

## DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON BIS( $\eta^5$ -CYCLOPENTADIENYL)TITAN- UND -ZIRCONIUM-ANTHRACEN

JOACHIM SCHOLZ und KARL-HEINZ THIELE\*

*Technische Hochschule "Carl Schorlemmer", Sektion Chemie, DDR-4200 Merseburg,  
 Otto-Nuschke-Str. (D.D.R.)*

(Eingegangen den 9. Mai 1986)

### Summary

Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titanium- and -zirconium anthracene have been prepared by reaction of the corresponding metallocene dichlorides with magnesium anthracene or by reduction of the metallocene dichlorides with magnesium in the presence of anthracene. The new compounds are stable at room temperature and were characterized in detail. The  $^{13}\text{C}$  NMR spectra are discussed.

### Zusammenfassung

Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan- und -zirconium-anthracen wurden aus den betreffenden Metallocendichloriden durch Reaktion mit Magnesium-anthracen oder durch Reduktion mittels Magnesium in Gegenwart von Anthracen erhalten. Die bei Raumtemperatur stabilen, neuen Verbindungen wurden eingehend charakterisiert. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden diskutiert.

---

In den vergangenen Jahren wurde auf unterschiedliche Weise versucht, monomeres "Titanocen",  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ , bzw. "Zirconocen",  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}$ , in reiner Form darzustellen [1]. Erfolgversprechend erschienen in diesem Zusammenhang Reaktionen der entsprechenden Metallocendihalogenide mit geeigneten Reduktionsmitteln. Die auf diesem Weg synthetisierten und vollständig charakterisierten Verbindungen weisen jedoch kompliziertere Strukturen auf. Berichtet wird über einen fulvalenverbrückten Hydridkomplex  $\mu\text{-}(\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{-}\mu\text{(H)}_2\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]_2$  [2] und eine Verbindung des Typs  $\mu\text{-}(\eta^1\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ti}_2$  [3]. Im Fall der Reduktion von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$  mit Kaliumnaphthalid beobachteten Pez und Mitarbeiter darüberhinaus die Bildung des dunkelgrünen Hydridkomplexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(2\text{-}\eta^1\text{:}1\text{-}2\text{-}\eta^2\text{-C}_{10}\text{H}_7)(\text{H})\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ , in dem eine Naphthylgruppe als Brückenligand fungiert [4]. Führt man die Reduktion der Metallocendichloride dagegen in Gegenwart von  $\pi$ -Akzeptorliganden durch, dann lassen sich die " $\eta^5$ -

$C_5H_5)_2M^{II}$ -Intermediate" in Form stabiler monomerer Komplexe abfangen. Beispiele dafür sind das  $(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(CO)_2$  [5] und das  $(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(PMe_3)_2$  bzw.  $(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(PMe_3)_2$  [6].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion von Zirconocendichlorid mit dem kürzlich von mehreren Autoren beschriebenen "Anthracenmagnesium" [7,8] in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel untersucht. Aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch konnte das Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)zirconium-anthracen,  $(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(C_{14}H_{10})$  (I) in Form rotvioletter Kristalle isoliert werden, die sich erst oberhalb einer Temperatur von  $80^\circ C$  zersetzen. Auf analoge Weise gelang die Darstellung des dunkelgrünen Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titanium-anthracens  $(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(C_{14}H_{10})$  (II). Dieses zerfällt langsam bereits bei einer Temperatur von  $50^\circ C$  unter Abspaltung von Anthracen. Es ist bemerkenswert, dass sich beide Verbindungen mit befriedigenden Ausbeuten auch dann herstellen lassen, wenn die Metallocendichloride in Gegenwart von Anthracen mit Magnesium in Diethylether oder Tetrahydrofuran als Reaktionsmedium reduziert werden.

