

Preliminary communication

**METALLOCEN-CHALCOGEN-VERBINDUNGEN: EINE EINFACHE
 SYNTHESE VON $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{ZrTe}]_2$ KOMPLEXEN MIT EINEM
 PLANAREN METALLACYCLISCHEN VIERRINGGERÜST**

GERHARD ERKER* **, THOMAS MÜHLENBERND, RAINER NOLTE,

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

JEFFREY L. PETERSEN,

Department of Chemistry, West Virginia University, Morgantown, WV 26505 (U.S.A.)

GERARD TAINTURIER und BERNARD GAUTHERON

Université de Dijon, Laboratoire de Chimie des Organometalliques, 6, Boulevard Gabriel, 21100 Dijon (Frankreich)

(Eingegangen den 9. Juli 1986)

Summary

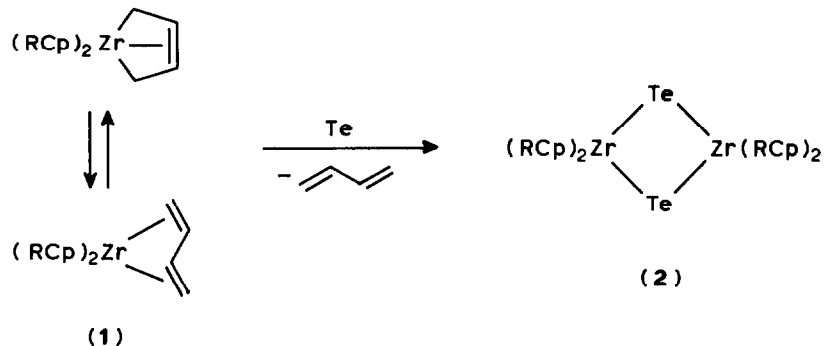
Reaction of the $(\eta^4\text{-butadiene})\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2$ complexes, **1a** (R = t-butyl) or **1b** (R = 1,1-dimethylpentyl), with elemental tellurium at 70°C in toluene for 30 h leads to liberation of the butadiene ligand and formation of the compounds $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{ZrTe}]_2$ (**2a,b**). **2a** crystallizes in the space group $P2_1/c$ with cell parameters a 9.517(4), b 12.273(5), c 15.664(7) Å, β 96.72(3)°. In the crystal state **2a** exhibits a square planar Zr_2Te_2 framework ($d(\text{Zr}-\text{Te})$ 2.855(1) Å; $\text{Te}-\text{Zr}-\text{Te}^*$ 89.14(1), $\text{Zr}-\text{Te}-\text{Zr}^*$ 90.86(1)°).

Gewinkelte Metallocenverbindungen von Übergangsmetallen der linken Seite des Periodensystems bilden eine Vielzahl strukturell und chemisch interessanter Komplexe mit den Chalcogenelementen. Dabei sind Verbindungen des Tellurs allerdings ausgesprochen selten [1].

Wir haben festgestellt, dass metallacyclische $\text{Cp}_2\text{Zr}/\text{Tellur}$ -Verbindungen prinzipiell durch die Reaktion des gewinkelten Metallocens mit dem elementaren Chalcogen herstellbar sind. Das monomere Zirconocen ist in freier Form nicht beständig. In diesem Falle haben sich die $(\eta^4\text{-Butadien})\text{zirconocen}$ -Komplexe **1a,b** als ideale Vorläufer für die thermisch induzierte in situ Generierung der Metallocene $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Zr}$ (R = t-Bu (**a**); 1,1-Dimethylpentyl- (**b**)) erwiesen [2]. Lösungen der

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

(*s-cis*-/*s-trans*-Butadien)metallocen Gleichgewichtsmischungen (**1a**: 95/5; **1b**: > 99/1) reagieren mit fein suspendiertem elementarem Tellur bei 70°C in Toluol langsam (30 h) unter Abspaltung des Butadienliganden und Bildung der Metallocen-Tellur Addukte $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{ZrTe}]_2$ (**2a,b**) [3]. Die thermisch ausserordentlich stabilen cyclodimeren Verbindungen (**2a** schmilzt unzersetzt bei 328°C) werden in Form äusserst hydrolyseempfindlicher dunkelblau-violetter Kristalle isoliert.



R = $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (a) ; $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (n-C₄H₉) (b) .

