

Journal of Organometallic Chemistry, 433 (1992) 107–113
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22610

Mehrkernige Zirkonocen-Ethylkomplexe *

Helmut G. Alt, Christine E. Denner und Roland Zenk

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

(Eingegangen den 31. Dezember 1991)

Abstract

The ethylene complex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ (**1**) reacts with tri- and tetrafunctional H-acidic compounds under protonation of the ethylene ligand to form bridged trinuclear and tetranuclear ethyl complexes: trioles like glycerol, 2-(hydroxymethyl)-2-methyl-1,3-propanediol and phloroglucine afford $[\text{Cp}_2(\text{Et})\text{ZrO}]_3\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CHCH}_2$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$, 1,3,5- C_6H_3). The tetrafunctional citric acid and pentaerythritol form with **1** bridged tetranuclear ethyl complexes.

Zusammenfassung

Die hochreaktive Verbindung $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ (**1**) reagiert mit tri- bzw. tetrafunktionellen H-aciden Verbindungen unter Protonierung des Ethylliganden zu drei- bzw. vierkernigen verbrückten Komplexen: Triole wie Glycerin, 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-1,3-propandiol und Phloroglucin bilden mit **1** $[\text{Cp}_2(\text{Et})\text{ZrO}]_3\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CHCH}_2$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$, 1,3,5- C_6H_3). Die tetrafunktionelle Zitronensäure sowie Pentaerythrit reagieren mit **1** zu vierkernigen Komplexen.

Einleitung

Mit dem Ethylenkomplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ (**1**) [1–3] steht eine Verbindung zur Verfügung, die im PMe_3 -Liganden eine ausgezeichnete "leaving-group" besitzt und daher sehr hohe Reaktivität zeigt.

So reagiert **1** mit Alkoholen wie Methanol, Ethanol und Phenol zu Ethyl-Alkoxyverbindungen [4,5], mit den Alkinen Acetylen und Butin zu fünfgliedrigen Metallacyklen [4,6] und mit bifunktionellen H-aciden Verbindungen, wie z.B. Malonsäure, Maleinsäure und Brenzkatechin, zu zweikernigen verbrückten Ethylkomplexen [7].

Correspondence to: Professor H.G. Alt, Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, W-8580 Bayreuth, Deutschland.

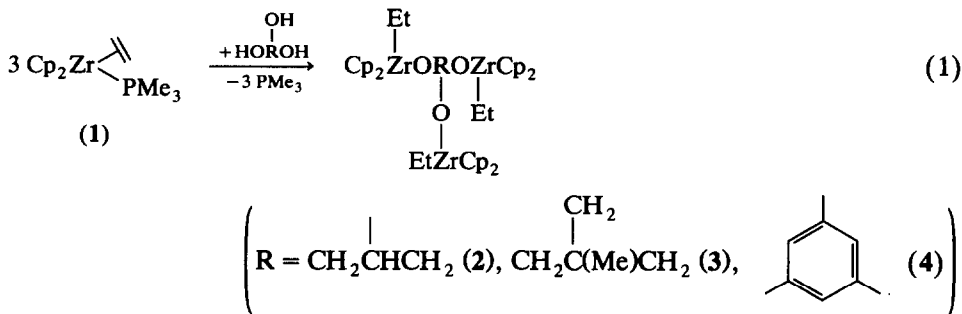
* Herrn Professor Dr. H.-L. Krauss zum 65. Geburtstag am 4. Juni 1991 gewidmet.

Wir berichten in dieser Arbeit über die Umsetzungen von **1** mit den Triolen Glycerin, 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-1,3-propandiol und Phloroglucin, sowie über die Reaktion mit Zitronensäure und Pentaerythrit.

Ergebnisse und Diskussion

Umsetzungen von $Cp_2Zr(C_2H_4)(PMe_3)$ (**1**) mit Triolen

Die Umsetzungen von $Cp_2Zr(C_2H_4)(PMe_3)$ (**1**) mit den Triolen Glycerin, 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-1,3-propandiol und Phloroglucin in Tetrahydrofuran führen zu dreikernigen Komplexen:



Verbindungen, in denen drei Zirkonoceneinheiten in dieser Art miteinander verbrückt werden, sind abgesehen von $[Cp_2ZrO]_3$ [8] und $[Cp_2ZrOCH_2]_3$ [9,10] neu. 1988 veröffentlichte Thewalt den dreikernigen, über drei unsymmetrische Brücken verbundenen Zirkonocenkomplex Tris[(di- π -cyclopentadienyl)(μ -terephthalato)zirkonium(IV)], von dessen Dichlormethan-Solvat eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt [11]. Er entsteht in einem Zweiphasensystem ($H_2O/CHCl_3$) aus Cp_2ZrCl_2 und Dinatriumterephthalat.

