

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE

III*. ÜBER ZIRKONORGANISCHE KOMPLEXE MIT CYCLOOCTATETRAEN ALS LIGAND

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr (Deutschland)

HANS-JÜRGEN KABLITZ** und GÜNTHER WILKE

(Eingegangen den 28. August 1972)

SUMMARY

The insoluble complex $(COT)_2Zr$ (I) may be prepared by reduction of $Zr(OR)_4$ with $Al(C_2H_5)_3$ in the presence of cyclooctatetraene (COT) or by treating tetraallylzirconium (II) with COT. I dissolves in $(C_2H_5)_2AlH$ readily to give the 1,1- and 1,2-adducts $(COT)_2Zr[HAL(C_2H_5)_2]_{1 \text{ or } 2}$ (IV) and (III). The reaction of I with gaseous HCl gives $COTZrCl_2$ (VII), which reacts with $RMgX$ to give organometallic derivatives of the type $COTZrR_2$ ($R = CH_3$ (X), C_2H_5 (XII), allyl (XIII) and crotyl (XVIII)). The reaction of $Zr(OR)_4$, COT and $(C_2H_5)_2AlH$ gives $COTZrH_2$ (XIX).

XIII dimerizes butadiene catalytically and stereospecifically to 1,3-*trans*,6-*cis*-octatriene (XIV). The crystalline complex $COTZrC_8H_{12}$ (XVII) has been isolated as an intermediate from the dimerization reaction. In XVII a C_8 -chain is bonded through the zirconium. The constitution of III, X, XII, XIII, XVII and XVIII have been confirmed by their 1H NMR spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Reduktion von $Zr(OR)_4$ mit $Al(C_2H_5)_3$ in Gegenwart von Cyclooctatetraen (COT) oder durch Umsetzung von Tetraallylzirkon (II) mit COT erhält man schwerlösliches $(COT)_2Zr$ (I), das sich jedoch glatt in $(C_2H_5)_2AlH$ löst, wobei 1,1- bzw. 1,2-Addukte $(COT)_2Zr[HAL(C_2H_5)_2]_{1 \text{ u. } 2}$ (IV) und (III) gebildet werden. I gibt mit HCl-Gas $COTZrCl_2$ (VII), aus dem mit $RMgX$ metallorganische Derivate des Typs $COTZrR_2$ mit $R = CH_3$ (X), C_2H_5 (XII), Allyl (XIII) und Crotyl (XVIII) hergestellt werden können. $COTZrH_2$ (XIX) entsteht aus $Zr(OR)_4$, COT und $(C_2H_5)_2AlH$.

XIII dimerisiert Butadien katalytisch und stereospezifisch zu 1,3-*trans*,6-*cis*-Octatrien (XIV). Als Zwischenprodukt der Dimerisation kann ein $COTZrC_8H_{12}$ (XVII) in kristallisierter Form abgefangen werden. In XVII ist eine C_8 -Kette über zwei endständige Allylgruppierungen an das Zirkon gebunden. Über die Konstitution von III, X, XII, XIII, XVII und XVIII können anhand der 1H -NMR-Spektren eindeutige Aussagen gemacht werden.

* II. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Teil der Dissertation, siehe Ref. 2.

EINFÜHRUNG

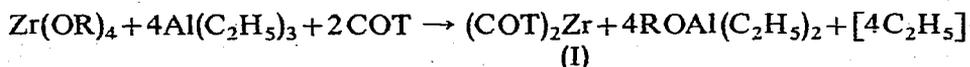
Die Reduktion einer Übergangsmetallverbindung mit Hilfe metallorganischer Verbindungen stellt das Prinzip zur Herstellung von Ziegler-Katalysatoren dar³. Führt man die Reduktion in Gegenwart von geeigneten Komplexbildnern aus, so gelingt nach unseren Erfahrungen sehr allgemein die Synthese von zum Teil sogar äusserst labilen Übergangsmetallkomplexen⁴. Cyclooctatetraen hat sich als ein besonders geeignetes Ligandensystem für die Herstellung von Übergangsmetallkomplexen, in denen das Metall ausschliesslich an olefinische Liganden gebunden ist, erwiesen. Das von uns dargestellte Cyclooctatetraen-nickel ist das erste Beispiel dieser Art⁵. Später haben wir in einer vorläufigen Mitteilung über die Synthese von entsprechenden Titankomplexen $[(\text{COT})_3\text{Ti}_2$ und $(\text{COT})_2\text{Ti}]$ berichtet und bereits erwähnt, dass wir von Chrom, Molybdän, Wolfram, Vanadin und Kobalt analoge Komplexe erhalten haben, wobei die Synthese auch durch Umsetzung von entsprechenden Übergangsmetallverbindungen mit dem Dinatriumsalz des Cyclooctatetraens zu erzielen ist⁶. Gleichzeitig wurde von Dietrich und Dierks⁷ die Röntgenstrukturanalyse des $(\text{COT})_3\text{Ti}_2$ mitgeteilt, die gezeigt hat, dass zwei der drei Cyclooctatetraenmoleküle planar, d.h. offensichtlich als Dianionen zentrosymmetrisch an je eines der beiden Titanatome gebunden sind, während ein Cyclooctatetraen verdrillt zwischen den beiden Metallatomen steht.

Offensichtlich angeregt durch unsere erste Notiz haben später Dall'Asta *et al.*⁸ ein $(\text{COT})_2\text{Fe}$ und Streitwieser *et al.* ein $(\text{COT})_2\text{Th}$ ⁹ bzw. ein $(\text{COT})_2\text{U}$ ¹⁰ dargestellt. Insbesondere letzteres, das "Uranocen", hat besonderes Interesse erlangt, da es im Gegensatz zu den anderen Komplexen protolysebeständig, wenn auch äusserst luftempfindlich ist. Die Autoren vermuten, dass die besondere Stabilität auf die Beteiligung von *f*-Orbitalen am Bindungssystem zurückzuführen ist. Laut Röntgenstrukturanalyse besitzt das Molekül zwei ebene Achtringe entsprechend einer D_{8h} -Symmetrie¹¹.

A. DI-CYCLOOCTATETRAEN-ZIRKON (I)

In Verfolgung unserer ersten Beobachtungen, insbesondere beim Titan, haben wir das nächst höhere Element der Gruppe, das Zirkon, daraufhin untersucht, ob dieses Metall, dessen Ionisierungspotential¹² für den Übergang $\text{M}^{3+} \rightarrow \text{M}^{4+}$ etwa 9 eV tiefer liegt als beim Titan¹³, ebenfalls, möglicherweise bevorzugt, COT-Komplexe zu bilden vermag und dabei leichter als das Titan Ladung auf das Cyclooctatetraen zu dessen Dianionbildung abgibt.

Auf drei Wegen gelingt es in der Tat, ein gut kristallisiertes, sehr schwerlösliches Di-cyclooctatetraen-zirkon (I) herzustellen. Nach der bereits konventionellen Methode wird Zirkontetraisopropylat in Gegenwart von COT mit möglichst hydridfreiem (s.S. 256) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ "reduziert", dabei kann die "Reduktion" deutlich über zwei Stufen (45 und 90°) (s.S. 258) gelenkt werden, d.h. eine bei 45° stabile Zwischenstufe reagiert erst bei 90° weiter.

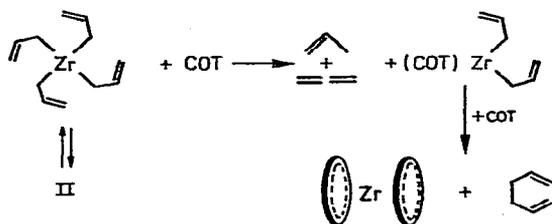


I gibt rotbraune Kristalle, die sehr verdünnte, jedoch intensiv blauviolette

Toluollösungen liefern. Ausbeute 65% der Theorie. Mit hydridfreiem $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ kann die Synthese sofort bei 90° stattfinden, anderenfalls trennt man nach der ersten Stufe schwerlösliche, hydridhaltige Zirkonverbindungen ab.

