



ELSEVIER

Journal of Organometallic Chemistry 501 (1995) 189–194

Journal
of Organo
metallic
Chemistry

Darstellung und regioselektive Reaktionen des phosphinfreien Zirconocen–Alkin-Komplexes $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(^t\text{BuC}_2\text{SiMe}_3)$ [☆]

C. Lefeber, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V.V. Burlakov ¹, U. Rosenthal ^{*,2}*Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "Komplekxkatalyse" an der Universität Rostock, Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock, Deutschland*

Eingegangen den 18. April 1995

Abstract

The reaction of Cp_2ZrCl_2 with magnesium and $^t\text{BuC}_2\text{SiMe}_3$ in tetrahydrofuran yields the first zirconocene complex with an alkyl substituted alkyne without additional phosphine ligands $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(^t\text{BuC}_2\text{SiMe}_3)$ **1**. That complex is stable at room temperature and was characterized by its IR and NMR spectra. The spectroscopical data of **1** were compared with those of the well known complex of that type $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ **2** to study the influence of different sterical and electronical influences of the substituents (^tBu and SiMe_3) upon alkyne complexation.

The chemo- and regio-selectivity of complex **1** was studied in a hydrogen transfer reaction and in reactions with carbon dioxide and acetone. The results show mostly a kinetically favored reaction at the Si-substituted C-atom of the complexed alkyne, giving the β - SiMe_3 -product, which rearranges into the thermodynamically more stable α - SiMe_3 -substituted products. In contrast to titanocene in the case of zirconocene complexes coupling reactions of $\text{RC}\equiv\text{CSiMe}_3$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, ^t\text{Bu}$) could be realized.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Cp_2ZrCl_2 mit Magnesium und $^t\text{BuC}\equiv\text{CSiMe}_3$ in Tetrahydrofuran liefert das erste Beispiel eines Zirconocen-Komplexes mit einem alkylsubstituierten Alkin ohne zusätzliche Phosphin-Liganden $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(^t\text{BuC}_2\text{SiMe}_3)$ **1**. Dieser Komplex ist stabil bei Raumtemperatur und wurde durch seine IR- und NMR-Spektren charakterisiert.

Die spektroskopischen Daten von **1** wurden mit denen des bekannten Komplexes gleichen Typs $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ **2** verglichen, um den Einfluß der unterschiedlichen Substituenten (^tBu und SiMe_3) auf die Alkin-Komplexierung zu untersuchen.

Die Chemo- und Regioselektivität von Komplex **1** wurde in einer Wasserstofftransfer-Reaktion sowie in Reaktionen mit Kohlendioxid und Aceton untersucht. Die Ergebnisse zeigen meist eine kinetisch begünstigte Reaktion am Si-substituierten C-Atom des komplexierten Alkins zu β - SiMe_3 -Produkten, die sich in die thermodynamisch stabileren α - SiMe_3 -Produkte umlagern. Abweichend von den Resultaten für Titanocen sind bei den Zirconocen-Komplexen Kupplungsreaktionen der Alkine $\text{RC}\equiv\text{CSiMe}_3$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, ^t\text{Bu}$) möglich.

Keywords: Alkyne; Cyclopentadienyl; Early transition metals; Trimethylsilyl; X-ray diffraction; Zirconium

1. Einführung

Regioselektive Verknüpfungen von zwei disubstituierten Alkinen am Zirconocenrumpfkomples sind aus-

gehend von Zirconocen–Alkin–Phosphin-Komplexen des Typs $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PR}_3)(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2)$ und von in situ erzeugten, instabilen fremdligandfreien Zirconocen–Alkin-Komplexen " $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2)$ " bisher nur vereinzelt beschrieben worden [1]. Die Untersuchung entsprechender Regioselektivitäten von ähnlichen fremdligandfreien Titanocen–Alkin-Komplexen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2\text{SiMe}_3)$ ($\text{R} = \text{Ph}, ^t\text{Bu}, ^n\text{Bu}, ^n\text{Pr}$) ist Inhalt einer vorangehenden Arbeit [2].

