

Metallacyclen des Zirkonocens

Helmut G. Alt * und Christine E. Denner

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

(Eingegangen den 15. Januar 1990)

Abstract

The complexes $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2$ and $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ react with acetylenes, olefins, 1,2-dihydroxybenzene and carbondioxide to give five-membered metallacycles.

Zusammenfassung

Die Komplexe $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2$ und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ reagieren mit Acetylenen, Olefinen, 1,2-Dihydroxybenzol und Kohlendioxid zu fünfgliedrigen Metallacyclen.

Einleitung

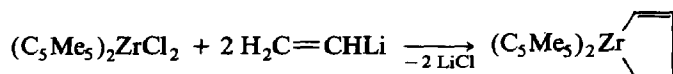
Die herausragende Eigenschaft des Bistrimethylphosphankomplexes $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2$ (**1**) ist die Fähigkeit einen oder beide PMe_3 -Liganden – ähnlich wie $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ – gegen andere Zweielektronenliganden unter schonenden Reaktionsbedingungen auszutauschen [1]. Ein ganz ähnliches Synthesepotential besitzt auch der Ethylenkomplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ (**2**), der bei der Druckreaktion von **1** mit C_2H_4 entsteht [2], aber auch durch Umsetzung von Cp_2ZrCl_2 mit EtMgBr in Gegenwart von PMe_3 zugänglich ist [3,4]. Wir berichten in dieser Arbeit (vgl. [5]) über die Reaktivität von **1** bzw. **2** gegenüber Acetylenen, Olefinen, 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin) und Kohlendioxid.

Ergebnisse und Diskussion

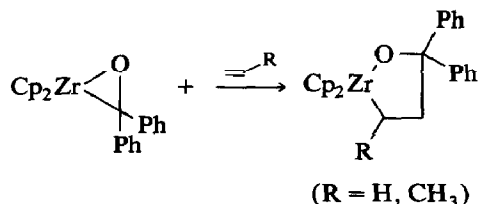
*Umsetzungen von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2$ (**1**) mit Alkinen und Olefinen*

Die Umsetzung des Bistrimethylphosphankomplexes $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2$ (**1**) mit Acetylen führt im Verlauf von zwei Tagen bei Raumtemperatur zu *trans*-Polyacetylen und zum Metallacyclopentadienkomplex $\text{Cp}_2\text{ZrC}_4\text{H}_4$ (**3**) [5]. Als nicht

cyclopentenkomplexe [17] sind nicht sehr häufig. Entsprechende C_5Me_5 -Derivate hingegen wurden in letzter Zeit öfter beschrieben [21,30]. Eine Reaktionsvariante ist dabei die Umsetzung von $(C_5Me_5)_2ZrCl_2$ mit einem metallierten Olefin [30]; z.B.:



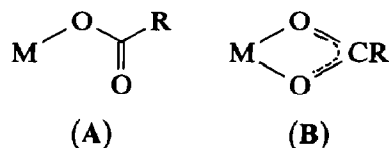
Metallacyclen des Zirkonocens, die zwei Heteroatome – wie z.B. O oder S – enthalten (vgl. [23,31]) sowie analoge C_5Me_5 -Derivate wurde bereits beschrieben [20,32]. Ebenso kennt man Metallacyclen mit nur einem Heteroatom von Titan [24,25,33] und Zirkonverbindungen [34–37], die aber alle eine Doppelbindung im Metallacyclus aufweisen. Die Umsetzung des Benzophenonkomplexes $Cp_2Zr(COPh_2)$ mit Olefinen führt zu einem gesättigten fünfgliedrigen Metallacyclus [38].



Spektroskopische Charakterisierung

IR-Spektren

Von den dargestellten Produkten 3–8 zeigt 7 im Carbonylbereich eine Bande bei 1687 cm^{-1} (in Toluol). Auch die Zirkonacyclen $Cp_2ZrC_4H_6(C=O)O$ und $(C_5Me_5)_2ZrO(C=O)C_5H_8(C=O)O$ [32] ($\nu(C=O) = 1660\text{ cm}^{-1}$) und die Titanacyclen $Cp_2TiHC=CH(C=O)O$ [25] ($\nu(C=O) = 1666\text{ cm}^{-1}$, in Toluol) und $Cp_2TiO(C=O)C_6H_4(C=O)O$ [39] ($\nu(C=O) = 1665\text{ cm}^{-1}$) zeigen für die Ketogruppierung ebenso Absorptionen in diesem Bereich, der für den Esterbindungstyp A charakteristisch ist.