Zu sehr reinem I gelangt man auf dem zweiten Weg durch Umsetzung von Zirkontetraallyl¹⁴ (II) mit COT bei 20° (3 Tage) oder 50° (12 h). I fällt dabei praktisch quantitativ an. Auch diese Synthese durchläuft offensichtlich zwei Stufen bezüglich der Abspaltung der Allylgruppen. Wie später zu beschreibende Versuche gezeigt haben, werden in der ersten Stufe 2 Allylgruppen als Propylen und vermutlich Allen und die beiden weiteren in der 2. Stufe unter Verknüpfung zu Diallyl abgespalten:

SCHEMA 1.



Die Ausbeute an Diallyl beträgt, bezogen auf II immerhin 46% der Theorie, d.h. zwei Allylgruppen werden nahezu quantitativ als Verknüpfungsprodukt wiedergefunden. Propylen fällt nur zu 16% an, und das durch die hierfür notwendige H-Übertragung entstehende Allen polymerisiert.

Sehr reines I erhält man auch durch die Umsetzung von Zirkontetrachlorid mit Dinatrium-cyclooctatetraen, wobei I durch Extraktion mit Benzol vom Natriumchlorid abgetrennt wird (Ausb. 80%).

I sublimiert bei 10^{-3} – 10^{-4} mmHg und 120° unzersetzt. Es gibt dementsprechend charakteristische Massenspektren mit den Molekülpeaks 298 ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}^{90}\text{Zr}$), 299, 300, 302, 304 im Verhältnis der Zr-Isotope (weitere Angaben siehe experimenteller Teil). Im IR-Spektrum (KBr) tritt die für COT charakteristische C=C-Bande bei 1630 cm^{-1} nicht mehr auf, woraus zu schliessen ist, dass alle C=C-Bindungen beider Ringe am Bindungssystem zum Metall beteiligt sind (siehe experimenteller Teil). Wegen der geringen Löslichkeit von I (~ 0.05 Gew.-% in Toluol) lassen sich keine ^1H -NMR-Spektren erhalten.

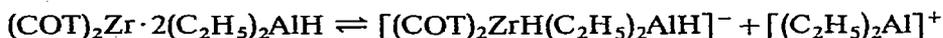
Die Protolyse mit Isopropanol führt zu 1,3,5-Cyclooctatrien und 1,3,6-Cyclooctatrien (23/77, 80%) sowie zu Zirkontetraisopropylat, das in kristallisierter Form erhalten werden kann. I lässt sich unter drastischen Bedingungen (150° , 120 Atm) langsam (20 h) hydrieren, dabei können 53% der 8-Ringe mit 77% Cyclooctan wiedergewonnen werden. Der Rückstand enthält neben einem Teil der KW hydridhaltiges Zirkon, wie die Umsetzung mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ zeigt.

Additionsprodukte von I

$(\text{COT})_2\text{Ti}$ lässt sich bei 60° mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ zum $(\text{COT})_3\text{Ti}_2$ (90%) umsetzen⁶, d.h. ein Teil des Cyclooctatetraens wird vom Titan abgelöst und durch Zusammenlagerung bildet sich ein titanreicherer Komplex. Versetzt man entsprechend bei 20° eine Suspension von I in Toluol mit 2 Äquivalenten $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$, so geht I glatt in Lösung, die nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile nur ein tiefrotes, viskoses

Öl der angenäherten Zusammensetzung $(\text{COT})_2\text{Zr} \cdot 2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ (III) liefert. Das $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ ist ausschliesslich komplexgebunden, wie die Deuterolyse mit 11% iger D_2SO_4 zeigt, denn man findet 83% HD (bez. auf einges. $>\text{AlH}$) und 76% $\text{C}_2\text{H}_5\text{D}$. Mit Pentan-Toluol lässt sich III in ein gelbes, schwerlösliches $(\text{COT})_2\text{Zr} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ überführen, das mit einem weiteren $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ in Toluol sofort wieder in Lösung geht. Bei 10^{-3} – 10^{-4} mmHg und 130° verliert III das $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ langsam, und es bildet sich I zurück. Mit 2 Äquivalenten $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ geht I nicht in Lösung.

Das kryoskopisch in Benzol bestimmte Molekulargewicht von III hängt stark von der Konzentration ab (879 bei 0.0231 Mol III/kg C_6H_6 bzw. 1758 bei 0.393 Mol/kg), d.h. es liegen Di-, Tri- und Tetramere von III vor. III hat gegenüber $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ in Toluol eine erhöhte Leitfähigkeit ($\kappa = 4.3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ gegenüber $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), woraus man auf ionische Anteile schliessen kann, die möglicherweise auf folgende Dissoziation zurückgehen:



Das IR-Spektrum von III weist eine breite Bande bei 2000 – 1400 cm^{-1} mit Maximum bei 1700 cm^{-1} auf, die von einer Al–H-Gruppe in einer Brücke stammt. Das Maximum ist gegenüber dem von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ (1900 – 1600 cm^{-1} , max. 1750 cm^{-1}) um 50 cm^{-1} nach längeren Wellenlängen verschoben. Beim hydridärmeren IV findet man: 1900 – 1300 cm^{-1} , max. 1600 cm^{-1} , d.h. eine noch stärkere Beeinflussung. Aus den bisher diskutierten Befunden schliessen wir auf eine direkte Wechselwirkung zwischen dem Zirkonatomb und dem Hydridwasserstoff des $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$. In III bzw. IV nehmen wir eine Zr–H–Al-Dreizentrenbindung an, die offensichtlich gegenüber einer Al–H–Al-Dreizentrenbindung bevorzugt ist. Die aufgrund der Molekulargewichtsmessungen festgestellte Assoziation der $(\text{COT})_2\text{Zr} \cdot 2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ -Einheiten kann dann auf der Bildung von Al–C–Al-Dreizentrenbindungen beruhen.

Die gute Löslichkeit von III gab die Möglichkeit, wenigstens indirekt anhand von ^1H -NMR-Spektren Aussagen über die Konstitution von I zu machen. Die Spektren von III in Toluol- d_8 sind stark temperaturabhängig (Varian V 4300-2 bei 60 MHz, die τ -Werte werden auf $\tau = 7.85$ vom CH_3 des undeuterten Toluolanteils bezogen, da TMS die Signale des $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ überdecken würde). Bei 90° erhielt man ein gut aufgelöstes Spektrum: τ 4.21 (S, H_{COT}), 8.68 (T, H_{CH_3}), 9.90 (Q, H_{CH_2}), $\text{H}_{\text{COT}}/\text{H}_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}} = 16/22.2$. Das Hydridsignal wird demnach von den Signalen des $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ überdeckt. Das gefundene Intensitätsverhältnis stimmt dann gut mit dem berechneten überein. Misst man bei tieferen Temperaturen (30 , -15 , -60° , siehe Fig. 2), so verbreitern sich die Signale, und das H_{COT} -Signal spaltet bei -15° in zwei Signale (τ 3.97 und 4.25) auf, geht aber bei -60° wieder in einen breiten Berg mit einer Spitze bei τ 4.20 über.

Diese Befunde lassen sich mit der in Fig. 1 vorgeschlagenen Konstitution folgendermassen in Einklang bringen:

(1) Bei 90° tauschen die C_2H_5 -Gruppen ihre Positionen innerhalb und ausserhalb der Brücke schnell aus. Es resultieren ein Triplett und ein Quadruplett.

(2) Dieser Austausch wird bei tieferen Temperaturen langsamer, was zu einer Signalverbreiterung führt.

(3) Die COT-Ringe sind eben gebaut und rotieren bei 90°C so schnell um eine auf den Ringen senkrecht stehende zentrale Achse, dass alle COT-Protonen äquivalent werden.