Die Molekülstruktur dieses Substanztyps konnten wir durch die Röntgenstrukturanalyse der Bis(*t*-butylcyclopentadienyl)ZrTe-Verbindung **2a** genau bestimmen (Fig. 1) [4]. Herausragendes Merkmal dieses Komplexes ist die Anwesenheit eines planaren, nahezu quadratischen zentralen Zr₂Te₂-Gerüsts [5]. Nach den Atomabständen ist weder die Zr ··· Zr noch die Te ··· Te Wechselwirkung signifikant [6]. Wie für $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{MX}_2$ Komplexe mit sperrigen Cp-Substituenten üblich

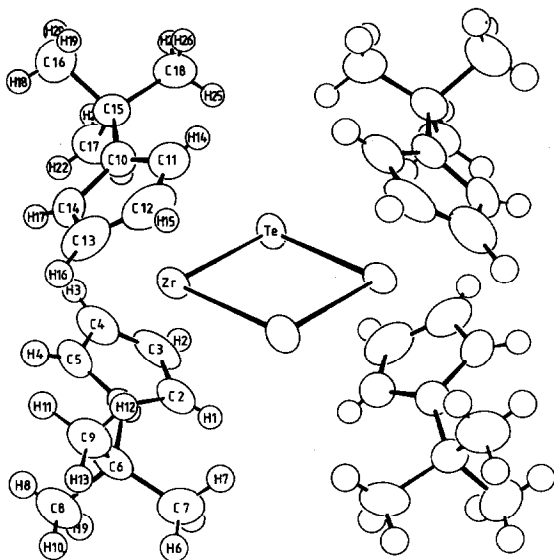
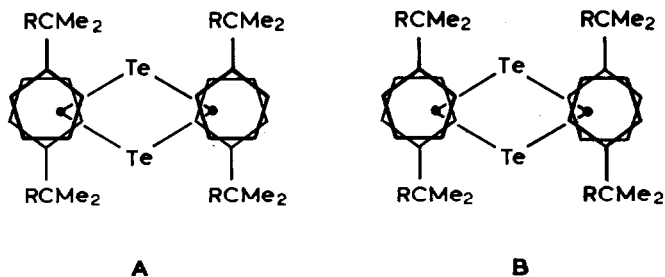


Fig. 1. Struktur von $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CMe}_3)_2\text{ZrTe}]_2$ (**2a**) im Kristall.

[2c,7], ist auch für **2a** im Kristall die transoide Anordnung der $-CMe_2R$ Substituenten in den lateralen Sektoren der gewinkelten Metalloceneinheiten bevorzugt. Die Kombination von zwei solchen chiralen Cp-substituierten Metallocen-Rotameren im Cyclodimeren **2** kann prinzipiell zu den Diastereomeren **A** (*meso*-) und **B** (*racem*-Form) führen. Für **2a** finden wir von diesen Möglichkeiten im Kristall ausschliesslich die achirale Form.



Unser Beispiel zeigt, dass metallacyclische Vierringverbindungen des Typs $[(CpR)_2MTe]_2$ aus elementarem Tellur auf einfache Weise zugänglich sind. Da diese Komplexe thermisch ausserordentlich beständig, chemisch aber sehr reaktiv sind, bieten sie sich als Ausgangsmaterialien zur Entwicklung bisher vernachlässigter Gebiete der Übergangsmetall-Chalcogen Chemie an.

Arbeitsvorschrift. 0.48 g (3.76 mmol) Tellurpulver (Aldrich) werden für 24 h bei Raumtemperatur in 40 ml Toluol (über Benzophenonkalium getrocknet) mit einem Magnetrührer gerührt. Zu der erhaltenen schwarzen Suspension gibt man unter Argon 1.19 g (3.07 mmol) der (*s-cis*-/*s-trans*-Butadien)bis(η -*t*-butylcyclopentadienyl)zirconium Gleichgewichtsmischung und erhitzt für 30 h unter Rühren auf 70°C. Nach Filtration bei Raumtemp. kristallisiert **2a** bei $-40^\circ C$ (Ausbeute: 0.71 g, 50%).

Dank. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. G.T. dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Stipendium.

