

Preliminary communication

## Die Bildung von $\beta$ -C–H agostischen Alkenylzirconocen-Komplexen bei der anormalen Hydrozirconierung von Alkinen

Gerhard Erker\*, Roland Zwettler,

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

Carl Krüger, Rüter Schlund,

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

Isabella Hyla-Kryspin und Rolf Gleiter

*Institut für Organische Chemie der Universität, Im Neuenheimer Feld, D-6900 Heidelberg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 16. Februar 1988)

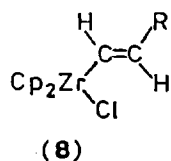
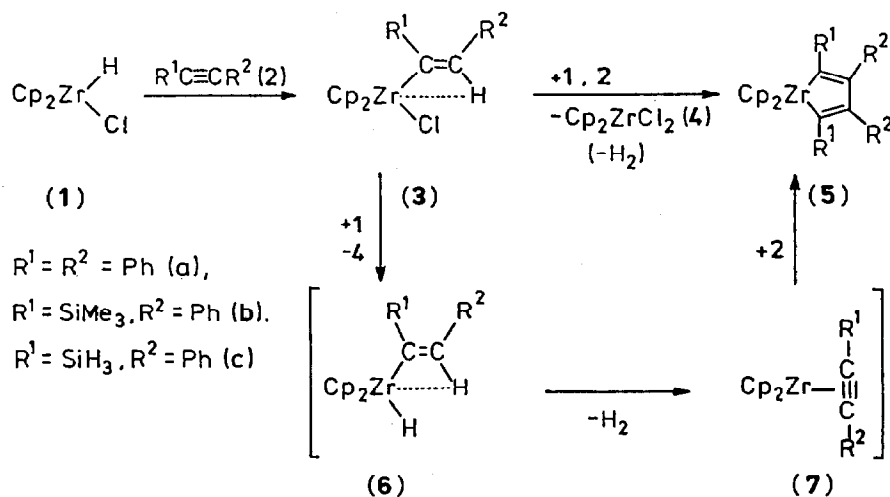
### Abstract

Some alkynes  $R^1C\equiv CR^2$  bearing bulky substituents undergo "abnormal" hydrozirconation reactions when treated with the reagent  $[Cp_2Zr(H)Cl]_x$  (**1**). The products obtained do not contain newly formed C–H bonds. Dicyclopentadienylzirconacyclopentadiene systems (**5**) are formed instead. Extended Hückel calculations as well as the isolation of the product  $Cp_2ZrCl[C(SiMe_3)=CPhH]$  (**3b**) in addition to  $Cp_2ZrCl_2$  and  $Cp_2Zr[C(SiMe_3)=CPhCPh=C(SiMe_3)]$  (**5b**) from  $Me_3SiC\equiv CPh$  and **1** indicate that  $\beta$ -C–H agostic alkenylmetallocene complexes may serve as important intermediates for this variant of hydrozirconation. The molecular structure of **3b** was determined by an X-ray diffraction study. Complex **3b** crystallizes in space group  $P2_1/n$  with cell constants  $a$  9.641(2),  $b$  18.066(3),  $c$  11.762(1) Å,  $\beta$  = 92.122(7)°,  $Z$  = 4. The Zr–C(1)–C(2) angle is 89.9° and the Zr–H(2) distance is 2.29(2) Å.

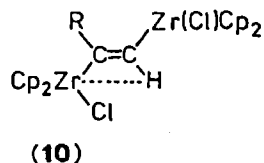
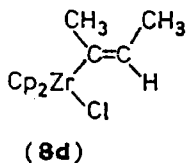
Die Hydrozirconierung von Alkenen und Alkinen ist als eine präparativ nützliche Reaktion beschrieben worden [1]. Mit bestimmten Alkinen wird ein anormaler Reaktionsverlauf beobachtet, bei dem die gebildeten Produkte keine neue C–H Bindung enthalten [2]. So liefert das oligomere (Hydrido)zirconocenchlorid (**1**) mit Diphenylacetylen (**2a**) bei Raumtemperatur [3] als Hauptprodukte ein 1/1 Gemisch von Zirconocendichlorid (**4**) und 1,1-Bis(cyclopentadienyl)zircona-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadien (**5a**) [4a] statt des erwarteten (1,2-Diphenylethenyl)zirconocenchlorids. Mit Acetylen, Phenylacetylen, 2-Butin oder Trimethylsilylacetylen liefert **1** die normalen Additionsprodukte **8a–8d**, während mit den Acetylenen

$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{C}\equiv\text{CR}$  (**9**) (a:  $\text{R} = \text{CH}_3$ ; b:  $\text{R} = \text{Ph}$ ) die Verbindungen **10a** und **10b** mit  $\beta\text{-C-H-Zr}$  agostischer Wechselwirkung resultieren [5]. Die Bildung von **3b** neben dem Metallacyclus **5b** und Zirconocendichlorid bei der Reaktion von (Phenyl)trimethylsilylacetylen (**2b**) mit  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]_x$  lässt uns jetzt vermuten, dass die "agostischen" Alkenylmetalocenkomplexe wichtige Zwischenstufen der anormalen Hydrozirconierung sind.