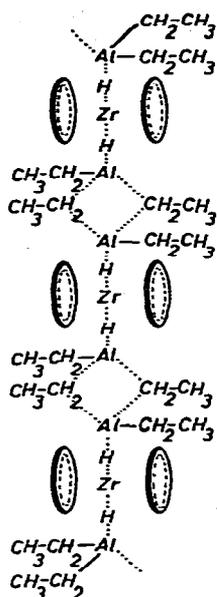
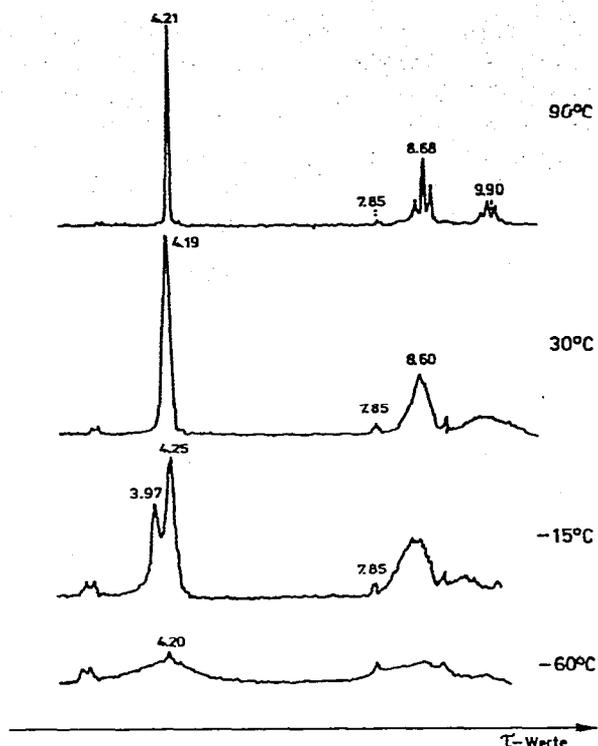
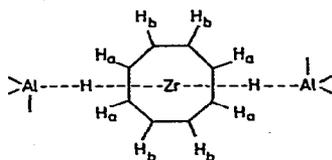


Fig. 1. Strukturvorschlag für III.

Fig. 2. 60-MHz-¹H-NMR-Spektren von III.

(4) Wird die Temperatur gesenkt, so wird die Rotation langsamer, so dass bei ca. -15° zwei Arten von COT-Protonen mit unterschiedlicher Umgebung auftreten. Letztere kommt durch die Komplexbildung mit der Al-H-Gruppe zustande:

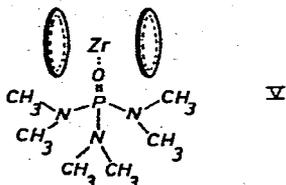


Kopplungen der verschiedenartigen Protonen H_a und H_b untereinander bzw. mit ihresgleichen, die nicht mehr aufgelöst werden können, ergeben schliesslich den breiten Signalberg bei -60° .

Eine Alternative zu dieser Interpretation der Spektren wäre die Annahme, dass in dem Addukt neben einem ebenen zentrosymmetrisch gebundenen ein nur teilweise eingeebnetter, exzentrisch an das Zirkon gebundener Achtring vorliegt. Bei 90° werden infolge einer Dynamisierung alle Protonen äquivalent, während bei -15° diese Unterschiede im Spektrum erkennbar werden.

Weitere Addukte von I lassen sich—sogar in kristallisierter Form—mit

Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) und Tetrahydrofuran (THF) isolieren. $(\text{COT})_2\text{Zr} \cdot \text{HMPT}$ (V) kristallisiert in rubinroten Stäbchen. Sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in HMPT, dessen Dublett bei τ 7.42 als innerer Standard diente, zeigt sowohl bei 100° als auch bei $+30^\circ$ nur ein scharfes Signal (τ 4.53 bzw. 4.49) der COT-Protonen. Offensichtlich wird die Ladungsdichte am Zirkon durch das HMPT etwas stärker erhöht als durch den Hydridwasserstoff des $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$. Die Bindung des HMPT zum Zirkon wird sehr wahrscheinlich durch das O-Atom vermittelt.



Mit THF entsteht ein ebenfalls in dunkelroten Stäbchen kristallisierendes $(\text{COT})_2\text{Zr} \cdot \text{THF}$ (VI), das allerdings schwerer löslich ist, so dass eine Spektrenakkumulation (100 MHz, THF- d_8 mit TMS als Locksignal, 36 Durchläufe à 250 sec) vorgenommen werden musste. VI liefert dabei sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -30° ein einzelnes Singulett bei τ 4.41, d.h. die für den kristallisierten Zustand gefundene Struktur¹⁵ gewinnt in Lösung genügend Beweglichkeit, um durch Dynamisierung der beiden Ringe alle 16 Protonen im zeitlichen Mittel äquivalent werden zu lassen. Das THF in VI kann bei $10^{-3} - 10^{-4}$ mm bereits bei 50° wieder abgespalten werden, so dass hiermit eine gute Möglichkeit zur Reinigung von I gegeben ist.

B. VERBINDUNGEN DES TYPUS COTZrX_2

(1) Cyclooctatetraen-zirkon-dichlorid (VII)

Im Hinblick auf die Synthese von Zwischenprodukten bei der Bildung von I des Typs $\text{COT} \cdot \text{ZrR}_2$ mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ oder Allyl ist die partielle Protolyse von I von Interesse.

Im Prinzip gelingt die Umsetzung von I in Toluol mit HCl-Gas in einem Schritt zu VII (90%), jedoch muss das Gas sehr langsam eingeleitet werden, da bei zu hoher HCl-Konzentration Folgereaktionen eintreten. Besser und schneller setzt sich I in THF mit HCl-Gas um. Man isoliert dann zunächst ein $\text{COTZrCl}_2 \cdot \text{THF}$ (VIII) (84%) in Form orangegelber Kristalle, die schwerlöslich sind. Bei $70-80^\circ$ und $10^{-3}-10^{-4}$ mm verliert VIII das THF, und man erhält sehr glatt VII. Im Massenspektrum von VII tritt der Molekülpeak 264 ($\text{C}_8\text{H}_8^{90}\text{Zr}^{35}\text{Cl}_2$) auf, und das IR-Spektrum zeigt keine Banden von freien $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen. Bei der Protolyse fallen die 8-Ringe als 1,3,5- und als 1,3,6-Cyclooctatrien an (81%).

(2) Cyclooctatetraen-cyclopentadienyl-zirkonchlorid (IX)

Zur indirekten Charakterisierung des schwerlöslichen VII sollte die Umsetzung zu einem COTZrCp_2 mit Cyclopentadienylnatrium dienen. Bei 50° lässt sich jedoch nur ein $(\text{COT})\text{CpZrCl}$ (IX) gewinnen, das vermutlich wegen sterischer Hinderung nicht weiterreagiert. Das Massenspektrum von IX zeigt den Molekülpeak 294 ($\text{C}_{13}\text{H}_{13}^{35}\text{Cl}^{90}\text{Zr}$) und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten in Toluol- d_8 zwei Singulettts bei τ 4.06 (8 H_{COT}) und τ 4.73 (5 H_{Cp}) auf.

(3) *Cyclooctatetraen-zirkon-dimethyl-diäthylätherat (X)*

Zirkontetramethyl¹⁶ zersetzt sich bereits oberhalb -15° . Aus VII und Methylmagnesiumchlorid kann bei -40° ein $\text{COT} \cdot \text{Zr}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (X) in Form gelber Kristallnadeln hergestellt werden, das in Lösung für kurze Zeit auf 0° gebracht werden kann, ohne dass merkliche Zersetzung eintritt, d.h. offensichtlich stabilisiert der COT-Gegenligand die Zr-CH₃-Bindung etwas. Erwärmt man X in COT auf 60° , so zerfallen innerhalb 5 h erst etwa 35%, dabei fällt nur Methan und kein Äthan an. I entsteht offenbar unter diesen Bedingungen nicht. Die Protolyse von X führt zu 90% der beiden Cyclooctatriene und 97% Methan.

X liefert ein ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, THF-*d*₈) mit vier Ligandgruppen: τ 3.43 (S, 8 H_{COT}), 6.58 (Q, 4 H_{CH₃}), 8.88 (T, 6 H_{CH₃}) und 10.85 (S, 6 H_{Zr-CH₃}). Gegenüber den bisher diskutierten Fällen sind die COT-Protonen merklich entschirmt.