Wir haben kürzlich einen Zirconocen–Alkin-Komplex ohne stabilisierende Phosphin-Liganden $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ dargestellt [3] und hinsichtlich der THF-Abspaltung [3], der Chemo- und Regioselektivität gegenüber Wasser [4], Kohlendioxid [4] sowie Aceton

[☆] Herrn Prof. Herbert Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet.

* Corresponding author.

¹ Als Gast vom Institut für Elementorganische Verbindungen der Russischen Akademie der Wissenschaften, Moskau.

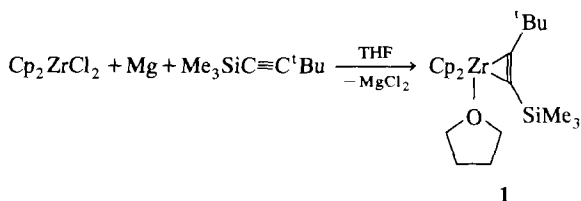
² Im Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e.V. Herrn Prof. Dr. G. Oehme wird für die Aufnahme der Arbeitsgruppe im Institut gedankt. Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und den Fonds der chemischen Industrie gefördert.

[5] untersucht. Studien zur Regioselektivität von Alkin-Komplexen des Typs $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(\text{R}^1\text{C}_2\text{SiMe}_3)$ konnten nicht ausgeführt werden, da entsprechende Verbindungen mit Alkyl-Gruppen bisher unbekannt waren.

Unsere Untersuchungen erstreckten sich deshalb auf Versuche, solche Verbindungen mit unsymmetrisch substituierten Alkinen darzustellen, diese spektroskopisch und strukturell mit der bekannten Verbindung zu vergleichen sowie die gefundenen Daten im Zusammenhang mit Regioselektivitäten zu studieren.

2. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung von Zirconocendichlorid mit Magnesium in Anwesenheit von 1-(Trimethylsilyl)-2-*t*-butyl-acetylen bildet sich bei Raumtemperatur in THF das Metallacyclopropen $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(^t\text{BuC}_2\text{SiMe}_3)$ **1** (Gl.1).



1 kristallisiert aus *n*-Hexan in orangefarbenen Plättchen, die sich unter Argon oberhalb 85 °C zersetzen und sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich sind. Verbindung **1** ist vorzüglich löslich in THF.

Das IR-Spektrum von **1** zeigt bei 1611 cm^{-1} eine starke Bande, die der Valenzschwingung der koordinierten C–C-Dreifachbindung zuzuordnen ist und im Erwartungsbereich für Alkin-Komplexe mit Metallacyclopropenstruktur liegt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** ergibt jeweils Singuletts für die SiMe_3 -Gruppe ($\delta = 0.07$ ppm), die ^tBu -Gruppe ($\delta = 1.13$ ppm) und die beiden Cp-Ringe ($\delta = 5.68$ ppm).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man neben den entsprechenden Signalen der Alkinsubstituenten und der Cp-Ringe die der beiden alkinischen C-Atome bei extrem tiefem Feld. In Tabelle 1 sind einige spektroskopische Daten der Verbindung im Vergleich mit denen ähnlicher Verbindungen dieses Typs und der dazugehörigen Alkine zusammengestellt.

Die starke Tieffeldverschiebung im Komplex **1** ($\delta = 168.7$ (C-Si) und 223.4 (C- ^tBu) ppm) im Vergleich zum unkomplexierten Alkin ($\delta = 82.2$ (C-Si), 116.2 (C- ^tBu) ppm) ist eigentlich typisch für Verbindungen mit Alkinen, die man formal als Vier-Elektronen-Donatoren auffassen kann [6]. Vergleicht man diese Daten jedoch mit denen des $\text{Cp}_2\text{Ti}(^t\text{BuC}_2\text{SiMe}_3)$ ($\delta = 205.4$ (C-SiMe₃) und $\delta = 236.5$ (C- ^tBu) ppm) so fällt die große Differenz zwischen beiden Werten bei der Zirconiumverbindung **1** auf. Dieser Befund könnte auf

Tabelle 1

Spektroskopische Daten verschiedener Alkin-Komplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{RC}_2\text{R}')$ und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(\text{RC}_2\text{R}')$ sowie der entsprechenden freien Alkine $\text{RC}_2\text{R}'$. NMR-Spektren wurden in THF- d_8 aufgenommen