Demgegenüber kennt man auch Metallacyclen vom Carboxylattyp B, bei denen die $\nu(C=O)$ -Bande bei deutlich niedriger Energie beobachtet wird. Als Beispiele hierzu können $Cp_2ZrCl(OC=OR)$ (R = CH₃, H; $\nu(C=O) 1528\text{ cm}^{-1}$) [40] und $(C_5Me_5)_2Ti[(OC=O)R]$ (R = C₃H₅, C₄H₇; $\nu(C=O) 1535\text{ cm}^{-1}$) [41] angeführt werden.

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der Produkte 3–8 lassen aufgrund des Aufspaltungsmusters und der Intensität der Signale eine eindeutige Identifizierung zu (vgl. Tab. 1).

$Cp_2ZrC_4H_4$ (3) zeigt ein scharfes Singulett für die beiden Cp-Liganden bei $\delta 6.10$ ppm und ein AA'BB'-Spinsystem für die vier Wasserstoffatome des Zirkonacyclus. Die Protonen in der α -Position zum Metall ($\delta 6.42(m)$) sind etwas stärker ent-

Tabelle 1
¹H-NMR-Daten ^a

Komplex	δ(Cp)	weitere Werte [<i>J</i> (H,H) in Hz]
Cp ₂ ZrC ₄ H ₄ (3)	6.10	Zr-CH= 6.42(2,m); =CH- 6.22(2,m)
Cp ₂ ZrMeHCCH ₂ CH ₂ CHMe (4)	5.84/5.81 5.78/5.75	-CH ₃ 1.05(d)[6.2]; 1.08(d)[6.7]; 0.98(d)[5.4]; 0.91(d)[5.0] -CH ₂ - 0.85(m); 0.60(m) -CH- 1.61(m); 1.09(m)
Cp ₂ ZrOC ₆ H ₄ O (6)	6.02	-CH= 6.86(2,m); =CH- 6.83(2,m)
Cp ₂ ZrCH ₂ CH ₂ (C=O)O ^b (7)	5.64	Zr-CH ₂ - 0.64(t)[7.0]; -CH ₂ - 2.67(t)[7.0]
Cp ₂ ZrCH ₂ CH ₂ CH=CH (8a)	5.66	Zr-CH ₂ - 1.00(t,br)[6.6]; -CH ₂ - 2.83(t,d,d)[6.6;3.0;1.3]; -CH= 6.80(d,t,br)[11.4;3.0]; Zr-CH= 6.52(d,t)[11.4;1.3]
Cp ₂ ZrCH ₂ CH ₂ C(Me)=C(Me) (8b)	5.85	Zr-CH ₂ - 1.22(t)[7.1]; -CH ₂ - 2.39(t)[7.1]; Zr-C(Me)= 1.58; =C(Me)- 1.50

^a In Toluol-d₈, bei 25 °C, δ(ppm) rel. Toluol (δ = 2.09 ppm); m = Multiplett, d = Dublett, t = Triplet, br = breit. ^b ν(CO) = 1687 cm⁻¹ (in Toluol).

schirmt als die in der β-Position (δ 6.22(m)). Ähnliche Befunde sind auch von den vergleichbaren Metallacyclopentadienkomplexen Cp₂TiC₄H₄ [6] und CpCo(C₄H₄) (PMe₃) [42] bekannt.

Der dimethylsubstituierte Metallacyclus Cp₂ZrC₄H₆Me₂ (4b) liefert vier verschiedene Singulettsignale im Cp-Bereich (δ = 5.84, 5.81, 5.78 und 5.75), sowie vier verschiedene Dublettsignale (δ 1.05 (6.2 Hz), 1.08 (6.7 Hz), 0.98 (5.4 Hz) und 0.91 (5.0 Hz)) für die Methylsubstituenten. Diese Signalvielfalt wird auf das Vorliegen von zwei der drei möglichen verschiedenen Isomerenpaare zurückgeführt (vgl. Fig. 1).