Im 300 MHz 1H -NMR-Spektrum (vgl. Tab. 1) zeigt **2** zwei Signale für die Protonen der Cp-Liganden ($\delta = 5.86$ und 5.87 ppm) im Verhältnis 10/20. Theoretisch erwartet man zwei Signale gleicher Intensität für die diastereotopen Cp-Liganden des spiegelsymmetrischen Moleküls, ein weiteres für die Cp-Liganden des mittleren Zirkonocenfragments. Die Verbindungen **3** und **4** liefern für die Cp-Liganden je ein Singulett mit gleicher chemischer Verschiebung. Die Methylenprotonen der Ethylliganden erscheinen im Bereich von $\delta = 1.01$ bis 1.18 ppm, die Methylgruppen zwischen $\delta = 1.54$ und 1.62 ppm. Je nach Art der verbrückenden Liganden sind dabei die CH_2 -Gruppen zum Quadruplett oder Multiplett (diastereotop), die CH_3 -Gruppen zum Triplet oder Multiplett aufgespalten.

Im Fall von **2** sind die Wasserstoffatome der Methylengruppen in dem verbrückenden Glycerinrest enantiotop, die beiden Protonen einer CH_2 -Gruppe sind jedoch diastereotop.

Die Wasserstoffatome des dreiwertigen Brückenliganden erscheinen dabei als AA'BB'C-Spinsystem. Der Brückenligand von **3** zeigt für die Methylenwasserstoffatome ein Multiplett bei $\delta = 3.72$ ppm, während die Methylgruppe bei $\delta = 0.67$ ppm erscheint. Die drei äquivalenten Protonen des Brückenliganden von **4** findet man bei $\delta = 5.59$ ppm.

Die ^{13}C -NMR-Daten (vgl. Tab. 2) bestätigen die 1H -NMR-spektroskopischen Ergebnisse. Die Cp-Signale der Komplexe liegen bei $\delta = 110.4$ bis 111.2 ppm. Die

Tabelle 1

¹H-NMR-Daten ^a der Komplexe 2–5 und 7

Komplex		δ(Cp)	δ(CH ₂ CH ₃) [J(H,H) (Hz)]	Weitere δ-Werte [J(H,H) (Hz)]
$\text{Cp}_2(\text{Et})\text{ZrOCH}_2\text{CHCH}_2\text{OZr}(\text{Et})\text{Cp}_2$ OZr(Et)Cp ₂	(2)	5.86/ 5.87	1.01(q)/1.54(t) [7.7] 1.02(q)/1.55(t) [7.7]	CH ₂ CHCH ₂ 3.71(m)
$\text{Cp}_2(\text{Et})\text{ZrOCH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OZr}(\text{Et})\text{Cp}_2$ CH ₂ OZr(Et)Cp ₂	(3)	5.85	1.02(m)/1.55(m)	OCH ₂ 3.72(m) Me 0.67(s)
$\text{Cp}_2(\text{Et})\text{Zr}-1,3,5\text{-OC}_6\text{H}_3\text{-Zr}(\text{Et})\text{Cp}_2$ OZr(Et)Cp ₂	(4)	5.85	1.18(q)/1.62(t) [7.7]	CH = 5.59(s)
$\text{Cp}_2(\text{Et})\text{ZrOCH}_2\text{COOZr}(\text{Et})\text{Cp}_2$ CH ₂ COOZr(Et)Cp ₂	(5)	5.892/ 5.899/ 5.928/ 5.945	1.05(q)/1.07(q)/ 1.09(q)/1.51(t)/ 1.52(t)/1.55(t) [7.6–7.7]	CH ^A H ^B 2.71/ 2.79 [15.1]
$\text{Cp}_2(\text{Et})\text{ZrOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OZr}(\text{Et})\text{Cp}_2)_2$ CH ₂ OZr(Et)Cp ₂	(7) ^b	5.92	1.05(q)/1.60(t) [7.6]	C(CH ₂ -) ₄ 3.79(s)

^a In Toluol-*d*₈, bei 25°C; δ(ppm) rel. Toluol (δ = 2.09 ppm). ^b ν(CO) = 1606 bzw. 1568, 1445 bzw. 1430 cm⁻¹ (in Tetrahydrofuran).