	[2] ^a	1 ^b	2 ^c	[2] ^d
R–C≡C–R'				
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (cm^{-1})	2157	2157	2107	2107
$\delta(\text{CR})/\delta(\text{CR}')$ (ppm)	82.2/116.2	82.2/116.2	114.0	114.0
<i>Komplex</i>				
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (cm^{-1})	1686	1611	1581	1687
$\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (cm^{-1})	471	546	526	420
$\delta(\text{CR})/\delta(\text{CR}')$ (ppm)	205.3/236.4	168.7/223.4	212.9	244.9
$\Delta\delta(\text{CR})/\Delta\delta(\text{CR}')$ (ppm)	123.1/120.2	86.5/107.2	98.9	130.9

^a R = SiMe₃; R' = ^tBu ; M = Ti.

^b R = SiMe₃; R' = ^tBu ; M = Zr.

^c R = SiMe₃; R' = SiMe₃; M = Zr.

^d R = SiMe₃; R' = SiMe₃; M = Ti.

eine, durch Elektronendelokalisierung hervorgerufene, geringe Alkin-Polarisation im fremdligandfreien Ti-Komplex (Alkin als 4e⁻-Donator) und eine verstärkte Polarisierung im THF–Zr-Komplex **1** (Alkin als 2e⁻-Donator) hindeuten.

Zudem ergeben die Daten aus Tabelle 1 bei den Zr-Komplexen **1** und **2** Koordinationsverschiebungen der alkinischen C-Signale von unter 120 ppm, wobei die silylsubstituierten C-Atome in **1** kleinere Verschiebungen zeigen. Dieses Ergebnis steht dem in zusätzligandfreien Titanocen–Alkin-Komplexen entgegen [7] und deutet ebenfalls darauf hin, daß das Alkin in **1** als Zwei-Elektronen-Donator fungiert.

Von Verbindung **1** konnten durch Kristallisation aus *n*-Hexan Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse [8] gewonnen werden. Dabei ergibt sich ein Strukturmotiv eines unsymmetrisch komplexierten Alkins mit der THF-Koordinierung auf der Seite des silylsubstituierten C-Atoms, das zudem einen größeren Zr–C-Abstand aufweist. Die schlechte Kristallqualität, Fehlorderungen des koordinierten THF-Liganden und der Alkinsubstituenten sowie im Kristall eingeschlossenes THF verhindern eine qualitativ hochwertige Verfeinerung der Struktur.

Die Daten der Verbindung **1** ergänzen zum schon bekannten Komplex des Bis-trimethylsilyl-acetylen die spektroskopischen Vergleiche besonders hinsichtlich elektronischer Substituenteneffekte, da beide Substituenten eine nahezu gleichgroße Raumerfüllung aufweisen [9]. Aus diesem Grunde ist die Verbindung **1** sehr gut geeignet, regioselektive Verknüpfungsreaktionen des komplexierten Alkins näher zu untersuchen und diese in Bezug zu den spektroskopischen Daten zu setzen. Ein Vergleich mit den schon untersuchten Regioselektivitäten der analogen Titanocenverbindung [2] verdeutlicht darüber hinaus den Einfluß der Zentralatome Ti und Zr.

Wie vom Komplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ **2** bekannt [3], ist der THF-Ligand im Alkin-Komplex sehr locker koordiniert und wird schon beim Auflösen der

Tabelle 2
Kristallographische Daten der Verbindung 5

	5
Summenformel	C ₄₀ H ₅₆ O ₄ Si ₂ Zr ₂
Molekulargewicht (g mol ⁻¹)	839.5
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterparameter	
a (Å)	10.147(8)
b (Å)	10.709(8)
c (Å)	10.905(7)
α (Grad)	68.92(6)
β (Grad)	65.95(6)
γ (Grad)	65.79(6)
V (Å ³)	960.1(14)
Formeleinheiten Z	2
Dichte ber. (g cm ⁻³)	1.45
Abs. Koeff. μ (Mo K α) (cm ⁻¹)	6.4
Gemessene Reflexe	3578
Symmetrieunabhängige Reflexe	3370
Beobachtete Reflexe [I ≤ 2σI]	2928
Anzahl der verfeinerten Parameter	217
R ₁ [I ≤ 2σI]	0.032
wR ₂	0.088
Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.539

schon bekannten Verbindungen des gleichen Grunderüsts mit anderen Substituenten, so daß hier auf eine weitere Diskussion verzichtet werden soll [4,9].