Literatur

- Übersicht: M. Draganjac und T.B. Rauchfuss, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 745, siehe auch: J. Tirouflet, J. Besancon, B. Gautheron, F. Gomez und D. Fraisse, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) 143; R.C. Haushalter, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 414; H. Fischer und U. Gerbing, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) C7, loc. cit.
- (a) V. Skibbe und G. Erker, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 15; (b) G. Erker, C. Krüger und G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 1; (c) G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Rufinska, Y.-H. Tsay und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 336; (d) G. Erker, T. Mühlenbernd, G. Tainturier und B. Gautheron, *Organometallics*, 5 (1986) 1023.
- 2a:** 1H NMR (Toluol- d_8): δ 6.79 (t, 8H, Cp-H), 6.64 (t, 8H, Cp-H), 1.15 (s, 36H, CH_3); ^{13}C NMR (Toluol- d_8): δ 141.0 (s, quart. C-Cp), 114.0 (d, $^1J(CH)$ 175 Hz, Cp-CH), 111.6 (d, $^1J(CH)$ 171 Hz, Cp-CH), 33.0 (s, CMe_3), 32.2 (q, $^1J(CH)$ 126 Hz, $C(CH_3)_3$); Anal. Gef.: C, 47.34; H, 5.89. $C_{36}H_{52}Te_2Zr_2$ ber.: C, 46.87; H, 5.68%. MS (70 eV): $m/z = 924$ (100%), M^+ , 462 $[(RCp)_2ZrTe^+]$, 332 $[(RCp)_2Zr^+]$.
2b: 54% Ausbeute, krist. aus Toluol, Fp. 203°C; Anal. Gef.: C, 52.94; H, 7.06. $C_{48}H_{76}Te_2Zr_2$ ber.: C, 52.85; H, 7.02%. 1H NMR (Toluol- d_8): δ 6.84 (t, 8H, Cp-H), 6.66 (t, 8H, Cp-H), 1.40 (m, 8H, CH_2), 1.25 (m, 8H, CH_2), 1.15 (s + m, 32H, 8 CH_3 + 4 CH_2), 0.92 (t, 12H, CH_3); ^{13}C NMR (Toluol- d_8): δ

- 140.4 (quart. C-Cp), 114.0 (Cp-CH), 112.1 (Cp-CH), 47.5 (CH₂), 36.0 (C-Me₂R), 28.2 (C(CH₃)₂R), 27.2 (CH₂), 23.8 (CH₂), 14.4 (CH₃).
- 4 Zelldaten: a 9.517(4), b 12.273(5), c 15.664(7) Å, β 96.72(3)°, V 1817(1) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ 1.686 g cm⁻³, μ 22.16 cm⁻¹, $Z = 2$, $P2_1/c$, 3357 Reflexe, 2881 unabhängige Reflexe mit $F_0^2 > \sigma(F_0)$; 285 verfeinerte Parameter, $R = 0.0328$, $R_w = 0.0620$. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Zr-Te 2.859(1), Zr-Te* 2.850(1), Zr-C(1) 2.631(4), Zr-C(10) 2.628(4), Zr-C(2) 2.566(5), Zr-C(11) 2.556(5), Zr-C(3) 2.500(6), Zr-C(12) 2.515(5), Zr-C(4) 2.467(6), Zr-C(13) 2.469(5), Zr-C(5) 2.537(5), Zr-C(14) 2.521(5), Zr...Zr* 4.067(1), Te...Te* 4.006(1); Te-Zr-Te* 89.14(1), Zr-Te-Zr* 90.86(1). Die quarternären C-Atome C(6) und C(15) der *t*-Butylgruppen befinden sich 0.261(5) bzw. 0.282(5) Å aus der Ebene der zugehörigen Cp-Ringe auf der dem Zr abgewandten Seite. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51902, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 5 Siehe dagegen z.B.: Jaitner, W. Wohlgenannt, A. Gieren, H. Betz und T. Hübner, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) 281; L.Y. Goh, C. Wei und E. Sinn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 462.
- 6 Vergl.: $d(\text{Te-Te})$ 2.835 Å (direkt), 3.495 Å (zwischen Te-Ketten) in *Te Metall*: P. Cherin und P. Unger, *Acta Crystallogr.*, 23 (1967) 670; R.C. Burns, R.J. Gillespie, W.C. Luk und D.R. Slim, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3086; 3.148(1) Å in $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{Fe}(\mu_3\text{-Te})_2(\text{CO})_7$, 4.513 Å in $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-Te})_2(\text{CO})_7$; L.E. Bogan, Jr., T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3843; 2.802(1) Å in $[(\text{triphos Ni})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-Te}_2)]$: M. Di Vaira, M. Peruzzini und P. Stoppioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 374.
- 7 K.-P. Stahl, G. Boche und W. Massa, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 113; R.A. Howie, G.P. McQuillan und D.W. Thompson, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 149.