Arbeitet man einen Syntheseansatz mit Dioxan auf, dann lässt sich das MgCl₂·Dioxanat leicht abtrennen, und aus der Lösung fällt mit Pentan ein gelbes Kristallisat der Zusammensetzung $[\text{COTZr}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ (XI) aus. XI zersetzt sich bei 100° (8 h); das Dioxan wird quantitativ wiedergefunden und die CH₃-Gruppen zu 73% als CH₄.

(4) *Cyclooctatetraen-zirkon-diäthyl-diäthylätherat (XII)*

Analog X kann bei -25° ein $\text{COTZr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (XII) hergestellt werden, das ebenfalls relativ stabil ist. Erwärmt man XII in COT (1/7), so wird die Mischung grün (25°) und bei 60° entsteht während 4 Stdn. eine braune kristalline Suspension, die im wesentlichen aus I besteht. Die Äthylgruppen findet man zu 67% als Äthan, 14% als Äthylen und 10% als Butan-Buten-Gemisch (4.5/5.5) wieder. Die gleiche Produktverteilung findet man auch bei der Herstellung von I. Diese relativ hohe Stabilität von XII ist bemerkenswert. Offenbar steht für die bei Übergangsmetall-äthyl-Verbindungen so leicht ablaufende β -H-Eliminierung keine geeignete Koordinationsstelle mehr zur Verfügung. Mit Methanol liefert XII praktisch quantitativ Äthan und 90% Cyclooctatriene. Das ¹H-NMR-Spektrum von XII wird wegen der besseren Löslichkeit in THF-*d*₈ aufgenommen. Den Diäthyläther zieht man vorher bei 10^{-3} – 10^{-4} mm und -40° ab, d.h. man vermisst ein $\text{COTZr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{THF-}d_8$. Das 60 MHz-Spektrum besteht aus drei Signalen: τ 3.50 (S, 8 H_{COT}), 8.89 (T, 6 H_{CH₃}) und 10.38 (Q, 4 H_{CH₂}), $J(\text{H}_{\text{CH}_3}/\text{H}_{\text{CH}_2}) = 7.5$ Hz.

(5) *Cyclooctatetraen-zirkon-diallyl (XIII)*(a) *Synthese und Struktur*

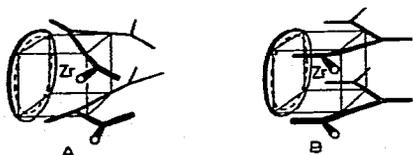
XIII ist sowohl als Zwischenprodukt der Synthese von I aus II als auch als Ausgangsverbindung für eine später zu beschreibende Katalyse von besonderem Interesse. VII reagiert bei -35° mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$ in Äther-Toluol, und nach 18–24 Stdn. kann man reines kristallines, rotbraunes XIII isolieren. Bei der Protolyse werden die Allylgruppen als Propen (96%) abgespalten. Mit 2 Äquivalenten gasförmigem *i*-Propanol (als solches in die Mischung gesaugt) kann man bei -78° selektiv die Allylgruppen abspalten und ein $\text{COTZr}(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ abfangen. Im Massenspektrum von XIII fehlt der Molekülpeak. Das IR-Spektrum zeigt die C=C-Valenzschwingungsbande bei 1510 cm^{-1} (1518 cm^{-1} bei II).

Das ¹H-NMR-Spektrum von XIII in Toluol-*d*₈ ist temperaturunabhängig

und bezüglich der Signale der Allylgruppen typisch für ein sogenanntes dynamisches Allylsystem^{14,17}: τ 3.48 (Q, 2 H_{meso}), 4.26 (T, 8 H_{COT}) und 7.40 (D, 8 $H_{syn/anti}$), $J(H_{meso}/H_{syn/anti}) = 12$ Hz.

Das 1H -NMR-Spektrum von II ist dagegen temperaturabhängig¹⁴: -70° : τ 4.76 (M, 4 H_{meso}), 6.70 (D, 8 H_{syn} mit $J(H_{meso}/H_{syn}) = 9$ Hz und 7.90 (D, 8 H_{anti} mit $J(H_{meso}/H_{anti}) = 15$ Hz), entspricht π -Allyl. 20° : τ 4.76 (Q, 4 H_{meso}) und 7.30 (D, 16 $H_{syn/anti}$ mit $J(H_{meso}/H_{syn/anti}) = 12$ Hz), entspricht dynamischem Allyl.

Beim Vergleich der Spektren von XIII und dem dynam. II (20°) fällt auf, dass die *syn/anti*-Protonen in beiden Systemen nahezu gleichartig abgeschirmt sind (7.30 II, 7.40 III). Dagegen unterschieden sich die Abschirmungen der *meso*-Protonen drastisch (4.76 II, 3.48 XIII, $\Delta\tau = 1.28$). Man kann davon ausgehen, dass auch die dynamischen Allylgruppen als delokalisierte Systeme 2 Koordinationsstellen besetzen, so dass für XIII im Prinzip zwei Anordnungen A und B in Frage kommen, die sich als Modell, ohne dass sterische Hinderung auftritt, aufbauen lassen. Formal hat das Zirkon damit die Koordinationszahl 8.



Die relativ starke Entschirmung der *meso*-Protonen lässt sich am besten mit Struktur A in Einklang bringen, denn in A sind die *meso*-Protonen dem COT-Liganden zugewandt. Liegt dieser als delokalisiertes 10π -Elektronensystem vor, so sollte durch ein äusseres Magnetfeld ein Kreisstrom induziert werden, der die Feldstärke ausserhalb des Ringes zusätzlich erhöht, so dass Protonen, die in diesem Bereich liegen, entschirmt werden. Der bei der Dianionbildung erfolgende Ladungsübergang auf das COT wird bezüglich Abschirmung der COT-Protonen durch diesen Effekt wieder kompensiert¹⁸. Im vorliegenden Fall kann sich dieser Entschirmungseffekt auch auf die *meso*-Protonen erstrecken, die bei A in den Bereich erhöhter Feldstärke kommen können. Betrachtet man das *meso*-Proton in XIII A als eine Sonde, so kann man in umgekehrter Schlussfolge annehmen, dass der 8-Ring als delokalisiertes 10π -Elektronensystem vorliegt.

(b) Verdrängung der Allylgruppen durch COT

Eingang wurde darauf hingewiesen, dass die Synthese von I aus II zweistufig verläuft. XIII ist das angenommene Zwischenprodukt, das nach Abspaltung zweier Allylgruppen aus II auftreten und aus dem sich mit weiterem COT Diallyl ablösen soll. Dies wird durch die Umsetzung von XIII mit COT (1/9) bei 60° bestätigt, denn unter diesen Bedingungen bilden sich nur etwa 6% Propylen, aber 89% der Theorie an Diallyl. Damit ist bewiesen, dass die 4 Allylgruppen von II bei der Reaktion mit COT paarweise, aber auf grundverschiedenen Wegen abgelöst werden. Zersetzt man allerdings XIII ohne COT in Toluol bei 65° , so fallen 30% der Allylgruppen wiederum als Propylen und 37% als Diallyl an, wodurch gezeigt ist, dass das COT bei der Ablösung der Allylgruppen als Diallyl einen unmittelbaren Einfluss ausübt.

(c) Umsetzung von XIII mit Butadien (katalytisch)

Bei Versuchen, die Allylgruppen von XIII statt mit COT mit Butadien zu verdrängen, ergab sich, dass Butadien katalytisch stereospezifisch dimerisiert wird. Bei 65° werden unter Druck 0.9 g Butadien/g Zr·h umgesetzt, und man erhält im Verhältnis 94/6 1,3-*trans*,6-*cis*-Octatrien (XIV) neben Vinylcyclohexen (XV), das, wie Versuche ohne Katalysator beweisen, unter den angegebenen Bedingungen rein thermisch durch Diels-Alder-Reaktion entsteht. Ausserdem fallen etwa 10% höhere Oligomere (XVI) (Di-, Tri- und Tetramere) (XIV/XV/XVI=84.5/5.5/10) an. Bei 95° beträgt die Umsatzgeschwindigkeit 7.3 g Butadien/g Zr·h, es steigen aber auch die Mengen an Vinylcyclohexen und höheren Oligomeren, deren Oligomerisationsgrad ebenfalls höher liegt (XIV/XV/XVI=18/41/8/33). XV entsteht unter diesen Bedingungen nicht allein thermisch, sondern wie Vergleichsversuche zeigen, zum Teil auch katalytisch.