Die analogen Titanocen-Alkin-Komplexe ohne zusätzliche Liganden, z.B. Cp₂Ti(Me₃SiC₂SiMe₃) und Cp₂Ti(PhC₂Ph) reagieren mit Kohlendioxid unter Ab-

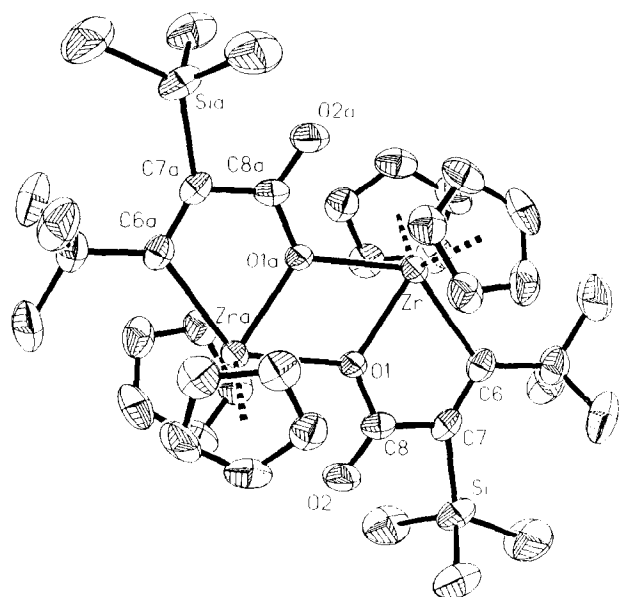


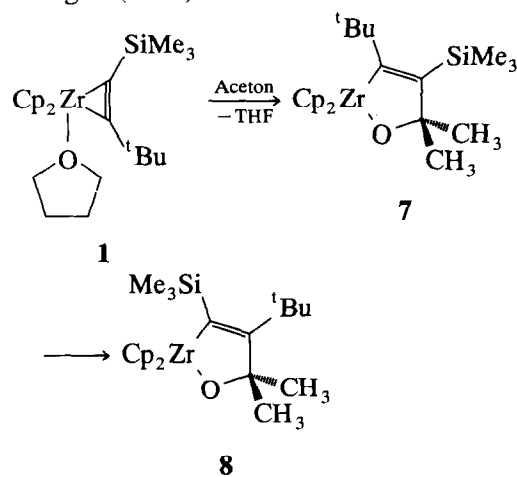
Abb. 2. Struktur von 5 im Kristall (ORTEP-Plot 50% Wahrscheinlichkeit), ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Zr–O(1) 2.361(3), Zr–O(1a) 2.163(3), Zr–C(6) 2.436(4), C(6)–C(7) 1.354(6), C(7)–C(8) 1.467(6), O(1)–C(8) 1.345(5); O(1)–Zr–O(1a) 63.42(11), O(1)–Zr–C(6) 71.38(13), O(1a)–Zr–C(6) 134.80(12), C(6)–C(7)–Si 139.5(3), O(1)–C(8)–O(2) 118.9(4).

spaltung der Hälfte des Alkins und der Ausbildung von zweikernigen Titanocen-σ-alkyden-carboxylatkomplexen [12], die erst nach der Reaktion mit Sauerstoff monomere Titanafuranon-Komplexe ergeben, welche mit 5 vergleichbar sind. Mit dem Komplex Cp₂Ti(^tBuC₂SiMe₃) gelingt dagegen keine Alkin-Verknüpfung, da sich Titanocen-Carbonyl- und -Carbonat-Komplexe bilden [2].

