

### Preliminary communication

## Neue Metallacyclen und Ethylkomplexe des Zirkoniums

Helmut G. Alt \* und Christine E. Denner

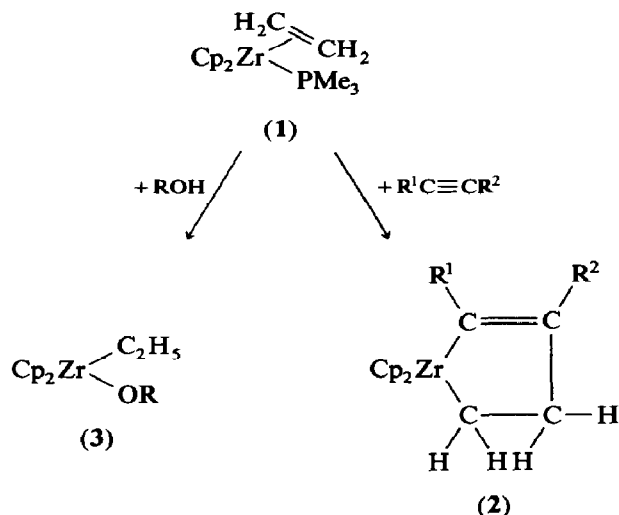
*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 10. Februar 1989)

### Abstract

The ethylene complex  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$  (1) reacts with alkynes and alcohols to give zirconacyclopentene and alkoxyethyl complexes.

Die hochreaktive Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2$  [1] reagiert mit Ethylen unter Druck zum Substitutionsprodukt  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$  (1) [2]. Wir haben nun gefunden, daß 1 bereitwillig mit Acetylenen und Alkoholen reagiert, wobei unter Eliminierung von  $\text{PMe}_3$  die Zirconacyclopentenkomplexe 2 [3\*] bzw. die Ethylkomplexe 3 [4\*] entstehen.



R = Me (a)

R = Et (b)

R = Ph (c)

$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$  (a)

$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}$  (b) + Isomeres (b')

$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$  (c)

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 1

<sup>1</sup>H-NMR-Daten <sup>a</sup> einiger ausgewählter Verbindungen

Komplex	$\delta(\text{Cp})$	weitere $\delta$ -Werte [ $J(\text{HH})$ Hz]
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\overline{\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2})$ (2a)	5.60	CH=CH 6.68(d)[12.3], 5.95(m) CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> 1.48(t)[7.3], 2.83(m)
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{OMe})$ (3a)	5.74	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 1.50(t)[7.7], 0.98(q)[7.7]; OMe 3.65
$\text{Cp}_2\text{ZrC}_4\text{H}_4$ (4)	6.10	Zr—CH= 6.42(m); =CH 6.22(m)
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\overline{\text{MeHCCH}_2\text{CH}_2\text{CHMe}})$ (6) (4 Isomere)	5.84/5.81 5.78/5.75	CH <sub>3</sub> : 1.05(d)[6.7], 1.08(d)[6.7], 0.98(d)[5.4], 0.91(d)[5.0] CH <sub>2</sub> : 0.85(m), 0.60(m) CH: 1.61(m), 1.90(m)

<sup>a</sup> In Toluol-*d*<sub>8</sub>, bei 20 °C,  $\delta$  rel. Restprotonensignal ( $\delta$  2.09 ppm); d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multipllett.

Dieser bequeme Zugang zu den Komplexen 2 und 3 wird durch die leichte Substituierbarkeit des  $\text{PMe}_3$ -Liganden von 1 ermöglicht. Somit bietet 1 ein ähnliches Synthesepotential wie der Acetylenkomplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_2)$  [5–7].

$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_2)$  ist nur schlecht zugänglich [5b] und somit als Ausgangsverbindung für die Synthese von Zirconacyclopentadienkomplexen nicht sehr attraktiv. Zur Darstellung des bislang unbekanntenen Zirconacyclopentadien-Komplexes  $\text{Cp}_2\text{ZrC}_4\text{H}_4$  (4) eignet sich die Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2$  mit  $\text{C}_2\text{H}_2$  bei Raumtemperatur, die innerhalb von zwei Tagen zu 4 führt [8\*].

Die Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2$  mit Propylen liefert den  $\pi$ -Olefin-Komplex  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)(\text{C}_3\text{H}_6)$  (5) in nur geringer Ausbeute [9\*]; das Hauptprodukt ist ein Isomerengemisch des gesättigten Metallcyclus 6 [10\*].

In den Tabellen 1 und 2 sind die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Daten der Verbindungen 2a, 3a, 4 und 6 wiedergegeben.

