

Journal of Organometallic Chemistry, 368 (1989) 315–322
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09718

Darstellung von Fischer-Carben-Komplexen des Typs



aus Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdivinyl

Rüdiger Beckhaus und Karl-Heinz Thiele *

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

(Eingegangen den 28. November 1988)

Abstract

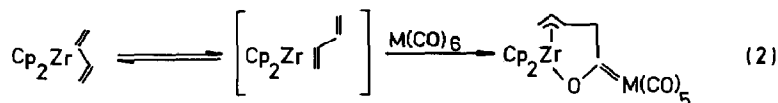
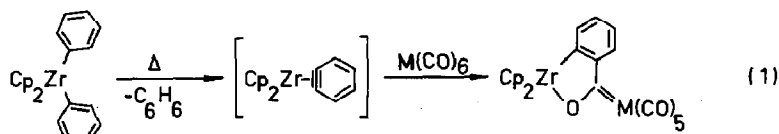
The thermal conversion of $\text{Cp}_2^* \text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ in the presence of $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) yields the metallacyclic Fischer carbene complexes $\text{Cp}_2^* \text{Zr} \overline{\text{O}} \text{CH}=\text{CHC}=\text{M}(\text{CO})_5$. The reaction is characterized by the liberation of ethylene, a concerted cycloaddition, and the participation of a metal-bonded CO group and an activated acetylene molecule. Thus, the formation of the intermediate acetylene-ethylene complex from $\text{Cp}_2^* \text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ is proved, and a further example of a one-step carbene-complex synthesis is described.

Zusammenfassung

Die thermische Umwandlung von $\text{Cp}_2^* \text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ in Gegenwart von $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) ergibt in hoher Ausbeute metallacyclische Fischer-Carben-Komplexe des Typs $\text{Cp}_2^* \text{Zr} \overline{\text{O}} \text{CH}=\text{CHC}=\text{M}(\text{CO})_5$. Die Reaktion verläuft unter Freisetzung von Ethylen, verbunden mit einer konzertierten Cycloaddition unter Beteiligung einer metallgebundenen CO-Gruppe und einem aktivierten Acetylenmolekül. Damit wird die Bildung eines intermediären Acetylen-Ethylen-Komplexes aus dem Zirconocendivinyl bestätigt, sowie ein weiteres Beispiel für eine einstufige Carbenkomplex-Synthese vorgestellt.

Einleitung

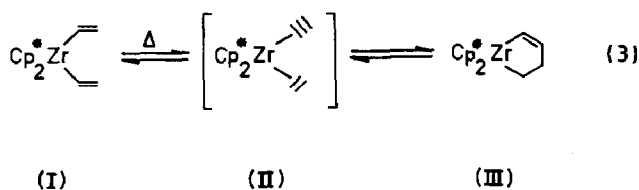
Untersuchungen über metallzentrierte Cycloadditionsreaktionen haben zur Darstellung neuartiger metallorganischer Komplextypen geführt und wesentlich



(M=Cr, Mo, W)

zum Verständnis katalytischer Umsetzungen beigetragen [1]. In diesem Zusammenhang müssen auch zahlreiche Reaktionen an der Cp_2Zr -Matrix, beispielsweise zum Nachweis reaktiver Zwischenprodukte wie Arinen [2] oder η^2 -gebundenen Dienmolekülen [3], gesehen werden. Zugleich eröffnen diese Cycloadditionsreaktionen neuartige Synthesevarianten für verschiedene Substanzklassen [4]. So konnten Erker und Mitarbeiter einen völlig unerwarteten Zugang zu Fischer-Carben-Komplexen erschließen durch electrocyclic Ringschlußreaktionen von Metallcarbonylen mit intermediärem (η^2 -Arin)zirconocen [5] sowie (*s-trans*- η^2 -Butadien)zirconocen [6,7] (Gl. 1, 2).