Methylengruppen der Ethylliganden liefern Signale zwischen δ = 32.0 und 35.6 ppm, die Methylengruppen im Bereich von δ = 17.7 bis 18.1 ppm. Die Kohlenstoffatome der aliphatischen Brückenliganden sind — wie im Fall von 3 — bei

Tabelle 2

¹³C-NMR-Daten ^a der Komplexe 2–5

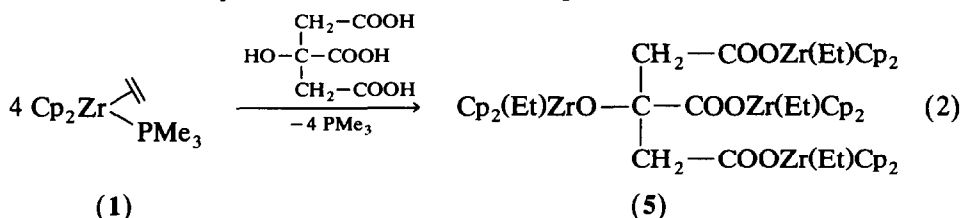
Komplex		δ(Cp)	δ(CH ₂ CH ₃)	Weitere δ-Werte
$\text{Cp}_2(\text{Et})\text{ZrOCH}_2\text{CHCH}_2\text{OZr}(\text{Et})\text{Cp}_2$ OZr(Et)Cp ₂	(2)	110.4/ 110.5	32.5/32.0/ 17.1/18.1	CH ₂ CH 76.1 CH ₂ CH 86.4
$\text{Cp}_2(\text{Et})\text{ZrOCH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OZr}(\text{Et})\text{Cp}_2$ CH ₂ OZr(Et)Cp ₂	(3)	110.4/ 110.5	32.3/17.7	OCH ₂ 76.2/76.6 Me 17.6 CCH ₂ 46.0
$\text{Cp}_2(\text{Et})\text{Zr}-1,3,5\text{-OC}_6\text{H}_3\text{-Zr}(\text{Et})\text{Cp}_2$ OZr(Et)Cp ₂	(4)	111.2	35.6/17.8	CH = 100.2 OC = 166.7
$\text{Cp}_2(\text{Et})\text{ZrOCH}_2\text{COOZr}(\text{Et})\text{Cp}_2$ CH ₂ COOZr(Et)Cp ₂	(5)	111.2/ 111.33/ 111.35/ 111.5	35.3/42.7/43.2/ 17.1/17.2/18.2	CH ₂ 44.6 C 81.2 OCO 186.3/187.0

^a In Toluol-*d*₈, bei 25°C; δ(ppm) rel. Toluol (δ = 20.4 ppm).

$\delta = 17.6, 76.2, \text{ und } 76.6 \text{ ppm}$ zu finden. Das sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom von **4**, das direkt an den Sauerstoff gebunden ist, erscheint bei $\delta = 166.7 \text{ ppm}$.

*Umsetzungen von $Cp_2Zr(C_2H_4)(PMe_3)$ (**1**) mit Zitronensäure und Pentaerythrit*

Die Fähigkeit von **1**, sich mit di- oder trifunktionellen H-aciden Verbindungen zu mehrkernigen Komplexen umzusetzen, sollte an den Beispielen Zitronensäure und Pentaerythrit, die jeweils vier funktionelle Gruppen besitzen, erneut unter Beweis gestellt werden. Setzt man **1** in mindestens vierfachem Überschuß ein, so entsteht in Tetrahydrofuran der erwartete Komplex **5**:



Die Verbindung **5** ist der erste Komplex, der mehr als drei Zirkonocenfragmente enthält. Er konnte eindeutig durch ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Im IR-Spektrum (in Tetrahydrofuran) sind für die Carboxylatgruppen $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1606 bzw. 1568 cm^{-1} für die symmetrischen und bei 1445 bzw. 1430 cm^{-1} für die asymmetrischen Schwingungen zu sehen.

Das ^1H -NMR-Spektrum kann man sich anhand einer schematischen Abbildung plausibel machen (Fig. 1).