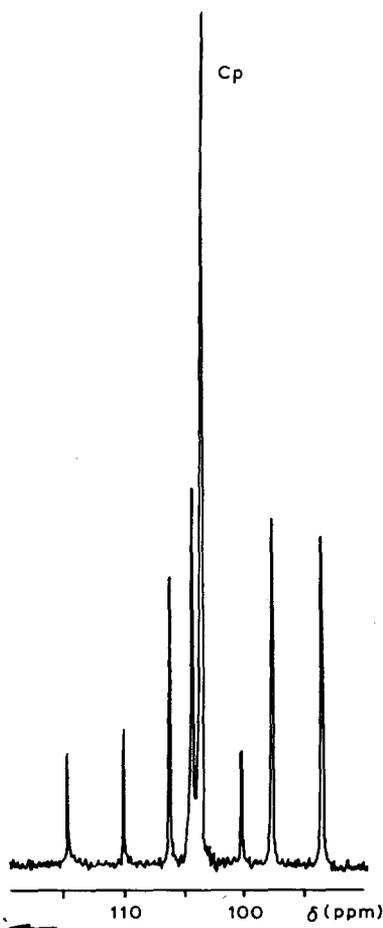
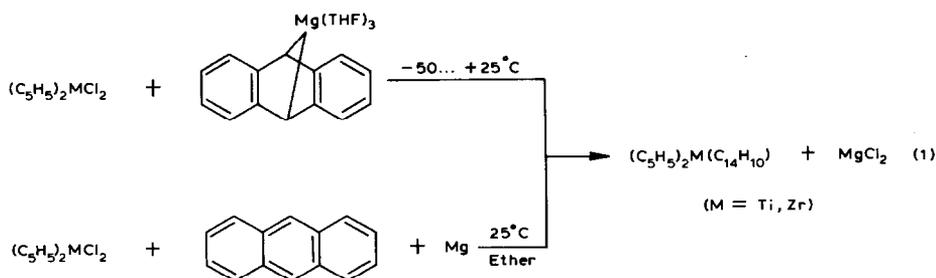


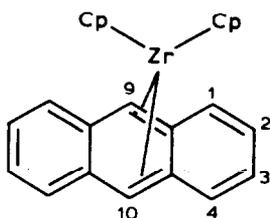
Fig. 1.  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von  $(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(C_{14}H_{10})$  ( $C_6D_6$ ;  $25^\circ C$ ; 22.635 MHz).



I und II sind feuchtigkeitsempfindlich und werden durch Sauerstoff unter Freisetzung von Anthracen oxydiert. Sie sind in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ethern gut, in Hexan usw. dagegen schlecht löslich.

Nähere Informationen über die Bindungsverhältnisse in den Anthracenkomplexen erbrachten deren  $^{13}C$ -NMR-Spektren. Das Spektrum der Zirconiumverbindung zeigt Fig. 1.

In den  $^{13}C$ -NMR-Spektren von Zirconocen-Komplexen des Typs  $(C_5H_5)_2ZrR_2$  mit  $\sigma$ -gebundenen Alkylresten R, z.B. in IV und V (s. Tab. 1) werden die Signale für die Zr-C( $\sigma$ )-Atome zwischen 35 und 60 ppm beobachtet. In diesem Bereich treten keine Signale von II auf. Man findet jedoch für das Anthracensystem 7 Signale im Bereich von 93–115 ppm, was für eine Äquivalenz der Atome C(1) und C(4), C(2) und C(3) usw. spricht. Die  $^{13}C$ -NMR-Spektren kürzlich untersuchter Magnesium- und Aluminium-Anthracen-Verbindungen zeigen dagegen nur 4 Signale, von denen jeweils eines bei hoher Feldstärke (Mg: 57.7 ppm [7]; Al: 48.7 ppm [11]) auf  $\sigma$ -Bindungen zwischen dem Metallatom und den C-Atomen C(9) and C(10) schliessen lässt [12]. Die Art der Bindung des Anthracens an die Zirconocenmatrix unterscheidet sich damit prinzipiell von derjenigen in den erwähnten Hauptgruppenmetallverbindungen. Zutreffender wäre eine Konstitution gemäss nachstehender Formel, in der das Anthracen als Dienmolekül mit dem Übergangsmetallatom verbunden ist.



In Übereinstimmung mit der erörterten Vorstellung sind die chemischen Verschiebungen des  $C_5H_5$ -Signals von I bei 104 ppm und von vergleichbaren Butadien-Komplexen (z.B. III in Tab. 1) nahezu identisch. Dieser Sachverhalt deutet damit formal auf das Vorliegen einer  $(C_5H_5)_2Zr^{II}$ -Verbindung hin. Die entsprechenden Signale von  $(C_5H_5)_2Zr^{IV}$ -Komplexen werden demgegenüber bei 110–116 ppm gefunden.

Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum des Titanocen-anthracens unterscheidet sich kaum von demjenigen des Zirconocen-Komplexes, so dass ein analoger Aufbau angenommen werden muss. Eine nähere Aufklärung der Konstitution wird durch Röntgenkristallstrukturanalysen erfolgen. Über diese und über Reaktionen von I und II mit

TABELLE 1

<sup>13</sup>C-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON METALLOCCEN-ANTHRACEN-KOMPLEXEN UND AUSGEWÄHLTEN VERGLEICHVERBINDUNGEN <sup>a</sup>

Verbindung	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	Zr-C(σ)	weitere Signale	Lit.
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Zr(C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ) (I)	103.6		114.2 109.8 105.9 104.6 100.0 97.7 93.3	
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Zr(C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ) (I) <sup>b</sup>	104.0		114.7 110.1 106.3 104.7 100.7 98.2 94.2	
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ti(C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ) (II)	105.5		119.7 117.3 111.2 107.3 105.2 104.1 97.7	
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Zr( <i>s-cis</i> -η <sup>4</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> ) (III)	102.0		112.0 49.6	9
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Zr(CH <sub>2</sub> SnMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (IV)	110.1	38.3	-6.1	10
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Zr(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (V)	112.1	60.6	152.1 128.3 125.8 121.1	13

<sup>a</sup> Chem. Verschiebungen in ppm, bezogen auf TMS; Lösungsmittel: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; T 25°C. <sup>b</sup> THF-d<sub>8</sub>.

Kohlenmonoxid, Phosphinen, Acetylenen usw. wird demnächst ausführlicher berichtet.

### Experimenteller Teil

Infolge der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der untersuchten Verbindungen wurden alle Operationen unter anaeroben Bedingungen mit Argon als Schutzgas ausgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Reinigungsprozessen einer "Ketylierung" unterworfen.

Die Aufnahme der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erfolgte mit einem Gerät des Typs HX-90 R der Firma Bruker.

#### Darstellung von (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>)

Zu einer Suspension von 2.04 g (10 mmol) "Anthracenmagnesium", hergestellt gemäss [7], in 100 ml Tetrahydrofuran werden bei einer Temperatur von -50°C 2.49 g (10.0 mmol) Titanocendichlorid portionsweise zugesetzt. Die grüne Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur weitere 24 h lang gerührt und anschliessend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Rückstand wird in 50 ml Toluol aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit 50 ml n-Pentan versetzt. Bei einer Temperatur von -78°C scheidet sich die gesuchte Verbindung in Form schwarz-grüner Kristalle aus. (Gef.: C, 81.11; H, 5.70; Ti, 13.34. C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>Ti ber.: C, 80.90; H, 5.66; Ti, 13.44%).

#### Darstellung von (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zr(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>)

Die Darstellung erfolgte entsprechend der Verfahrensweise bei der Titanverbindung durch Umsetzung von 2.04 (10 mmol) "Anthracenmagnesium" mit 2.92 g (10 mmol) Zirconocendichlorid in 100 ml Tetrahydrofuran. Nach Abtrennen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit siedendem n-Pentan extrahiert. Aus dem Extrakt fällt die Zirconiumverbindung in rotvioletten Kristalle aus. (Gef.: C, 72.35; H, 5.12; Zr, 22.78. C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>Zr ber.: C, 72.13; H, 5.04; Zr, 22.83%).

### Literatur

- 1 G.P. Pez und J.N. Amor, Adv. Organomet. Chem., 19 (1981) 1.
- 2 A. Davidson und S.S. Wreford, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 3017.

- 3 G.P. Pez, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 8072.
- 4 G.P. Pez, Ch. F. Putnik, St. L. Suib und G.D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6933.
- 5 J.L. Thomas und K.T. Brown, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) 297.
- 6 L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt und B. Wolf, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 425.
- 7 B. Bogdanović, S.-T. Liao, R. Mynott, K. Schlichte und U. Westeppe, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1378.
- 8 P.K. Freeman und L.L. Hutchinson, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 879.
- 9 C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf und K. Engel, *Organometallics*, 4 (1985) 215.
- 10 J. Jeffery, M.F. Lappert, N. Tuget Luong-Thi, M. Webb, J.L. Atwood und W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1593.
- 11 H. Lehmkuhl, K. Mehler, A. Shakoor, C. Krüger, Y.-H. Tsay, R. Benn, A. Ruffínska und G. Schroth, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4248.
- 12 H. Lehmkuhl, A. Shakoor, K. Mehler, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1504.
- 13 J. Scholz, M. Schlegel und K.-H. Thiele, in Vorbereitung.