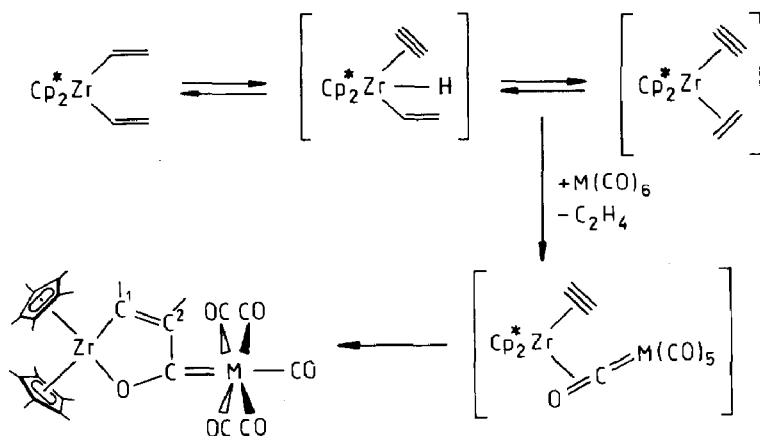
Bei der Untersuchung der Eigenschaften des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconocendivinyls $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (I) wurde gefunden, daß sich dieses bei Raumtemperatur allmählich in ein Zirconacyclopent-2-en-Derivat (III) umwandelt, wobei die Bildung eines intermediären Acetylen-Ethylen-Komplexes (II) gemäß Gl. 3 angenommen wird [8].



Davon ausgehend sollte das Reaktionsverhalten von I in Gegenwart von Metallcarbonylen untersucht werden, wobei insbesondere die Möglichkeit der Bildung metallacyclischer Carbenkomplexe in Analogie zu den durch Gl. 1 beschriebenen Verhältnissen interessierte.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Reaktion von $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ mit $\text{CH}_2=\text{CHLi}$ bei niedriger Temperatur entsteht die Divinylverbindung I, die sich allmählich und besonders bei Temperatursteigerung in den Metallacyclus III umwandelt. Versetzt man eine frisch hergestellte Lösung von I in n-Pentan mit der stöchiometrischen Menge an $\text{M}(\text{CO})_6$ (M = Cr, Mo, W) und erwärmt die Reaktionsmischung auf eine Temperatur von



Schema 1

50–70 °C, so beobachtet man eine rasche Umsetzung des Metallcarbonyls, wobei sich die anfangs blaßgelbe Lösung dunkelrot färbt. Dieser Prozeß ist von einer Gasentwicklung begleitet, wobei es sich bei dem entweichenden Gas ausschließlich um Ethylen handelt. Aus den Reaktionslösungen lassen sich nach geeigneter Aufarbeitung Fischer-Carben-Komplexe des Typs $\text{Cp}_2\text{Zr}\overline{\text{CH}=\text{CHC}=\text{M}(\text{CO})_5}$, (IVa–c) in Form zimt- bis ockerfarbener Kristallpulver isolieren.

Auffallenderweise zeichnen sich aus Toluol umkristallisierte Substanzproben durch wesentlich intensivere Farben aus, die im Vakuum bei deutlicher Veränderung des Kristallhabitus wieder verblassen. Dieser Sachverhalt sowie orientierende Analysen lassen auf die Bildung toluolhaltiger Addukte schließen.

IVa–c sind nur wenig luftempfindlich und werden nur langsam protolytisch gespalten. Die Verbindungen sind unerwartet stabil und zerfallen erst oberhalb von 180–220 °C.

Die Bildung der Carbenkomplexe wird in ihren Einzelschritten durch Schema 1 verdeutlicht. Der Reaktionsverlauf ist in guter Übereinstimmung mit der bereits früher postulierten intermediären Bildung eines Acetylen-Ethylen-Komplexes [8] und dessen Fähigkeit, das offensichtlich schwächer gebundene Ethylen gegen stärkere π -Akzeptoren auszutauschen. Das Metallcarbonyl wird dabei über das Sauerstoffatom einer Carbonylgruppe an das oxophile Zirconiumatom [9] koordiniert, wodurch der Ringschluß mit dem aktivierten Acetylenmolekül begünstigt wird. Eine alternative Abspaltung von Acetylen unter Ringschluß zwischen Ethylen und dem Metallcarbonyl, wie sie für das $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4)$ beschrieben wurde [10], erfolgt nicht. Damit nimmt die Umsetzung einen für Cycloadditionsreaktionen typischen selektiven Verlauf. Die Verknüpfung des Acetylenmoleküls mit CO-Gruppen der Metallcarbonyle ergibt sich auch eindeutig aus den spektroskopischen Daten (s. Tab. 1). So zeigen die ^{13}C -NMR-Spektren von IVa–c die Signale der Methinkohlenstoffatome C(1) und C(2) im Bereich von 225–228 ppm für das am Zirconiumatom gebundene und von 160–165 ppm für das β -ständige Kohlenstoffatom. Die Signale der beiden Methin-Wasserstoffatome erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum in charakteristischer Weise als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 11 Hz. Besonders beweiskräftig für die Strukturen von IVa–c sind die Signale der Carben-