Die Zirconocen-Komplexe Cp₂Zr(THF)(RC₂SiMe₃) (R = ^tBu 1, SiMe₃ 2) reagieren mit Wasser unterschiedlich und völlig anders als ähnliche Titanocen-Alkin-Komplexe Cp₂Ti(RC₂SiMe₃) (R = SiMe₃). Bei den Titan-Verbindungen erfolgt eine partielle Alkinabspaltung unter Wasserstoffentwicklung und man erhält undefinierte paramagnetische Produktgemische [2]. Bei den Zirconiumverbindungen wird nur bei 2 das Zirconacyclopropen definiert acidolytisch geöffnet und wahrscheinlich über eine Zirconium-Hydroxy-σ-alkyden-Verbindung ein Zirconoxan-σ-alkyden-Komplex gebildet [4]. Die Reaktion von 1 mit Wasser ergibt dagegen einen anderen Reaktionsverlauf und Produktgemische, die nicht charakterisiert werden konnten.

Als Ursache für den unterschiedlichen Reaktionsablauf der Titanocen- und Zirconocenkomplexe kann der größere Atomradius des Zirconiums vermutet werden, der im ersten Schritt eine gleichzeitige Koordinierung von Alkin und Wasser ermöglicht, die im zweiten Schritt zur Protonenübertragung führt.

Die Reaktion des Komplexes Cp₂Zr(THF)(Me₃SiC₂SiMe₃) 2 mit Aceton führt unter Verknüpfung von Alkin und Carbonyl-Gruppe zur direkten Ausbildung eines Zirconadihydrofurans Cp₂Zr–C(SiMe₃)=C(SiMe₃)–C(Me₂)–O, das eine beträchtliche Neigung zur Rückspaltung zeigt [5]. Setzt man nun die Verbindung Cp₂Zr(THF)(^tBuC₂SiMe₃) 1 unter vergleichbaren Bedingungen mit Aceton um, so kann NMR-spektroskopisch gezeigt werden, daß sich zunächst das kinetisch kontrollierte Verknüpfungsprodukt mit der Silylgruppe in β-Position 7 bildet, das sich nach einiger Zeit in das thermodynamisch stabilere α-Produkt 8 umlagert (Gl. 4).



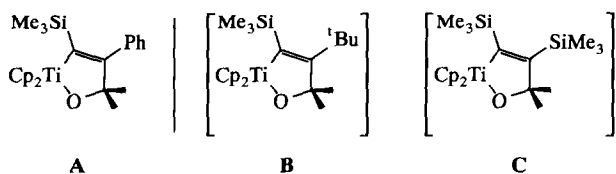
Die recht "ähnlichen" Alkylsubstituenten ermöglichen hier eine untersuchbare Konkurrenz beider Produkte. Die analogen Titan-Komplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{}^t\text{BuC}_2\text{SiMe}_3)$ ergeben dagegen unter vergleichbaren Bedingungen wohl wegen des geringeren Atomradius des Titans und der deshalb ausgeprägten sterischen Restriktionen keine Koppelungsprodukte [2]. Die Verbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhC}_2\text{SiMe}_3)$ mit recht "unterschiedlichen" Substituenten im sterisch weniger überfrachteten Komplex liefert gleich das Produkt mit der Silyl-Einheit in α -Position [2], ohne daß das andere Isomer nachgewiesen werden konnte. Bei in situ gebildetem " $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PhC}_2\text{SiMe}_3)$ " ist dementsprechend auch bei der Umsetzung mit Acetophenon die Bildung des α -silyl-substituierten Produktes gefunden worden [2].

3. Schlußfolgerung

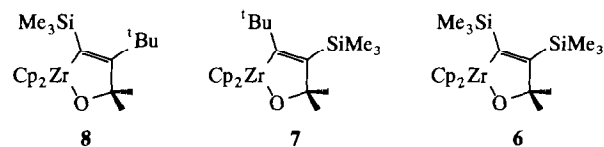
Insgesamt zeigen die Komplexe $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(\text{}^t\text{BuC}_2\text{SiMe}_3)$ **1** und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ **2** eine weitgehend identische Chemospezifität. Hinsichtlich der Regioselektivität sind wie bei den analogen Titan-Komplexen elektrophile Reaktionen am silylsubstituierten Alkin-C-Atom kinetisch favorisiert, und das thermodynamisch weniger stabile Isomer wandelt sich dann langsam (Aceton) oder nicht (Kohlendioxid) in das stabilere Isomer um. Der Grund scheint darin zu liegen, daß der Metallacyclus **7** leicht gespalten werden kann und in Lösung nach Dissoziation erneut reagieren kann. Im Falle des Produktes mit CO_2 ist das entstandene Dimer **5** durch zusätzliche Zr-O-Bindungen so stabil, daß die Umwandlung in das α -SiMe₃-Produkt unterbleibt. Ein Grund dafür könnte auch die schlechte Löslichkeit von **5** sein.