Die Cp- und CH₃-Signale dieser Isomeren liegen im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum so nahe beieinander, dass eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist.

Der Metallacyclus 6, der aus 2 und Brenzkatechin entsteht, zeigt neben dem Singulettsignal (δ 6.02 ppm) für die beiden Cp-Liganden ein AA'BB'Spinsystem (δ 6.86(m), 6.83(m)) für die vier aromatischen Protonen. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung (Δδ 0.03 ppm) dieser Protonen ist wesentlich geringer als der vier Zirkonacyclopentadien-Wasserstoffatome von 3 (Δδ 0.20 ppm).

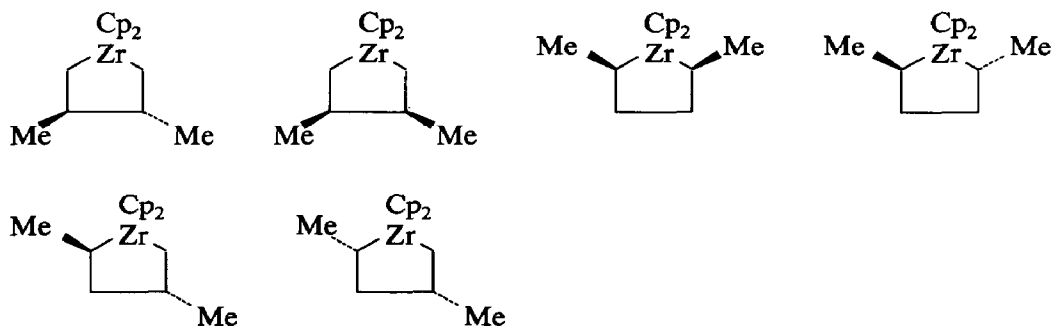


Fig. 1

Tabelle 2

¹³C-NMR-Daten ^a

Komplex	$\delta(\text{Cp})$	weitere δ -Werte
$\text{Cp}_2\text{ZrC}_4\text{H}_4$ (3)	111.3	Zr-CH= 179.0; =CH- 142.6
$\text{Cp}_2\text{ZrMeHCCH}_2\text{CH}_2\text{CHMe}$ (4b)	110.9 110.7	-CH ₃ 19.5/19.6/19.8/19.9 -CH ₂ - 47.7/47.8 -CH- 37.2/37.3/43.7/43.8
$\text{Cp}_2\text{ZrOC}_6\text{H}_4\text{O}$ (6)	113.6	Zr-O-C 155.8; -CH=CH- 119.7, 118.6
$\text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{O}$ (7)	111.2	Zr-CH ₂ - 37.9; -CH ₂ - 37.2; -C=O 182.8
$\text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$ (8a)	106.2	Zr-CH= 175.1; =CH- 143.0 Zr-CH ₂ - 41.7; -CH ₂ - 34.4
$\text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{CMe}=\text{CMe}$ (8b)	110.5	Zr-C _{α} Me= 177.2; =C _{β} Me- 136.2 Zr-C _{α} Me= 21.1; -C=C _{β} Me- 20.0 Zr-CH ₂ - 38.7; -CH ₂ - 32.9

^a In Toluol, bei 25 °C, $\delta(\text{ppm})$ rel. Toluol ($\delta = 20.4$ ppm).

Charakteristisch für den Metallacyclus **7** sind neben dem Singulettsignal für die beiden Cp-Liganden (δ 5.64 ppm) die beiden Triplettssignale bei δ 2.67 und 0.64 ppm ($J(\text{HH})$ 7.0 Hz), die von den beiden Methylengruppen des Metallacyclus herrühren. Die Signalgruppe bei höherem Feld ist der metallständigen CH₂-Gruppe zuzuschreiben. Die Zirkonacyclopentenkomplexe **8** weisen ein ganz ähnliches Aufspaltungsmuster auf (vgl. Tab. 1): Die beiden Methylengruppierungen im Ring erscheinen als Triplettssignale, die je nach Anzahl der Kopplungen mit den olefinischen Wasserstoffatomen weiter aufgespalten sind.

¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C-NMR-Spektren der Komplexe **3–8** (vgl. Tab. 2) besitzen ähnliche Aussagekraft wie die ¹H-NMR-Spektren. Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgte aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten (NOE- bzw. J -moduliertes Spektrum). Gesättigte Kohlenstoffatome, die direkt an das Metall gebunden sind, erscheinen stets bei tieferem Feld als solche in der β -Position (vgl. [43]). Die vier Isomeren von **4b** zeigen im ¹³C-NMR-Spektrum nur zwei Cp-Signale, was offenbar darauf zurückzuführen ist, dass die chemische Verschiebung der zwei Cp-Signale eines Isomerenpaares so gering ist, dass eine Unterscheidung der Signale im ¹³C-NMR-Spektrum nicht mehr möglich ist. Dafür bestätigt aber das Auftreten von vier CH₃-Signalen (δ 19.9, 19.8, 19.6 und 19.5 ppm) und vier CH-Signalen (δ 43.8, 43.7, 37.3 und 37.2 ppm) die Anwesenheit von vier Isomeren.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in Argon-Atmosphäre unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei und frisch destilliert. Die spektroskopische Charakterisierung erfolgte mit folgenden Instrumenten: IR: Perkin Elmer 983G; NMR: Jeol FX 90Q bzw. Bruker AC 300.

Die Ausgangsverbindungen $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2$ (**1**) [1] und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ (**2**) [2] wurden nach Literaturangaben dargestellt.

*Darstellung von $\text{Cp}_2\text{ZrC}_4\text{H}_4$ (**3**)*

0.12 g (0.32 mmol) **1** werden in 50 ml Pentan gelöst. Die Lösung wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren, das verbleibende Volumen im Schlenkrohr wird evakuiert und nach den Auftauen der Lösung auf Raumtemperatur mit Acetylen gefüllt. Im Verlauf von zwei Tagen bildet sich beim Rühren der Lösung ein schwarzer, flockiger Niederschlag von *trans*-Polyacetylen. Nach der Filtration über eine Fritte verbleibt ein klares, orange gefärbtes Filtrat. Beim Einengen der Lösung auf etwa 10–15 ml fällt **3** als orange gefärbter Niederschlag aus. Die Lösung wird dekantiert und das verbleibende **3** im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.04 g (0.16 mmol; 51%). Zers. 50°C . Anal. Gef.: C, 60.03; H, 4.98. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Zr}$ (273.22) ber.: C, 61.15; H, 5.12%.

*Darstellung der Zirkonacyclopentankomplexe **4a** und **4b***

Allgemeine Vorschrift. 0.12 g (0.32 mmol) **1** werden in einem Druckschlenkrohr in 50 ml Pentan gelöst. Dann werden 50 bar Ethylen bzw. Propylen aufgepresst und die Lösung wird zwei Tage lang gerührt. Nach dem Filtrieren der Lösung verbleibt ein rotbraunes Filtrat. Nach mehreren Tagen fallen bei -20°C die Produkte **4a,b** aus und werden nach dem Abgiessen der Mutterlauge getrocknet. Ausbeuten: 41%.

4a: Fp. 55°C .

4b: Fp. 110°C . Anal. Gef. C, 60.62; H, 7.34. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Zr}$ (305.60) ber.: C, 62.88; H, 7.26%.

*Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (**6**)*

0.16 g (0.5 mmol) **2** werden in 30 ml Toluol gelöst. Die Lösung wird bei 0°C mit der äquimolaren Menge Brenzkatechin umgesetzt. Nach 15 Minuten Reaktionszeit wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand mit Pentan extrahiert. Die gelbe Lösung wird zur Trockne gebracht. Ausbeute: 57.6 mg (35%). Zers. $> 180^\circ\text{C}$ [23].

Der Dimerkomplex **5** wird aus dem Rückstand mit Toluol extrahiert.