Tabelle 1

NMR- und IR-Daten von Zirconaoxycarbenmetall-Komplexen

	IVa (Zr, Cr)	IVb (Zr, Mo)	IVc (Zr, W)	V (Zr, W)	VI (Zr, W) [5]	VII (Zr, W) [6]
<i>¹³C-NMR</i> ^a						
C(Carben)	342.9	337.5	318.9	339.1	329.7	342.2
C(CO- <i>trans</i>)	224.8	216.6	206.5	204.5	206.7	205.7
C(CO- <i>cis</i>)	219.9	209.2	201.0	200.8	200.4	200.7
C(1)	224.8	226.2	228.0	31.3	194.0	44.5
C(2)	160.2	161.7	164.9	133.6	169.8	129.3
C(3)	–	–	–	116.2	–	113.2
C(4)	–	–	–	70.7	–	71.7
Cp	121.9; 10.9	121.8; 11.0	121.9; 11.0	117.6; 11.7	115.7	108.3
				117.4; 11.9		108.9
<i>¹H-NMR</i> ^a						
Cp	1.42	1.51	1.42	1.56; 1.53	6.46	5.20/ 5.24
H(1)	8.05 (d,11 Hz)	8.11 (d,11 Hz)	8.11 (d,11 Hz)			
H(2)	7.13 (d, 11 Hz)	7.50 (d,11 Hz)	7.30 (d,11 Hz)			
<i>IR</i> ^b						
ν(CO)	2049m	2059m	2058m	2056m	2061s	2058
	1987m	1988m	1982m	1976m	1973m	1979
	1933s	1936s	1931s	1917s	1933vs	1922
		1925sh	1920sh		1917sh	

^a Lösungsmittel: C₆D₆, δ-Skala (ppm), 25 °C, rel. TMS. ^b Lösungsmittel: n-Heptan, Angaben in cm⁻¹.

kohlenstoffatome, die bei sehr tiefem Feld zwischen 319 und 343 ppm und damit im erwarteten Bereich [11,12] liegen. Darüberhinaus lassen sich zwei Arten von Carbonylgruppen unterscheiden, deren Intensitäten im Verhältnis 1/4 stehen und somit den *cis*- und *trans*-ständigen CO-Gruppen zugeordnet werden können. Die Signale der Carben- und der Carbonylkohlenstoffatome verschieben sich beim Übergang von der Chrom- zur Wolframverbindung nach höherem Feld, während die Signale der C(1)- und C(2)-Atome sowie der Cp-Gruppen nahezu unverändert bleiben. Offensichtlich kommt der Metalloceneinheit ein nur geringer Einfluß auf die Signallagen zu. So zeigt ein Vergleich der NMR-Daten des erstmalig dargestellten zirconacyclischen Carbenkomplexes V mit permethylierten Cyclopentadienylgruppen, darstellbar aus Cp₂^{*}Zr(η⁴-C₄H₆) und W(CO)₆, mit denen von VII [6] vergleichbare Werte für die jeweilige >C=W(CO)₅-Einheit und nur geringe Abweichungen bei den Allylgruppierungen. Vergleichbar sind auch die Spektrenparameter von IV, insbesondere von IVc mit dem benzanellierten Carbenkomplex VI [5]. Deutliche Abweichungen gibt es bei den chemischen Verschiebungen der C(1)- und geringfügige bei den Carbenkohlenstoffatomen. Eine bei den Allylcarbenkomplexen V und VII zu beobachtende Aufspaltung der Signale der in diesen Verbindungen offensichtlich nicht äquivalenten Cyclopentadienylgruppen in eng beieinanderliegende intensitätsgleiche Signale ist bei IVa–c und VI nicht zu verzeichnen.