Das Reagenz  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]_x$  reagiert mit  $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$  in Toluol zu einem Gemisch von  $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{CHPh}]\text{Cl}$  (**3b**),  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (**4**) und  $\text{Cp}_2\text{Zr}[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}_2\text{Ph}]_2$  (**5b**) [4b]. Die Verbindungen **4** und **5b** werden stets in äquimolaren Mengen erhalten. Das Produktverhältnis **3b/5b** variiert mit den Reaktionsbedingungen. Höhere  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ -Konzentrationen und höhere Reaktionstemperatur begünstigen die Bildung von **5b** gegenüber **3b**. In einem typischen Experiment werden ausgehend von 2.3 g (8.9 mmol) **1** und 1.7 g (9.8 mmol) **2b** bei  $20^\circ\text{C}$  in 25 ml Toluol nach 17 Std. **3b**, **4** und **5b** im Molverhältnis 66/16/18 gebildet. Die Produkte werden durch Extraktion mit Pentan und fraktionierte Kristallisation aus Toluol getrennt (33% **3b** isoliert). Zusammensetzung und Substitutionsmuster von **5b** ( $\text{SiMe}_3$  nur an den C-Atomen  $\alpha$ -ständig zum Metall) ergeben sich aus einer Röntgenstrukturanalyse [6]. Die agostische  $\beta\text{-C-H-Metall}$  Wechselwirkung von **3b** folgt aus den NMR-Spektren [7,8] sowie dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse (Fig. 1) [9].



$\text{R} = -\text{H}$  (a),  $-\text{Ph}$  (b),  $-\text{SiMe}_3$  (c),



$\text{R} = -\text{CH}_3$  (a),  $-\text{Ph}$  (b),  $-\text{H}$  (c).

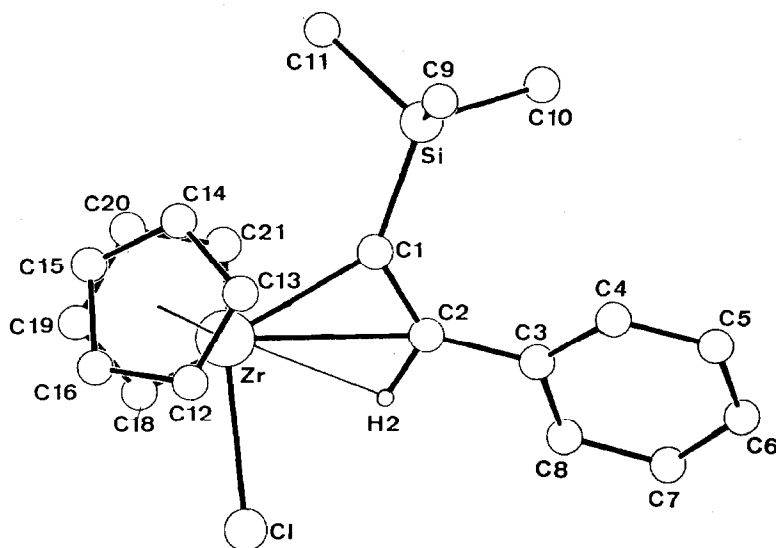


Fig. 1. Röntgenstrukturanalyse von **3b**. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel ( $^{\circ}$ ): Zr–Cl 2.550(1); Zr–C(1) 2.258(2); Zr–C(2) 2.623(2); Zr–H(2) 2.29(2); C(1)–C(2) 1.339(3); C(2)–H(2) 1.05(3); C(2)–C(3) 1.485(3); C(1)–Si 1.867(2); Zr,C(1),C(2) 89.9(2) ( $=\psi_1$ ); C(1),C(2),H(2) 119(1) [ $=\psi_2$ ]; C(1),C(2),C(3) 135.0(2); Si,C(1),C(2) 130.9(2); C(1),Zr,Cl 114.9(1).