Erhebliche Unterschiede ergeben sich beim Vergleich der o.g. Zirconium-Komplexe **1** und **2** mit den analogen Titan-Komplexen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{}^t\text{BuC}_2\text{SiMe}_3)$ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$. Für die Titanocen-Komplexe sind Substitutionsreaktionen und für die Zirconocen-Komplexe Verknüpfungsreaktionen der Alkine favorisiert (z.B. Reaktionen mit Aceton oder Kohlendioxid). Dieser Befund kann insgesamt durch den größeren Atomradius des Zr und die dadurch bedingten sterischen Gegebenheiten am Zentralatom erklärt werden. Dabei fallen die sterischen Verhältnisse an der β -Position zum Metall jeweils besonders im Vergleich zu der α -Position ins Gewicht.

Demzufolge ist beim Titanocen in der Reihe nur **A** realisierbar [2].



Am größeren Zirconium sind dagegen alle Komplexe **6**, **7** und **8** herstellbar, zeigen aber eine unterschiedliche Stabilität.



Zwei größere Gruppen in **6** bewirken, daß diese Verbindung dissoziiert. Die geringfügig kleinere ${}^t\text{Bu}$ -Gruppe ergibt eine Stabilisierung von **8** und bewirkt die gefundene Cycloreversion von **7** in **8**.

4. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit Natriumtetraethylaluminat getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert. Spektroskopische Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt: Nicolet Magna 550-IR-Spektrometer, Bruker ARX 400-NMR-Spektrometer, AMD 402-Massenspektrometer.

Die Kristallstrukturdaten wurden mit einem CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung aufgenommen; Strukturlösung mit direkten Methoden SHELXS-86 (G.N. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* 46 (1990) 467), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem kleinsten Quadrate-Verfahren bezüglich F² mit SHELXL-93 (G.M. Sheldrick, noch unveröffentlicht), Strukturdarstellung mit ORTEP. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

4.1. $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(\text{}^t\text{BuC}_2\text{SiMe}_3)$ **1**

Cp_2ZrCl_2 (3.65 g, 12.5 mol) und 0.30 g (12.5 mmol) Magnesiumspäne werden in 20 ml THF suspendiert und mit 1.93 g (12.5 mmol) ${}^t\text{BuC}_2\text{SiMe}_3$ versetzt. Die farblose Suspension ändert während der Reaktion die Farbe nach grün-braun. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert und das Produktgemisch auf eine Fritte gegeben. Mit einem THF/*n*-Hexan-Gemisch (1:3) wäscht man den Feststoff bis zum Verbleiben eines grau-grünen Rückstandes und die Waschlösung wird verworfen. Das restliche Produkt wird nun durch Auflösen in 150 ml Lösungsmittelgemisch von den unlöslichen Magnesiumsalzen getrennt und die erhaltene Lösung im Vakuum auf die Hälfte eingedampft. Durch Kristallisation bei -30°C erhält man nach Isolierung und Trocknung im Vakuum den grün-braunen Komplex **1**. Ausbeute: 64%, Fp.: 85°C (Zers.); IR 1611 cm^{-1} (ν ($\text{C}\equiv\text{C}$)); ${}^1\text{H-NMR}$ (THF-*d*₈): δ /ppm 0.07 (s, 9H, SiMe₃), 1.13 (s, 9H,

¹Bu), 1.77, 3.62 (m, 8H, THF), 5.68 (s, 10H, Cp); ¹³C-NMR (THF-*d*₆): δ/ppm 3.2 (SiMe₃), 32.6 (C(CH₃)₃), 41.2 (C(CH₃)₃), 25.7, 68.1 (THF), 106.9 (Cp), 168.7 (CSiMe₃), 223.4 (C¹Bu).