Das Ergebnis des 95°-Versuches ist insofern interessant, als ein Vergleich mit dem Ergebnis eines 95°-Versuches mit II¹⁴ deutlich zeigt, dass das COT als Ligand in XIII einen entscheidenden Einfluss auf die Katalyse hat, denn mit II fielen 93–94% des umgesetzten Butadiens als eine Mischung von 1,2- bzw. 1,4-*cis*-Polybutadien an, während nur Spuren XIV gefunden wurden.

Zweckmässigerweise stellt man XIV bei 65° direkt in flüssigem Butadien ohne Lösungsmittel her. Die Dimeren werden an einer 1-m-Drehbandkolonne destilliert, und man erhält 99%-iges XIV. Das ist unseres Wissens der erste Fall einer Butadiendimerisation, bei der so selektiv und stereospezifisch ein offenkettiges Dimeres anfällt. Bei allen bekannten Verfahren werden Mischungen verschiedener Dimerer erhalten^{19–22}.

(d) Umsetzung von XIII mit Butadien (stöchiometrisch)

Wie im Falle von bestimmten Nickelkatalysatoren²³ lässt sich auch im vor-

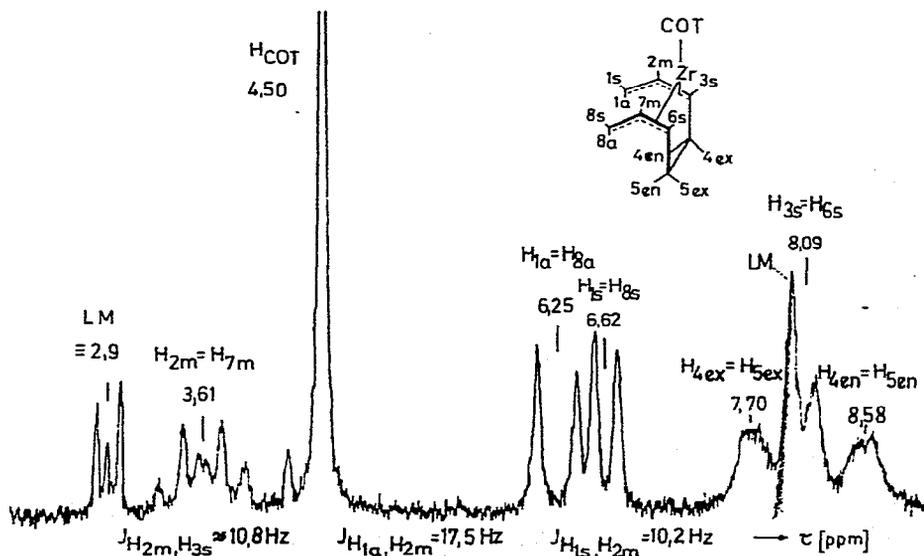


Fig. 3. 60-MHz-Spektrum von XVII (Toluol-*d*₈, -80°).

liegenden Fall ein Zwischenprodukt der Katalyse in kristallisierter Form isolieren, das entscheidende Hinweise auf den Verlauf der oben erwähnten Dimerisation des Butadiens liefert. XIII wird mit überschüssigem Butadien 7 Stdn. bei 65° behandelt und dann der nach Abtrennen der flüchtigen Produkte anfallende Rückstand mit Pentan extrahiert und aus Äther umkristallisiert. Die Zusammensetzung des roten Kristallisats entspricht $\text{COT Zr}(\text{C}_8\text{H}_{12})$ (XVII), dessen Massenspektrum den Molekülpeak 302 ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}^{90}\text{Zr}$) und die Bruchstückmassen 248 ($\text{M}-\text{C}_4\text{H}_6$) und 194 ($\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{12}$) zeigt. Aus der hohen Intensität der Masse 248 ($\text{M}-\text{C}_4\text{H}_6$) könnte man schliessen, dass die beiden Butadienmoleküle (C_8H_{12}) in XVII gar nicht verknüpft sind. XVII gibt aber bei -78° mit *i*-Propanol je 90% Cyclooctatrien und 1,6-*cis*-Octadien neben Spuren 1,6-*trans*-Octadien. Dass die Verknüpfung nicht während der Protolyse eintritt, beweist letztlich das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von XVII.

Das temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von XVII ergibt einige interessante Befunde (Zuordnung siehe Fig. 3 und 4):

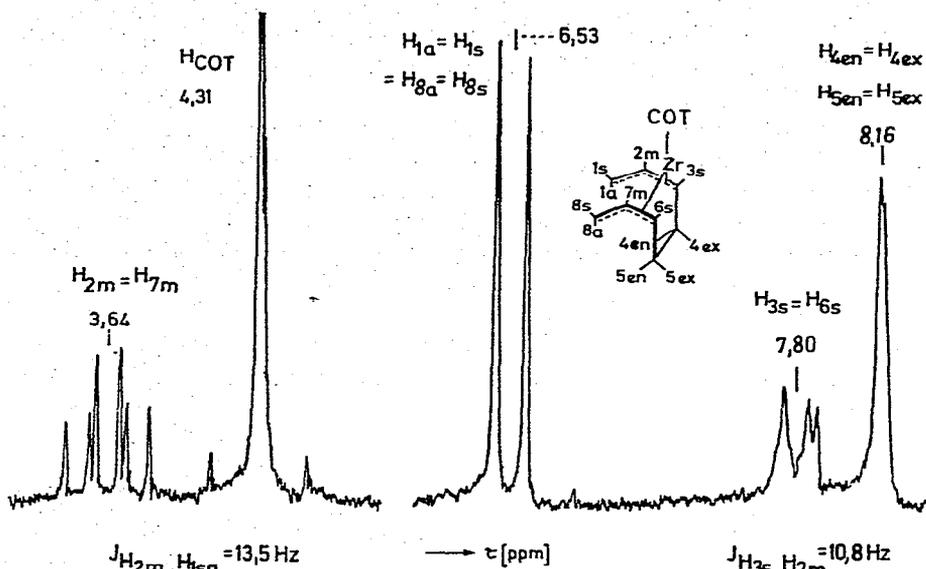


Fig. 4. 100-MHz-Spektrum von XVII (Benzol- d_6 , TMS, 30°); s = *syn*, a = *anti*, m = *meso*, en = *endo*, ex = *exo*.

Aufgrund der geringen Zahl von Signalen in den Spektren kann man schliessen, dass beide Allylgruppen der C_8 -Kette gleichartig gebunden sind, so dass die Diskussion auf eine Hälfte C_1-C_4 beschränkt werden kann.

Beim Übergang von -80° (π -Allyl) auf $+30^\circ$ (dynamisches Allyl) unterliegen zwei Bereiche in XVII einer Dynamisierung, nämlich $\text{H}_{1a}/\text{H}_{1s}$ (siehe Fig. 5)

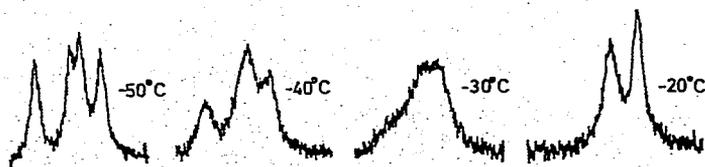


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit der $\text{H}_{1a}/\text{H}_{1s}$ -NMR-Signale von XVII.

und H_{4en}/H_{4ex} (siehe Fig. 6).