*Darstellung von $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{O}$ (**7**) und $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{CR}=\text{CR}$ ($\text{R} = \text{H}$ (**8a**), Me (**8b**))*

Allgemeine Vorschrift. 0.16 g (0.5 mmol) **2** werden in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge Acetylen bzw. Dimethylacetylen bzw. einem Überschuss von Kohlendioxid versetzt. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der gelbe Rückstand mit Pentan extrahiert. Die klare, gelborange gefärbte Lösung wird jeweils zur Trockne gebracht. Ausbeuten: 30–40%.

8b: Anal. Gef.: C, 63.01; H, 6.27. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Zr}$ (303.22) ber.: C, 63.32; H, 6.60%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die 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 P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufinska, B. Gabor, C. Krüger und P. Betz, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1035.
- 4 T. Takahashi, M. Murakami, M. Kunishige, M. Saburi, Y. Uchida, K. Kozawa, T. Uchida, D.R. Swanson und E. Negishi, *Chem. Lett.*, 5 (1989) 761.
- 5 H.G. Alt und C.E. Denner, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) C15.
- 6 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, M.D. Rausch und L.B. Kool, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 61.
- 7 S. Thanedar und M.F. Faron, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 65.
- 8 G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 913; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 1974.
- 9 S.L. Buchwald und R.B. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 2870.
- 10 G. Erker, R. Zwettler, C. Krüger, R. Schlund, I. Hyla-Krystin und R. Gleiter, *J. Organomet. Chem.*, 346 (1988) C15.
- 11 H.G. Alt und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5936.
- 12 B. Demerseman, G. Bouquet und M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 223.
- 13 E.H. Braye, W. Hübel und I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4406.
- 14 M.F. Faron und K.J. Shively, *J. Organomet. Chem.*, 363 (1989) 281.
- 15 K. Sonogashira und N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 39 (1966) 1178.
- 16 J. Mattia, M.B. Humphrey, R.D. Rogers, J.L. Atwood und M.D. Rausch, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3257.
- 17 G. Erker, U. Dorf und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 7 (1988) 138.
- 18 M.B. Sabade, M.F. Faron, E.A. Zarate und W.J. Youngs, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988) 347.
- 19 J.X. McDermott, M.E. Wilson und G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6529.
- 20 J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2716.
- 21 C. McDade und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* 279 (1985) 281.
- 22 H.G. Alt und C.E. Denner, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- 23 K. Andrä und E. Hille, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 169.
- 24 S.A. Cohen und J.E. Bercaw, *Organometallics*, 4 (1985) 1006.
- 25 H.G. Alt, G.S. Herrmann, M.D. Rausch und D.T. Mallin, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C53.
- 26 S.L. Buchwald, B.T. Watson und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2544.
- 27 G. Erker und K. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3659.
- 28 E. Negishi, F.E. Cederbaum und T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 2829.
- 29 S.L. Buchwald, R.T. Lum und J.C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7441.
- 30 R. Beckhaus, K.H. Thiele und D. Ströhl, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) 43.
- 31 H. Köpf, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 353.
- 32 H. Yasuda, T. Okamoto, Y. Matsuoka, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa und N. Kasai, *Organometallics*, 8 (1989) 1139.
- 33 D.A. Straus und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5499.
- 35 K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker und C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3353.
- 35 S.L. Buchwald, M.W. Wannamaker und B.T. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 776.
- 36 S.L. Buchwald, R.A. Fisher und W.M. Davis, *Organometallics*, 8 (1989) 2082.
- 37 S.L. Buchwald, B.T. Watson und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7411.
- 38 G. Erker und F. Rosenfeldt, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 29.
- 39 R.S. Arora, S.C. Hari, S.M. Bhalla und R.K. Multani, *Indian J. Chem., Sect. A*, 20 (1981) 184.
- 40 A. Cutler, M. Raja und A. Todaro, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2877.
- 41 B. Klei, J.H. Teuben und H.J. de Liefde Meijer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 342.
- 42 H. Yamazaki und Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 251.
- 43 S.J. McLain, C.D. Wood und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4558.