4.2. $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Zr}-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{tBu})(\text{H}) (\mu\text{-}\eta^1 : \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]_2$ **3**

Komplex **1** (1.05 g, 2.34 mmol) wird in 20 ml Benzol aufgenommen, die erhaltene Lösung filtriert und im Vakuum auf 5 ml eingengt. Nach 24 h bilden sich farblose Kristalle, die vom Lösungsmittel getrennt und mit kaltem Hexan gewaschen werden. Nach dem Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das kristalline farblose Produkt **3** erhalten. Ausbeute: 38%; Fp.: 143 °C (Zers.); Elementaranalyse: ber.: C, 60.47; H, 7.51%; gef.: C, 60.36; H, 7.71%.

Komplex **3** wird in zwei Isomeren im Verhältnis 2.3:1 gebildet.

Hauptkomponente: ¹H-NMR (Benzol-*d*₆) δ/ppm 0.40 (s, 18H, SiMe₃), 1.02 (s, 18H, C(CH₃)₃), 5.69 (s, 10H, η⁵-Cp), 4.88, 5.10, 6.28, 6.46 (m, je 2H, η⁵, η¹-Cp), 5.76 (s, 2H, CH); ¹³C-NMR (Benzol-*d*₆) δ/ppm 3.2 (SiMe₃), 30.8 (C(CH₃)₃), 36.5 (C(CH₃)₃), 107.5 (η⁵-Cp), 111.8, 112.3, 120.7, 122.2, 135.9 (η⁵, η¹-Cp), 114.5 (CHSiMe₃, ¹J_{CH} = 109 Hz), 184.0 (C¹Bu).

Nebenkompente: ¹H-NMR (Benzol-*d*₆) δ/ppm 0.43 (s, 18H, SiMe₃), 1.15 (s, 18H, C(CH₃)₃), 5.63 (s, 10H, η⁵-Cp), 4.63, 5.32, 6.25, 6.55 (m, je 2H, η⁵, η¹-Cp), 5.22 (s, 2H, CH); ¹³C-NMR (Benzol-*d*₆) δ/ppm 3.4 (SiMe₃), 30.9 (C(CH₃)₃), 36.4 (C(CH₃)₃), 107.6 (η⁵-Cp), 113.1, 114.0, 118.5, 120.6, 136.4 (η⁵, η¹-Cp), 113.2 (CHSiMe₃, ¹J_{CH} = 108 Hz), 183.5 (C¹Bu).

4.3. $[\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{C}(\text{tBu})=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}]_2$ **5**:

Eine Lösung von 272 mg (0.61 mmol) **1** in 10 ml THF wird im Vakuum vom überstehenden Schutzgas befreit. In das evakuierte Gefäß wird CO₂ eingeleitet. Nach 1 h wird die Lösung braun und es fällt das farblose Produkt aus. Die überstehende Lösung wird dekantiert und der feste Rückstand im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 33%; Fp. 151 °C; IR 1621, 1655 cm⁻¹; Elementaranalyse: ber.: C, 57.23; H, 6.72%; gef.: C, 56.78; H, 6.99%; Die Aufnahme von NMR-Spektren ist wegen der schlechten Löslichkeit von **5** nicht möglich.

4.4. $\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{tBu})-\text{C}(\text{Me}_2)-\text{O}$ **8** und $\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{C}(\text{tBu})=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{C}(\text{Me}_2)-\text{O}$ **7**

Eine Lösung von 473 mg (1.06 mmol) **1** in 15 ml THF wird mit 1 ml Aceton versetzt. Die Farbe der Lösung ändert sich sofort von grün nach gelb. Nach 1 h bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile abkondensiert und man erhält ein Gemisch von **7** und **8**

im NMR-spektroskopisch bestimmten Verhältnis von 4:1. Nach 16 h in Benzol-*d*₆ ist das Verhältnis von **7** zu **8** nur noch 1:1.5 und nach 48 h 1:3.