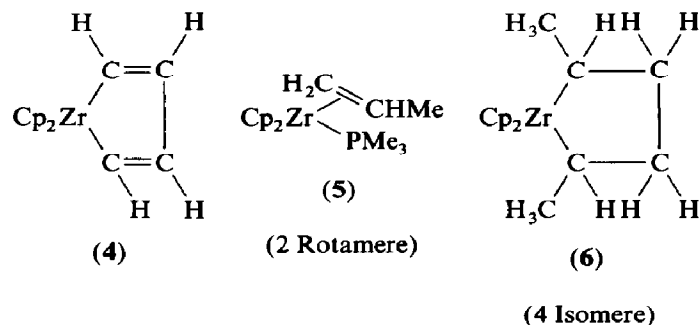


Tabelle 2

<sup>13</sup>C-NMR-Daten <sup>a</sup> einiger ausgewählter Verbindungen

Komplex	$\delta(\text{Cp})$	weitere $\delta$ -Werte
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\overline{\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2})$ (2a)	106.2	Zr—CH= 175.1; =CH 143.0 CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> 41.7, 34.4
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{OMe})$ (3a)	110.7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 33.8, 17.6; OMe 61.3
$\text{Cp}_2\text{ZrC}_4\text{H}_4$ (4)	111.3	Zr—CH= 179.0; =CH 142.6
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\overline{\text{MeHCCH}_2\text{CH}_2\text{CHMe}})$ (6) (4 Isomere)	110.9 110.7	CH <sub>3</sub> : 19.5/19.6/19.8/19.9 CH <sub>2</sub> : 47.7/47.8 CH: 37.2/37.3/43.7/43.8

<sup>a</sup> In Toluol-*d*<sub>8</sub>, bei 20 °C, rel. Lösungsmittelsignal ( $\delta$  20.4 ppm).

**Dank.** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, B. Honold und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) 37.
- 2 H.G. Alt, C.E. Denner, U. Thewalt und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C83.
- 3 Allgemeine Vorschrift: 0.12 g (0.37 mmol) **1** werden in ca. 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur mit der äquivalenten Menge des jeweiligen Acetylen umgesetzt. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der gelbe Rückstand mit Pentan extrahiert. Die klare gelb-orange Lösung wird zur Trockne gebracht. Ausbeuten: 30–40%.
- 4 Allgemeine Vorschrift: 0.1 g (0.3 mmol) **1** werden in etwa 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit der stöchiometrischen Menge des Alkohols ROH umgesetzt. Die Reaktionslösung verfärbt sich dabei von gelb nach hellgelb. Nach 5 Minuten wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Die farblose Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht, wobei **3** als farbloses Pulver zurückbleibt. Ausbeuten: 35–45%.
- 5 (a) H.G. Alt, H.E. Engelhardt, M.D. Rausch und L.B. Kool, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3717; (b) *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 61.
- 6 H.G. Alt, G.S. Herrmann und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C50.
- 7 H.G. Alt, G.S. Herrmann, M.D. Rausch und D.T. Mallin, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C53.
- 8 0.12 g (0.32 mmol)  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2$  werden in 50 ml Pentan gelöst und die Lösung mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Das verbliebene Volumen im Schlenkrohr wird evakuiert und nach dem Auftauen der Lösung mit Acetylen gefüllt. Im Verlauf des zweitägigen Rührens der Lösung bei Raumtemperatur bildet sich ein schwarzer flockiger Niederschlag von *trans*-Polyacetylen. Nach der Filtration der Suspension verbleibt ein klares, orange gefärbtes Filtrat. Beim Einengen der Lösung fällt **4** als orange gefärbter Niederschlag aus. Die Lösung wird dekantiert und das verbliebene **4** wird im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.04 g (0.16 mmol) (51%).
- 9 Der Komplex **5** kann in besseren Ausbeuten bei der Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  mit der Grignardverbindung  $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  in Gegenwart von  $\text{PMe}_3$  erhalten werden: P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufinska, B. Gabor, C. Krüger und P. Betz, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 10 In einem Druckschlenkrohr werden 0.15 g (0.40 mmol)  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2$  in ca. 50 ml Pentan gelöst. Dann werden 5 bar Propylen aufgepreßt und die Lösung wird 2 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Filtrieren der Lösung verbleibt ein rotbraunes Filtrat, aus dem im Verlauf von 3 Tagen bei  $-20^\circ\text{C}$  **6** ausfällt. Ausbeute: 0.05 g (41%). Fp.  $110^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 60.62; H, 7.34;  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Zr}$  (305.60) ber.: C, 62.88; H, 7.26%.