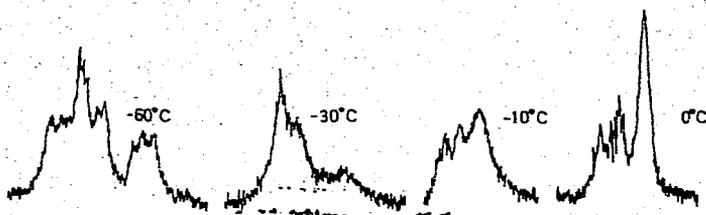
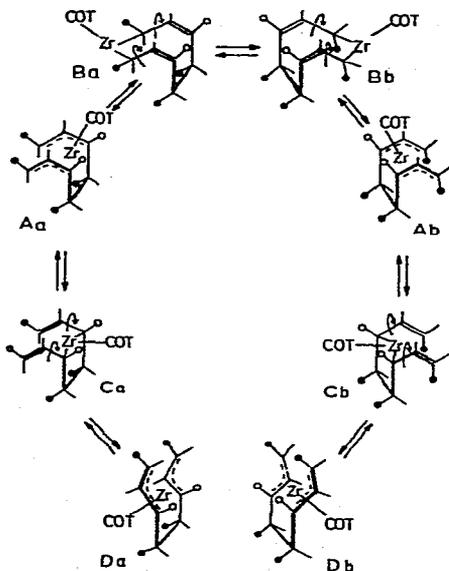


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit der H_{4en}/H_{4ex} -NMR-Signale von XVII.

Aus der Koaleszenztemperatur (-30°) für H_{1a}/H_{1s} kann die freie Aktivierungsenthalpie für die Dynamisierung H_{1a}/H_{1s} berechnet werden²⁴. Es ergibt sich ein $\Delta G^* = 12.3$ kcal/Mol, das zwischen dem von $Th(C_3H_5)_4$ $\Delta G^* = 15.3$ kcal/Mol¹⁴, und dem von $Zr(C_3H_5)_4$ (II) $\Delta G^* = 10.7$ kcal/Mol¹⁴ liegt. Da die Linienbreite im Falle der Dynamisierung von H_{4en}/H_{4ex} zu gross ist, hat es keinen Sinn, auch für dieses System ein ΔG^* zu bestimmen.

Unter der Voraussetzung, dass σ -Allylsysteme Zwischenstufen des Dynamisierungsprozesses sind^{17,25,26}, lässt sich dieser Vorgang für XVII folgendermassen darstellen:

SCHEMA 2: MÖGLICHE GLEICHGEWICHTE VON XVII.



Die Dynamisierung erfolgt demnach im Zuge eines Umklappens eines Heteroneurings mit Zirkon als Heteroatom. Dabei ist der Übergang von $Aa \rightleftharpoons Ab$ entscheidend.

Ba und Bb sind Zwischenstufen, die aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer keinen nennenswerten Beitrag zu den Spektren liefern. Dementsprechend findet man im

dynamisierten System eine Kopplungskonstante $J(H_{2m}/H_{1s,a}) = 13.5$ Hz, die dem gemittelten Wert von $J(H_{2m}/H_{1s}) = 10.2$ Hz und $J(H_{2m}/H_{1a}) = 17.5$ Hz der π -Allylform entspricht. Da $J(H_{3s}/H_{2m})$ beim Übergang von -80 auf 30° innerhalb der Messgenauigkeit unverändert 10.8 Hz beträgt, kann eine starke temperaturabhängige Veränderung in der Gleichgewichtslage $A \rightleftharpoons D$ ausgeschlossen werden. Aus den NMR-Spektren lässt sich jedoch nicht ableiten, ob eine dem Gleichgewicht $A \rightleftharpoons D$ entsprechende Dynamisierung überhaupt vorhanden ist oder ob nur Struktur A eine Rolle spielt. Die Grösse von $J(H_{3s}/H_{2m})$ spricht nicht zwingend für eine *cis*-Kopplung und damit für A, weil dieser Wert auch von einer dynamisierten Allylgruppe stammen könnte, wie aus Tabelle 1 für das Cyclooctatetraen-zirkondicyrotol zu entnehmen ist.

Im übrigen sprechen 2 Argumente für die *anti*-Substitution der beiden Allylgruppen:

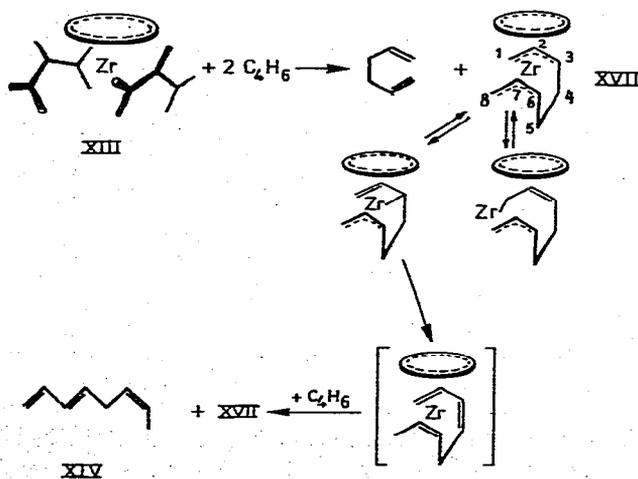
(a) Bei dynamischen Alkylallylen zeigen nach Lanpher²⁷ *anti*-substituierte Systeme C=C-Valenzschwingungen, die denen der unsubstituierten Systeme entsprechen, während *syn*-substituierte Allyle bei deutlich höheren Wellenzahlen absorbieren. XVII zeigt eine C=C-Valenzschwingung bei 1512 cm^{-1} , die der von II (1518 cm^{-1}) und von XIII (1510 cm^{-1}) entspricht.

(b) Bei der Ablösung der C₈-Kette während der Katalyse bildet sich stereoselektiv eine *cis*-Doppelbindung in 6-Stellung aus.

Aus der deutlich stärkeren Abschirmung von H_{3s} (τ 8.09) im Vergleich zu H_{1s} (τ 6.62) kann man schliessen, dass das π -Allylsystem asymmetrisch an das Zirkon gebunden ist, d.h. das Zirkonatome hat im zeitlichen Mittel eine etwas höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit am C₃-Atom. Dass dies nicht auf die Substitution zurückgeht, zeigt der später zu diskutierende Fall des Biscrotylsystems.

Auf der Basis der vorliegenden Befunde kann die Bildung von XVII aus XIII und der Ablauf der Katalyse folgendermassen formuliert werden:

SCHEMA 3.



XIII reagiert mit zwei Butadienmolekülen, die sich zu einer C₈-Bisallylkette verknüpfen. Gleichzeitig entsteht Diallyl, das quantitativ nachgewiesen werden kann.

Im Zuge einer β -Eliminierung bilden sich eine Doppelbindung und eine Zr-H-Gruppe aus, deren H-Atom auf das C₈-Atom der Allylgruppe übertragen wird, wobei aufgrund der *anti*-Substitution eine *cis*-Doppelbindung resultiert. Das Octatrien wird verdrängt, und ein neuer Katalysecyclus beginnt. Die Analogie zu Vorgängen an Ligand-Nickelkatalysatoren²³ ist nahezu vollkommen, insbesondere wenn die Dimerisationen in Gegenwart H-acider Verbindungen wie Alkoholen oder Aminen zum Vergleich herangezogen werden¹⁹.

Zu erwähnen ist, dass XVII in THF-*d*₈ bei -80° ein 60 MHz-¹H-NMR-Spektrum des dynamischen Typs gibt. Dies entspricht der Dynamisierung des Di- π -allylnickels unter dem Einfluss von Pyridin²⁰. Zusätzlich werden die COT-Protonen um 0.62 ppm entschirmt, ein Effekt, der bereits bei X und XII beobachtet wurde, und der am ehesten durch zunehmende Aromatizität, d.h. durch verstärkten Ladungszufluss in den 8-Ring erklärt werden kann.