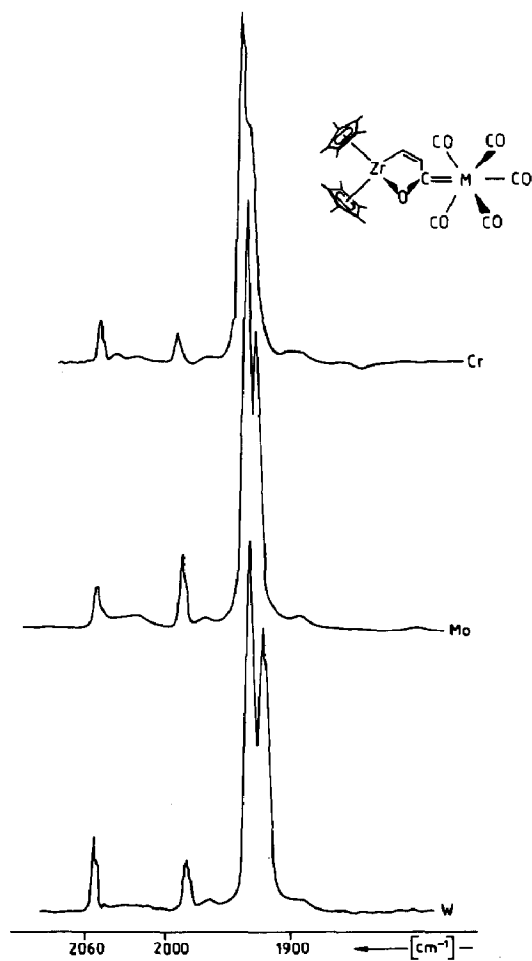
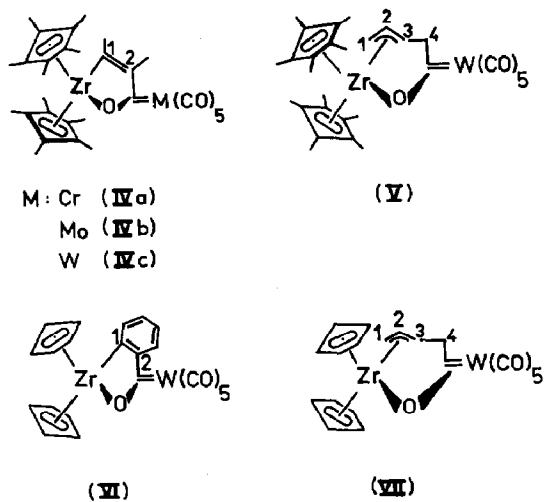


Fig. 1. IR-Spektren von $\text{Cp}_2^*\text{ZrCH=CHC=M(CO)}_5$ im Bereich von $1850\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ (Lösungsmittel: n-Heptan).

Die IR-Spektren von IVa–c weisen im Carbonylbereich jeweils drei charakteristische Banden auf (s. Tab. 1), was der für die $\text{LM}(\text{CO})_5$ -Gruppierung vorliegenden pseudo- C_{4v} -Symmetrie entspricht [12]. Eine zusätzliche Aufspaltung der E-Bande resultiert vermutlich aus der Nachbarschaft der C=C-Doppelbindung zur Pentacarbonylcarben-Einheit und wird z. B. für den Fall, daß die Doppelbindung wie in VI Bestandteil eines Aromaten ist, auf eine IR-verbotene B_1 -Absorption zurückgeführt [12]. Die Aufspaltung nimmt dabei von IVa zum IVc mit dem schwereren Wolframatom zu (Fig. 1). Für die E-Bande zeigt sich eine Verschiebung um $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ in Richtung kleinerer Wellenzahlen im Vergleich zu den Metallhexacarbonylen (Cr: 1981, Mo: 1982, W: 1976 cm^{-1}). Erwartungsgemäß weisen die IR-Daten von IV–VII bezüglich der Carbonylschwingungen nahezu identische Werte auf (Tab. 1).

Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der beschriebenen Verbindungen erfolgte unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre. Die verwendeten Lösungsmittel wurden einer Ketyltrocknung unterworfen bzw. mit Diethylaluminiumbutoxid behandelt und jeweils frisch vor der Verwendung destilliert.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an einem Gerät der Firma Bruker HX 90 R, im Fall der ^{13}C -NMR-Spektren mit erweiterter Sweepweite (9000 Hz).

Die verwendeten Ausgangsstoffe wurden entsprechend Literaturangaben synthetisiert ($\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ [13], $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(s\text{-trans-}\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)$ [14], $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$ [15]) bzw. als handelsübliche Chemikalien ohne weitere Reinigung eingesetzt ($\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, Merck).

Das Zirconocendivinyl I wurde gemäß Literaturangaben bei einer Temperatur von 5°C dargestellt [8]. Das als Lösungsmittel verwendete Tetrahydrofuran wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in n-Heptan aufgenommen und die so erhaltene Lösung nach Filtration jeweils unverzüglich für die vorgesehenen Reaktionen verwendet. (Ausbeute ca. 90%, bezogen auf das eingesetzte $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$).

Darstellung von $\text{Cp}_2^*\text{Zr}\overline{\text{CH}=\text{CH}\text{C}}=\text{Cr}(\text{CO})_5$ (IVa)

Zu einer frisch bereiteten Lösung von 3.25 g (8 mmol) $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ in 120 ml n-Heptan gibt man unter Rühren bei einer Temperatur von 0°C 1.76 g (8.0 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Beim anschließenden langsamen Erwärmen färbt sich die Reaktionsmischung oberhalb von 60°C intensiv orangerot, wobei ein Feststoff gleicher Farbe ausfällt. Zur Vervollständigung der Umsetzung rührt man noch 6 h lang bei der angegebenen Temperatur, filtriert die noch warme Lösung und engt das Filtrat bis auf ein Volumen von 20 ml ein. Beim Abkühlen scheiden sich beigefarbene Kristalle des Carbenkomplexes aus. Der Filtrationsrückstand wird in wenigen ml Toluol gelöst und die Lösung mit 20 ml n-Pentan versetzt, wobei die Hauptmenge des Carbenkomplexes als hellbraunes Kristallpulver ausfällt. Dieses wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 4.0 g (79%).

(Gef.: C, 54.28; H, 5.32; Cr, 8.60; Zr, 14.87; $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{CrZr}$ ber.: C, 55.33; H, 5.31; Cr, 8.55; r, 15.01%). $T_{\text{Zers.}}$ 220–225 $^\circ\text{C}$; NMR-Daten s. Tab. 1.

Darstellung von $Cp_2^*Zr\overline{CH=CHC=O} = Mo(CO)_5$ (IVb)

Entsprechend der Verfahrensweise bei der Darstellung von IVa läßt man 3.16 g (7.6 mmol) $Cp_2^*Zr(CH=CH_2)_2$ mit 2 g (7.6 mmol) $Mo(CO)_6$ reagieren. Oberhalb $60^\circ C$ entsteht eine tiefrote Lösung. Eine Temperatur von $75^\circ C$ darf jedoch keinesfalls überschritten werden, da sich sonst die gelöste Substanz unter Ausscheidung schwarzer Zerfallsprodukte zersetzt. Ausbeute an IVb 4.3 g (87%). (Gef.: C, 51.13; H, 4.92; Mo, 14.67; Zr, 14.01; $C_{28}H_{32}O_6MoZr$ ber.: C, 51.60; H, 4.95; Mo, 14.72; Zr, 14.00%). $T_{Zers.}$ $180-185^\circ C$; NMR-Daten s. Tab. 1.

Darstellung von $Cp_2^*Zr\overline{CH=CHC=O} = W(CO)_5$ (IVc)

Entsprechend der Gewinnung von IVa wurden 3.82 g (9.2 mmol) $Cp_2^*Zr(CH=CH_2)_2$ mit 3.2 g (9.2 mmol) $W(CO)_6$ umgesetzt. Oberhalb $60^\circ C$ entsteht eine orangerote Lösung, deren Farbe sich bei weiterer Temperaturerhöhung noch vertieft. Zur Vervollständigung des Umsatzes wird 5 h lang bei $90^\circ C$ gerührt. Die Aufarbeitung ergibt ca. 4.5 g (66%) an IVc in Form eines ockerfarbenen Kristallpulvers. (Gef.: C, 44.82; H, 4.37; W, 24.73; Zr, 12.40; $C_{28}H_{32}O_6WZr$ ber.: C, 45.47; H, 4.36; W, 24.86; Zr, 12.33%). $T_{Zers.}$ $230^\circ C$; NMR-Daten s. Tab. 1.

