer und E. Kraka, *ibid.*, 107 (1985) 3800.
- 19 Gleiches gilt für die analoge Zr, W-Verbindung: G. Erker, U. Dorf und J.L. Petersen, unveröffentlicht.
- 20 H.L. Conder und M.Y. Darensbourg, *J. Organomet. Chem.*, 67 (1974) 93.