Ausbeute von **8**: 59%; Fp.: 90 °C. **7**: ¹H-NMR (Benzol-*d*₆) δ/ppm 0.43 (s, 9H, SiMe₃), 1.07 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.44 (s, 6H, CH₃), 6.12 (s, 10H, Cp); ¹³C-NMR (Benzol-*d*₆) δ/ppm 7.3 (SiMe₃), 30.2 (CH₃), 33.6 (C(CH₃)₃), 39.2 (C(CH₃)₃), 88.0 (C–O), 112.7 (Cp), 168.1 (CSiMe₃), 213.2 (C¹Bu). **8**: ¹H-NMR (Benzol-*d*₆) δ/ppm 0.24 (s, 9H, SiMe₃), 1.26 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.47 (s, 6H, CH₃), 6.09 (s, 10H, Cp); ¹³C-NMR (Benzol-*d*₆) δ/ppm 6.7 (SiMe₃), 30.5 (CH₃), 34.0 (C(CH₃)₃), 40.3 (C(CH₃)₃), 91.5 (C–O), 113.2 (Cp), 184.0 (CSiMe₃), 185.4 (C¹Bu).

Literatur und Bemerkungen

- [1] (a) S.L. Buchwald und R.B. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 2870; (b) T. Takahashi, M. Kitora und Z. Xi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1995) 361; T. Takahashi, D.R. Swanson und E. Negishi, *Chem. Lett.*, (1987) 623; T. Takahashi, M. Kageyama, V. Denisov, R. Hara und E. Negishi, *Tetrahedron Lett.*, **34** (1993) 687; (c) B.C.V. Wageningen und T. Livinghouse, *Tetrahedron Lett.*, **30** (1989) 3495; A.S. Guram und R.F. Jordan, *Organometallics*, **10** (1991) 3470; (d) G. Erker, R. Zwettler, C. Krüger, I. Hyla-Kryspin und R. Gleiter, *Organometallics*, **9** (1990) 524.
- [2] C. Lefebvre, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V.V. Burlakov und U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.*, vorgehende Arbeit.
- [3] U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V.V. Burlakov und V.B. Shur, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 1228; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **32** (1993) 1193.
- [4] U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V.V. Burlakov und V.B. Shur, *Organometallics*, **12** (1993) 5016.
- [5] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Görls, V.V. Burlakov und V.B. Shur, *J. Organomet. Chem.*, **484** (1994) 203.
- [6] J.L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.*, **29** (1989) 1.
- [7] U. Rosenthal, G. Oehme, V.V. Burlakov, P.V. Petrovskii, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, **391** (1990) 119.
- [8] Kristalldaten für Komplex **1**: Summenformel C₂₃H₃₆O₂SiZr; Molekulargewicht: 448; Gitterparameter: *a* = 19.758(3) Å, *b* = 9.844(10) Å, *c* = 12.000(10) Å, Raumgruppe: *Pna*2₁, *V* = 2334.5(5) Å³; *Z* = 8; Dichte ber.: 1.54 g cm⁻³; gemessene Reflexe: 2155, symmetrieunabhängige Reflexe: 2155, beobachtete Reflexe [*I* ≤ 2σ(*I*): 1139; Anzahl der verfeinerten Parameter: 163; *R* = 0.0858; *R*_w = 0.2381; Restelektronendichte = 0.81.
- [9] H.F. Klein, M. Zwiener, A. Petermann, T. Jung, G. Cordier, B. Hammerschmitt, U. Flörke, H.J. Haupt und Y. Dartiguenave, *Chem. Ber.*, **127** (1994) 1569.
- [10] I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, C. Krüger, R. Zwettler und G. Erker, *Organometallics*, **9** (1990) 517.
- [11] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack und V.V. Burlakov, *Angew. Chem.*, **106** (1994) 1946–1948; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **33** (1994) 1850.
- [12] (a) V.V. Burlakov, V.R.A. Yanovskii, Yu. T. Struchkov, O.G. Ellert, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem. USSR*, **2** (1989) 634; (b) V.V. Burlakov, A.V. Polyakov, A.I. Yanovskiy, Yu. Struchkov, V.B. Shur, M.E. Vol'pin, U. Rosenthal und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, **476** (1994) 197.
- [13] G. Erker und R. Zwettler, *J. Organomet. Chem.*, **409** (1991) 179.