Extended Hückel Rechnungen geben die unterschiedlichen Strukturen der  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ /Alkinaddukte in Abhängigkeit der verwendeten Substituenten korrekt wieder [10]. Für die Verbindungen **8a–8c** werden als Minima “offene” Alkenylmetallocenstrukturen gefunden (z.B. berechnete Winkel  $\psi_1$  [Zr,C(1),C(2)]  $120^{\circ}$ ,  $\psi_2$  [C(1),C(2),H]  $120^{\circ}$ , für **8a**), dagegen werden für **10a** ( $\psi_1$   $94^{\circ}$ ,  $\psi_2$   $120^{\circ}$ ), **10c** ( $\psi_1$   $104^{\circ}$ ,  $\psi_2$   $120^{\circ}$ ) und **3c** ( $\psi_1$   $83^{\circ}$ ,  $\psi_2$   $110^{\circ}$ ) begünstigte Strukturen mit agostischer  $\beta$  C–H–Zr Wechselwirkung errechnet. Als Hauptursache ist für diesen deutlichen Substituenteneffekt eine sterische Abstoßung der in der Hauptebene des gewinkelten Metallocens angeordneten raumerfüllenden Gruppen anzunehmen. Nach der EHMO-Rechnung ist auch für das experimentell bisher nicht beobachtete  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ /Tolan-Addukt eine analoge  $\beta$ -agostische Struktur **3a** mit  $\psi_1(\text{calc})$   $88^{\circ}$ ,  $\psi_2(\text{calc})$   $110^{\circ}$  wahrscheinlich.

Wir nehmen an, dass hier wie bei **3b** H/Cl-Ligandaustausch mit dem Hydrozirconierungsreagenz zu **4** und dem Hydridkomplex **6a,6b** führt. Anders als bei den nicht-agostischen Systemen ist hier nicht reduktive Eliminierung unter Alkenbildung [11] sondern  $\text{H}_2$ -Abspaltung begünstigt. Somit wäre die Bildung von **5** (über **6** und **7**) als Konsequenz der Reaktion einer durch agostische Wechselwirkung aktivierten C–H Bindung mit der Metallhydrid-Funktionalität aufzufassen.

**Dank.** Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung (G.E.) gefördert.

### Literatur und Bemerkungen

- 1 B. Kautzner, P.C. Wailes, H. Weigold, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1969) 1105. Zusammenfassungen: J. Schwartz, J.A. Labinger, Angew. Chem., 88 (1976) 402; E. Negishi, Pure Appl. Chem., 53