Das Molekül besitzt eine Spiegelebene, die durch folgende Atome und Fragmente verläuft: $\text{Et-Zr-O-C-CO-O-Zr-Et}$. Für die Cp-Liganden beobachtet man vier verschiedene Signale gleicher Intensität im Bereich von $\delta = 5.89$ bis 5.95 ppm , und zwar jeweils eines für die Cp_2Zr -Fragmente an der Hydroxy- und an der mittleren Carboxylatgruppe sowie je eines für die beiden nach vorne und die nach hinten weisenden Cp-Liganden der spiegelbildlich symmetrischen terminalen Carboxylatgruppen. Für die diastereotopen Methylenprotonen des Brückenliganden erscheint ein AB-Spinsystem bei ungefähr $\delta = 2.7 \text{ ppm}$. Die Signale der Ethyl-

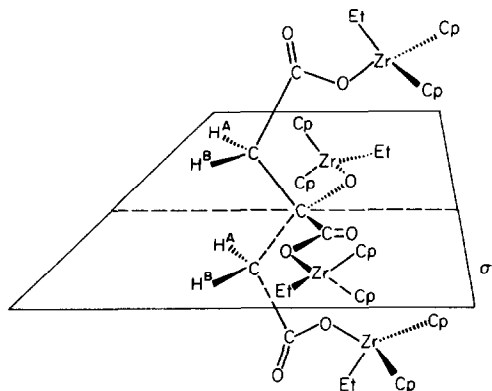
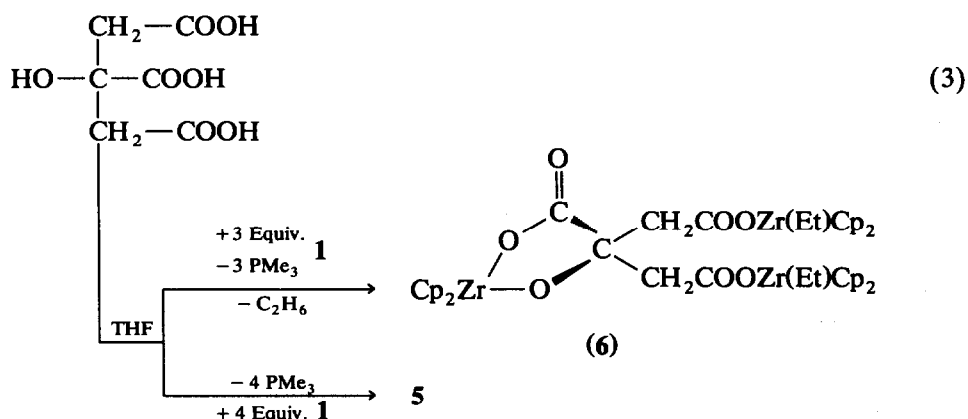


Fig. 1. Schematische Darstellung von **5**.

liganden am Zr überlappen im Bereich von $\delta = 1.6$ bis 1.3 ppm für die Methylgruppen und im Bereich $\delta = 1.1$ bis 0.9 ppm für die Methylengruppen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für die Kohlenstoffatome der Cp-Liganden ebenfalls vier Signale im Bereich von $\delta = 111.2$ bis 111.5 ppm. Unsicher ist wegen ihrer geringen Intensität die Zuordnung des quartären und der beiden benachbarten Kohlenstoffatome des Brückenliganden.

Führt man die Reaktion bei höherer Verdünnung (z.B. 400 mg **1** in 150 ml Tetrahydrofuran) so durch, daß man die in Tetrahydrofuran gelöste Zitronensäure möglichst rasch zuspritzt, dann beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum des Produkts neben dem bereits beschriebenen Signal für die CH_2 -Gruppen von **5** noch ein zweites, kleineres AB-System bei etwa $\delta = 2.95$ ppm. Der Anteil des ebenfalls symmetrischen Nebenprodukts **6** lag stets unter 15% und es konnte nur anhand dieses Signals entdeckt werden. Die Resonanzen im Cp-Bereich lagen mit ihrer Intensität gerade in der Größenordnung der Verunreinigungen und konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.



Komplex **6** bildet sich offenbar nur dann, wenn durch hohe Verdünnung und rasche Durchmischung der Edukte ein lokaler Unterschub an **1** entsteht und die intramolekulare Cyclisierung zur Konkurrenzreaktion wird.

Ein ähnliches Strukturelement weist der Metallacyclus $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ auf, der neben dem zweikernigen Komplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})\text{O}]_2(o\text{-C}_6\text{H}_4)$ aus **1** und Brenzkatechin dargestellt werden kann [6] und schon früher beschrieben wurde [12].

Durch Umsetzung von **1** mit Pentaerythrit konnte ein symmetrischer vierkerniger Komplex hergestellt und ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Probleme traten mit der Löslichkeit des Alkohols auf. Das polarste zur Verfügung stehende Lösungsmittel war Tetrahydrofuran. Die besten Resultate wurden erhalten, wenn der Alkohol im Hochvakuum mit einem Heißluftgebläse sublimiert und an der Innenseite eines Schlenkrohres niedergeschlagen wurde. Nach Zugabe von Tetrahydrofuran löste sich dieser Film im Ultraschallbad von der Glaswand ab und bildete eine feine Suspension, die dann zu einer Lösung von **1** in Tetrahydrofuran gegeben wurde. Die Dauer der Umsetzung war mit 2–3 h um ein vielfaches länger als bei der Zitronensäure. Als Produkt resultierte ein orangegelber Feststoff, der den vierkernigen Komplex **7** im Gemisch mit Zerfallsprodukten, die nicht abgetrennt werden konnten, enthielt.