(6) Cyclooctatetraen-zirkon-dicryl (XVIII)

Als weiteres Modell für die geschilderten Vorgänge kann das Cyclooctatetraen-zirkon-dicryl (XVIII) herangezogen werden, das bei -35 bis -40° glatt aus VII und Crotyl-Grignard in Form dunkelroter Kristalle in einer Ausbeute von 70% gewonnen werden kann. Die thermische Stabilität von XVIII entspricht der von II, XIII und XVII. Im Massenspektrum von XVIII findet man keinen Molekülpeak, sondern die Massen 249 (M-C₄H₇) und 195 (M-C₈H₁₃ oder COT·ZrH), womit bereits wesentliche Hinweise auf die Eigenschaften gegeben werden. Einen gewissen Hinweis auf eine *syn*-Substitution bringt das IR-Spektrum, denn die C=C-Valenzschwingungsbande erscheint bei 1560 cm⁻¹. Das ¹H-NMR-Spektrum ist zwischen -70° bis 30° temperaturunabhängig und zeigt dynamische Struktur.

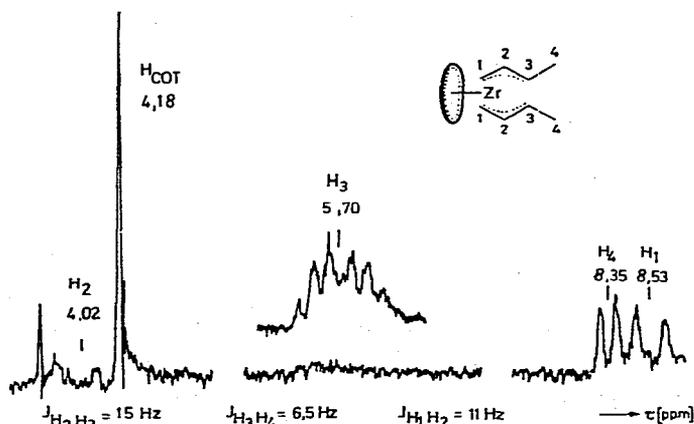


Fig. 7. 100-MHZ-Spektrum von XVIII, (Benzol-*d*₆, 30°).

H₁ ist in diesem Fall erheblich stärker abgeschirmt als H₃, was wie bei XVII auf eine Asymmetrie allerdings in der umgekehrten Richtung schliessen lässt. Die Kopplungskonstanten $J(H_1/H_{2m}) = 11$ Hz und $J(H_3/H_{2m}) = 15$ Hz weisen auf eine *syn*-Substitution hin.

Mit Äthanol bei -78° (zur Vervollständigung bei 50°) liefert XVIII 89%

Butene und 87% Cyclooctatrien. Die Butene bestehen zu 97% aus 1-Buten. Zersetzt man XVIII in COT bei 65°, so findet man die Crotylgruppen zu 85% in Form eines 1/1-Gemisches von Butadien und Butenen (2-*cis*/2-*trans* = 1/1) wieder. Eine Verknüpfung der Crotylgruppen tritt praktisch nicht ein, d.h. im Zuge einer β -Eliminierung wird ein H-Atom von einer Crotylgruppe auf die andere und zwar fast ausschliesslich auf derer C₁-Atom übertragen. XVIII verhält sich modellmässig wie XVII bei der Katalyse.

In Analogie zu XVII zollte folgende Anordnung der Crotylgruppen in XVIII die wahrscheinlichste sein:



Die Tatsache, dass bei der Ablösung der Crotylgruppen *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten (1/1) erhalten wird, deutet darauf hin, dass *syn-anti*-Isomerisierungen leicht eintreten können.

Zusammenfassend zeigt Tabelle 1 nochmals die Kopplungskonstanten der dynamischen Systeme II, XIII, XVII und XVIII sowie die vermutete, bevorzugte Position des Zirkonatoms:

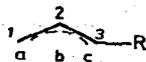


TABELLE 1

KOPPLUNGSKONSTANTEN VON DYNAMISCHEN ALLYL-ZIRKON-KOMPLEXEN

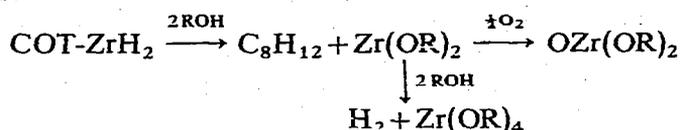
		$J(H_{2m}/H_{1sa})$	$J(H_{2m}/H_{3sa})$	Metall bevorzugt in Position
	(Hz)	(Hz)		
Zr(C ₃ H ₅) ₄	(II) 12	12	12	b
(COT)Zr(C ₃ H ₅) ₂	(XIII) 12	12	12	b
(COT)Zr(C ₈ H ₁₂) ₂	(XVII) 13.5	10.8	10.8	c
(COT)Zr(C ₄ H ₇) ₂	(XVIII) 11	15	15	a

Befindet sich das Zr-Atom im zeitlichen Mittel bevorzugt in Position b, wird $J(H_{2m}/H_{3sa}) = 12$ Hz gefunden. Ist Position c bevorzugt, so wird $J(H_{2m}/H_1)$ grösser und $J(H_{2m}/H_3)$ kleiner. Möglicherweise gehen diese Änderungen auf Veränderungen der Diederwinkel zwischen den koppelnden Protonen und damit auf Änderungen der Hybridisierungen der C-Atome beim Übergang zu den asymmetrischen Formen zurück. Damit wird die relativ grosse Differenz von 2.5 Hz zwischen den Kopplungskonstanten $J(H_{2m}/H_{1sa})$ in XVII und XVIII verständlich.

(7) Cyclooctatetraen-zirkon-dihydrid (XIX)

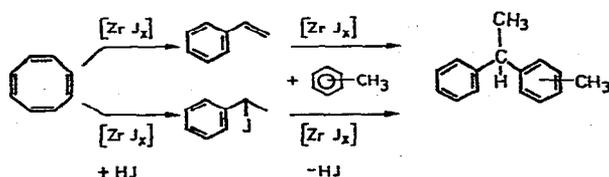
Bei ersten Syntheserversuchen für I war aufgefallen, dass bei Verwendung von Hydrid-haltigem $Al(C_2H_5)_3$ Produkte mit zu hohem Zirkongehalt entstehen.

Setzt man statt $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ das $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ in Gegenwart von Cyclooctatetraen mit Zirkonalkoholat um (4/1.1/1), so fallen bei 60° grünschwärze, winzige Kristalle (50% der Theorie) an, die noch $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ enthalten, das mit THF so weitgehend entfernt werden kann, dass nur noch Spuren haften bleiben. Die Zusammensetzung des Produktes entspricht einem COTZrH_2 (XIX) sehr weitgehend (Ber.: Zr, 46.2; Gef.: Zr, 45.7). Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ liefert XIX 1.4 HD/Zr und 70% der zu erwartenden Menge an C_8 -KW, Cyclooctatetraen-Cyclooctatrien-Cyclooctadien = 1/77/22, d.h. ein Teil des Hydridwasserstoffs wird offensichtlich während der Protolyse auf die 8-Ringe übertragen. Berücksichtigt man diese, in den Cyclooctadienen enthaltene Wasserstoffmenge, so werden 88% des Wasserstoffs aus COTZrH_2 gefunden. Bei dieser Übertragung von Hydridwasserstoff sollte niederwertiges Zirkon entstehen, das mit ROH Wasserstoff liefern könnte. Das ist jedoch nicht der Fall, denn ein unter strengstem Luftausschluss protolysiertes Produkt nimmt soviel Sauerstoff auf, wie dem Cyclooctadien äquivalente Mengen Zr^{2+} beim Übergang zum Zr^{4+} aufnehmen sollten:



Mit elementarem Jod reagiert XIX bei RT in Äther zum Teil unter Wasserstoffabspaltung (15%) und Ablösung von COT (8%), bei 85° in Toluol fallen 29% H_2 aber kein COT mehr an. Ausserdem können Folgeprodukte des COT isoliert werden, die möglicherweise unter dem Einfluss von Zirkonjodiden (Lewis-Säure) gebildet werden:

SCHEMA 4



^1H -NMR- oder Massen-Spektren konnten von XIX nicht erhalten werden. Das IR-Spektren (KBr) enthält keine Banden von freien $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen. In Anlehnung an die gefundenen $\text{Zr}-\text{H}$ -Valenzschwingungen anderer Zirkon-Komplexe²⁹ ordnen wir die Banden bei 1537 und 1310 cm^{-1} versuchsweise $\text{Zr}-\text{H}$ -Schwingungen zu.