- (1981) 2333; D.J. Cardin, M.F. Lappert, C.L. Raston, *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*, Wiley, New York, 1986, loc. cit. Einige aktuelle allgemeine Anwendungsbeispiele: T. Kunieda, T. Mori, T. Higuchi, M. Hirobe, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 1977; S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 6278; D. Männig, H. Nöth, M. Schwarz, S. Weber, U. Wietelmann, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 979; N.K. Kochetkov, A.F. Sviridov, D.V. Yashunskii, M.S. Ermolenko, V.S. Borodkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1986) 441; *Chem. Abstr.*, 106 (1987) 120150c; E.N. Jacobsen, M.K. Trost, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 8092; T. Gibson, *Organometallics*, 6 (1987) 918; F.M. Hartner, Jr., S.M. Clift, J. Schwartz, T.H. Tulip, *ibid.*, 6 (1987) 1346.
- 2 Eine ähnliche Reaktion wurde z.B. bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_x$  mit Diphenylacetylen beobachtet: P.C. Wailes, H. Weigold, A.P. Bell, *J. Organomet. Chem.*, 27 (1971) 373; S.B. Jones, J.L. Petersen, *Organometallics*, 4 (1985) 966; D.G. Bickley, N. Hao, P. Bougeard, B.G. Sayer, R.C. Burns, M.J. McGlinchey, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 257.
- 3 Für die Reaktion bei 100 °C wird dagegen ein anderer Verlauf beschrieben: P. Meunier, B. Gautheron, S. Couturier, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) C1.
- 4a**5a**:  $^1\text{H}$  NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  7.10–6.65 (Ph), 6.00 (Cp);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): quart. C:  $\delta$  194.0, 147.8, 141.9, 141.1, arom. CH: 130.7, 127.4, 127.1, 126.3, 124.2, 122.7, Cp: 111.9; vergl.: H.G. Alt, M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5936; B. Demerseman, G. Bouquet, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 233; S. Thanedar, M.F. Faron, *ibid.*, 235 (1982) 65; (b) **5b**: Fp 124–126 °C (Zers.); Elementaranalyse:  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{Si}_2\text{Zr}$  ber.: C, 67.42; H, 6.71%; Gef.: C, 67.59; H, 6.83%.  $^1\text{H}$  NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  6.65–6.95 (Ph), 6.15 (Cp), –0.17 ( $\text{SiMe}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (Benzol- $d_6$ ): quart. C:  $\delta$  204.6, 150.1, 146.0 CH: 130.0, 126.8, 125.0, Cp: 111.4,  $\text{SiMe}_3$ : 2.9.
- 5 G. Erker, W. Frömberg, K. Angermund, R. Schlund, C. Krüger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 372; experimentell bestimmte Vergleichswerte für **10a**:  $\psi_1 = 90.4(2)^\circ$ ,  $\psi_2 = 115.8(4)^\circ$ .
- 6 C. Krüger, R. Zwettler, G. Erker, unveröffentlicht; über Details der Kristallstrukturanalyse von **5b** wird gesondert berichtet. (b) Die Bildung von Alkenyl-metalloccen-Komplexen mit dem sperrigen Substituenten am  $\alpha$ -ständigen C-Atom ist nicht ungewöhnlich; vergl. z.B. M. Yoshifuji, K.I. Gell, J. Schwartz, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1978) C15; J.J. Eisch, A.M. Piotrowski, S.K. Brownstein, E.J. Gabe, F.L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7219.
- 7 **3b**: Fp 136 °C (Zers.); Elementaranalyse: Gef.: C, 58.36, H 6.20.  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{ClSiZr}$  ber.: C, 58.36; H, 5.83%. NMR ( $^1\text{H}$  in Benzol- $d_6$ / $^{13}\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.80/111.6 (Cp); 0.17/1.6 ( $\text{SiMe}_3$ ); 7.47–7.40, 7.16–6.95/127.5, 128.2, 129.0, 136.0 (Ph);  $^{\alpha}\text{C}(\text{R})=^{\beta}\text{CHR}'$ : 8.59/206.8, 113.3 ( $^1\text{J}(\text{CH})$  123 Hz); vergl. **10a** (R = Me, R' =  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}$ ),  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  in Benzol- $d_6$ : 8.33/215.4, 124.1 ( $^1\text{J}(\text{CH})$  112 Hz); **10b** (R = Ph, R' =  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}$ ),  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  in Benzol- $d_6$ : 8.11/216.2, 135.9 ( $^1\text{J}(\text{CH})$  104 Hz); siehe dagegen **8b** (R = H, R' = Ph),  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  in Benzol- $d_6$ : 7.90, 6.92 ( $^3\text{J}(\text{HH})$  19.0 Hz) 178.2 ( $^1\text{J}(\text{CH})$  123 Hz), 140.9 ( $^1\text{J}(\text{CH})$  152 Hz); **8c** (R = H, R' =  $\text{SiMe}_3$ ),  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  in Benzol- $d_6$ : 8.03, 6.63 ( $^3\text{J}(\text{HH})$  22.5 Hz)/202.7 ( $^1\text{J}(\text{CH})$  128 Hz), 143.3 ( $^1\text{J}(\text{CH})$  136 Hz); **8d** (R = Me, R' = Me),  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ : 5.70/190.4, 115.2 ( $^1\text{J}(\text{CH})$  146 Hz).
- 8 Die beobachtete Tieffeldverschiebung der  $^1\text{H}-\text{C}^\beta$ -Resonanz stimmt mit der Ausbildung eines Komplexes mit Zirconium-Hydrid Charakter überein. Vergl.: J. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6733.
- 9 Kristallstrukturanalyse von **3b**:  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{ClSiZr}$ ;  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a$  9.641(2),  $b$  18.066(3),  $c$  11.762(1) Å,  $\beta$  92.122(7)°,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{ber}}$  1.40 g cm $^{-3}$ ,  $\mu$  7.17 cm $^{-1}$ . Enraf-Nonius CAD 4 Diffraktometer; 4995 gemessene Reflexe, gemittelt zu 4620, davon 3597 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ ):  $R = 0.027$ ,  $R_w = 0.031$  ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ) für 317 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD52821, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- 10 Extended Hückel Rechnung: für die Atome H, C, Si, Cl wurden Standard-Parameter benutzt. Für Zr wurde der Parametersatz von P. Hofmann, P. Stauffert und N.E. Shore, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2153 angewandt.
- 11 So wird z.B. aus  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CHPh}$  mit  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]_x$  nach Cl/H Austausch und reduktiver Eliminierung von Styrol in situ Zirconocen generiert, das vom Ausgangsmaterial sehr effektiv unter Bildung von  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH}=\text{CHPh})\text{Cp}_2\text{Zr}$  abgefangen wird: G. Erker, K. Kropp, J.L. Atwood, W.E. Hunter, *Organometallics*, 2 (1983) 1555.