Reaktion von $Cp_2^*Zr(s-trans-\eta^4-C_4H_6)$ mit $W(CO)_6$ zu V

Eine Lösung von 0.85 g $Cp_2^*Zr(s-trans-\eta^4-C_4H_6)$ in 50 ml Toluol wird bei einer Temperatur von $-20^\circ C$ mit 0.72 g (2 mmol) $W(CO)_6$ versetzt. Man erwärmt unter Rühren langsam auf Raumtemperatur, wobei sich oberhalb $10^\circ C$ die zunächst orangerote Lösung intensiv gelb färbt. Man rührt weitere 2 h lang, destilliert anschließend das Lösungsmittel im Vakuum ab, überführt den Rückstand auf eine Fritte und extrahiert mit n-Pentan. Nach Einengen des Extraktes erhält man ca. 1.2 g (80%) des Carbenkomplexes als leuchtend gelbes Kristallpulver. (Gef.: C, 45.83; H, 4.70; W, 23.97; Zr, 11.79; $C_{30}H_{36}O_6WZr$ ber.: C, 46.93; H, 4.73; W, 23.95; Zr, 11.88%). $T_{Zers.}$ $220-240^\circ C$; NMR-Daten s. Tab. 1.

Literatur

- 1 R.J. Puddephatt, *Comm. Inorg. Chem.*, 2 (1982) 69; E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 39 (1986) 237.
- 2 G. Erker und K. Kropp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3659; K. Kopp und G. Erker, *Organometallics*, 1 (1982) 1246.
- 3 V. Skippe und G. Erker, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 15; G. Erker, C. Krüger und G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 1.
- 4 S.L. Buchwald, B.T. Watson, R.T. Lum und W.A. Nugent, *J. Amer. Chem. Soc.*, 109 (1987) 7137; S.L. Buchwald, A. Sayers, B.T. Watson und J.C. Dewan, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 3245; S.L. Buchwald, E.A. Lucas und J.C. Dewan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 109 (1987) 4396.
- 5 G. Erker, U. Dorf, R. Mynott, Y.-H. Tsay und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 572.
- 6 G. Erker, U. Dorf, R. Benn und R.-D. Reinhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 106 (1984) 7649.
- 7 Carbensynthesen entsprechend Gl. 2 lassen sich auf Carbonylverbindungen weiterer Metalle übertragen. [Fe], G. Erker und R. Lecht, *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) 45; [V], G. Erker, R. Lecht, R. Schlund, K. Angermund und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 708; [Rh], G. Erker, R. Lecht, Y.-H. Tsay und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1763; [Co], G. Erker, R. Lecht, J.L. Petersen und H. Bönemann, *Organometallics*, 6 (1987) 1962.
- 8 R. Beckhaus, K.-H. Thiele und D. Ströhl, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 9 C.P. Horwitz und D.F. Shriver, *Adv. Organomet. Chem.*, 23 (1984) 219; W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 118.

- 10 K. Mashima, K. Jyodoi, A. Ohyoshi und H. Takaya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1145.
- 11 R.F. Fenske, in B.L. Shapiro (Hrsg.), *Organometallic Compounds – Synthesis, Structure, and Theory*, Texas A & M University Press College Station, Texas, 1983, S. 305.
- 12 H. Fischer und F.R. Kreissl, in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 70.
- 13 J.M. Manriquez, D.R. McAlister, E. Rosenberg, A.M. Shiller, K.L. Williamson, S.I. Chan und J.E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3078.
- 14 Y. Kai, N. Kanehisa, M. Miki, N. Kasai, M. Akita, H. Yasuda und A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) 3735.
- 15 C.S. Johnson, M.A. Weiner, J.S. Waugh und D. Seyferth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1306.