Versuche, Komplexe mit sechs Zirkonocenethylfragmenten darzustellen, schlugen fehl. Entsprechende Experimente mit Hexahydroxybenzol, Hexahydroxymethylbenzol und Mellitsäure scheiterten an der geringen Löslichkeit dieser Verbindungen in Tetrahydrofuran.

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 Ausgangsverbindung $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ (**1**) wurde nach Literaturangabe dargestellt [1,2].

Umsetzung von 1 mit Glycerin, 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-1,3-propandiol und Phloroglucin

Allgemeine Vorschrift: 440 mg (1.36 mmol) **1** werden in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst. Man gibt unter Rühren ein drittel Äquivalent des jeweiligen Triols dazu, das vorher in Tetrahydrofuran gelöst wurde. Die Lösung wird 1 h gerührt und die Farbe ändert sich dabei von orange nach hellgelb. Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen, der Rückstand mit einem Pentan/Toluol-Gemisch gewaschen und anschließend in Toluol mit wenig Tetrahydrofuran gelöst. Nach Eintropfen der Lösung in kaltes Pentan fällt das Produkt flockig aus. Nach dem Dekantieren wird der Rückstand im HV getrocknet. Ausbeuten: 35–45%. **2**: Fp. 95°C; Gef.: C, 54.93; H, 5.86; $\text{C}_{39}\text{H}_{50}\text{O}_3\text{Zr}_3$ (840.37) ber.: C, 55.73; H, 5.99%.

Die Komplexe **2–4** sind in Pentan völlig unlöslich und lösen sich auch nur mäßig in Toluol, während sie in Tetrahydrofuran gut in Lösung gehen.

Umsetzung von 1 mit Zitronensäure

770 mg (2.37 mmol) **1** werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf 0°C abgekühlt. Hierzu gibt man unter Rühren innerhalb von 15 min 75.7 mg (0.39 mmol) Zitronensäure, gelöst in 15 ml Tetrahydrofuran. Die orange Lösung färbt sich dabei gelb. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im HV wird der Rückstand mit 100 ml Pentan gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute an **2** (laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum): ca. 75% bzgl. Zitronensäure.

Variante: 400 mg (1.23 mmol) **1** werden in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf 0°C abgekühlt. Gibt man hierzu möglichst rasch eine Lösung von 59.1 mg (0.31 mmol) Zitronensäure, gelöst in 40 ml Tetrahydrofuran so erhält man nach analoger Aufarbeitung ein Produktgemisch, das zu etwa 15% (maximal) den cyclischen Dreikernkomplex **6** enthält.

Umsetzung von 1 mit Pentaerythrit

640 mg (1.97 mmol) **1** werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur mit einer feinen Suspension von 38.2 mg (0.28 mmol) Pentaerythrit in 60 ml Tetrahydrofuran versetzt. Die zunächst orange Suspension wird unter Lichtausschluß 15–30 min bei Raumtemperatur gerührt, bis sie gelb und klar wird. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 100 ml Pentan gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute an **7** (laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum): ca. 20% bzgl. Pentaerythrit.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 H.G. Alt, C.E. Denner, U. Thewalt und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C83.
- 2 P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Ruffínska, B. Gabor, C. Krüger und P. Betz, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1035.
- 3 T. Takahashi, M. Tamura, M. Saburi, Y. Uchida und E. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 852.
- 4 H.G. Alt und C.E. Denner, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) C15.
- 5 H.G. Alt und C.E. Denner, *J. Organomet. Chem.*, 391 (1990) 53.
- 6 H.G. Alt und C.E. Denner, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 53.
- 7 H.G. Alt und C.E. Denner, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) 91.
- 8 G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1767.
- 9 K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker und C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3353.
- 10 G. Erker, R. Schlund, M. Albrecht und C. Sarter, *J. Organomet. Chem.*, 353 (1988) C27.
- 11 U. Thewalt, S. Klima und K. Berhalter, *J. Organomet. Chem.*, 342 (1988) 303.
- 12 K. Andrá und E. Hille, *Z. Chem.*, 8 (1968) 65.