C. AROMATIZITÄT* DES COT IN DEN COT-Zr-KOMPLEXEN

Im folgenden seien einige Argumente zusammengefasst, die auf die Aromatizität der Achtringe in den COT-Zr-Komplexen hindeuten.

(1) Bei der Protolyse mit Alkoholen reagieren die Achtringe in den COT-Komplexen glatt nur zu den beiden Cyclooctatrienen, wie man es von dianionischen 10π -Elektronensystemen erwarten sollte.

* Unter Aromatizität soll hier die Ausbildung eines Hückel-Aromaten mit 10π -Elektronen verstanden sein³⁰⁻³³.

(2) $(C_2H_5)_2AlH$ vermag sich nicht an die Achtringe im $(COT)_2Zr$ zu addieren, ein Befund, der für das Vorliegen von zwei aromatisierten Achtringen spricht. Auch setzt die autokatalytische Hydrierung des $(COT)_2Zr$ erst unter extremen Bedingungen ein.

Die Röntgenstrukturanalyse des $(COT)_2Zr \cdot THF^{15}$ gibt zwar unterschiedliche Bindungsverhältnisse für die beiden Achtringe an, jedoch zeigt der zweite nichtebene Ring ein vergleichsweise stärkeres Bestreben zur Einebnung als das COT im $(COT)_2Fe^{8c}$, bei dem die Achtringe lediglich als Di- bzw. Triolefine gebunden zu sein scheinen. Ausserdem ist nicht bekannt, in welcher Weise die Konformation des nichtebenen Achtrings und seine Bindungsbeziehung zum Zirkon durch den Eintritt der Lewis-Base Tetrahydrofuran verändert wird. So findet Streitwieser für das $(COT)_2Th$ ebenso wie für das $(COT)_2U D_{8h}$ -Symmetrie, das 1H -NMR-Spektrum des $(COT)_2Th$ liefert aber in DMSO ein Multipllett für die 16 COT-Protonen⁹.

(3) Die chemischen Verschiebungen in den 1H -NMR-Spektren von $(COT)Zr(C_3H_5)_2$, $(COT)Zr(C_8H_{12})$, $(COT)Zr(CH_3)_2 \cdot (C_2H_5)_2O$ und $(COT)Zr(C_2H_5)_2 \cdot (C_2H_5)_2O$ in Toluol- d_8 bzw. THF- d_8 lassen sich gut erklären, wenn man annimmt, dass die Donator-Akzeptor-Eigenschaften der Liganden den Ladungsübergang vom Zirkon auf das COT und damit die Aromatizität des Achtringes bestimmen: je stärker die Donatoreigenschaften sind, umso besser werden der Ladungsübergang bzw. die Delokalisierung der π -Elektronen und umso entschirmt die COT-Protonen. Dies wird in den NMR-Spektren von $(COT)Zr(C_8H_{12})$ deutlich, in denen das COT-Signal durch den Übergang von Toluol- d_8 zu THF- d_8 als Lösungsmittel um 0.62 ppm entschirmt ist.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(1) Allgemeine Hinweise

Die untersuchten Zr-organischen Verbindungen sind alle äusserst luft- und feuchtigkeitsempfindlich, sämtliche Operationen mussten daher unter Argon als Schutzgas und mit absolutierten Lösungsmitteln nach den im Institut üblichen Methoden durchgeführt werden³⁴. Die über $CaCl_2$ vorgetrockneten Lösungsmittel (Äther, THF, Pentan, Cyclohexan, Benzol, Toluol) wurden in einer Umlaufapparatur unter Argon von gelöstem Sauerstoff befreit und das restliche Wasser über Na-K-Legierung entfernt.

Das von der Auer-Remy KG in Hamburg gelieferte $Zr(OBu)_4$ wurde im Vakuum von der Hauptmenge überschüssigen n-Butanols befreit. Der hochviskose Rückstand wurde in absolutem Toluol gelöst und dann im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Diese Operation wurde 2-mal wiederholt. Für die Darstellung der COT-Komplexe wurde eine Toluollösung mit bekanntem $Zr(OBu)_4$ -Gehalt verwendet. Das $Zr(O-i-Pr)_4$ von der TH. Goldschmidt AG wurde destillativ von überschüssigem i-Propanol befreit und 2-mal aus Pentan umkristallisiert. Das von der Schering AG in Bergkamen hergestellte $Al(C_2H_5)_3$ wurde ohne weitere Reinigung für die Umsetzungen der Zr-alkoholate eingesetzt. Eine Protolyse des $Al(C_2H_5)_3$ ergab einen Gehalt von 7.8 Mol-% $(C_2H_5)_2AlH$. Zur Darstellung von Hydrid-freiem $Al(C_2H_5)_3$ wurde dieses mit $ZnCl_2$ in $(C_2H_5)_2AlCl$ überführt³⁵, das bei der Umsetzung mit $Na[Al(C_2H_5)_4]$ reines $Al(C_2H_5)_3$ lieferte³⁶. Vorhandenes $(C_2H_5)_2AlH$ wurde im HV destilliert und durch Protolyse auf seinen Hydridgehalt geprüft. Das Verhältnis der protolytisch entwickelten Gasmengen betrug: Äthan/Wasserstoff = 2/1.08. Das von

der BASF zur Verfügung gestellte COT wurde nach der Trocknung mit $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ zur Abtrennung von Dimeren destilliert und ohne weitere Reinigungsoperationen für die Umsetzungen verwendet. $\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ wurde mit LiH getrocknet und bei 0.5 mm Hg abdestilliert. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ wurde aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ und einem geringen Überschuss D_2O in Äther dargestellt. Äther und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ wurden destillativ getrennt. Durch Deuterolyse von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ mit dem so hergestellten $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ wurde der Deuterierungsgrad des Alkohols zu 98.6 % bestimmt. Die Grignardverbindungen³⁷ wurden nach Bestimmung der Molarität als ätherische Lösungen eingesetzt. Das von der Firma Dr. Th. Schuchardt gelieferte ZrCl_4 wurde ohne weitere Reinigungsoperationen eingesetzt. Gase wurden mit einem CEC 21-103 C Massenspektrometer analysiert. Die Bedingungen, unter denen die gaschromatographischen Analysen (GC) der Flüssigprodukte durchgeführt wurden, sind auf S. 268 zusammengefasst. IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer 521, ^1H -NMR-Spektren mit dem Varian A-60- bzw. HA-100-Gerät und die Massenspektren (MS) mit dem Varian MAT CH5 aufgenommen.

Zirkon-Analysen

100–200 mg COT-Zr-Komplexe werden mit Äther oder Benzol überschichtet und mit 50 ml 6 Vol.-%iger Schwefelsäure versetzt. Die Komplexe zersetzen sich beim Rühren augenblicklich. Falls im Anschluss an die Zr-Bestimmung noch Aluminium quantitativ ermittelt werden soll, werden die Komplexe anstelle von Schwefelsäure mit etwa 4 Gew.-%iger Salzsäure zersetzt.

Die Zirkon-haltige, wässrige Phase trennt man ab, wäscht mehrmals mit Äther und dampft überschüssigen Äther ab. Aus der klaren wässrigen Lösung wird das Zirkon mit einer Kupferronlösung gefällt³⁸. Das Zirkon wird nach dem Veraschen des Kupferron-Niederschlags als ZrO_2 ausgewogen.

Aluminium-Analysen

Nach Abtrennung des Zirkons mit Kupferron wird das salzsaure Filtrat auf ein kleines Volumen eingengt, wobei überschüssiges Kupferron zerstört wird. Man filtriert und bestimmt den Aluminiumgehalt der hellbraunen Lösung komplexometrisch durch Rücktitration mit Zinksulfat gegen Dithizon als Indikator nach Schwarzenbach³⁹.

(II) Di-cyclooctatetraen-zirkon (I)

(A) (1a) I aus $\text{Zr}(\text{OR})_4$.

249 g (2.18 Mol) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ werden zusammen mit 117 g (1.125 Mol) COT und 100 ml Toluol bei -60° unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 99 g (0.258 Mol) $\text{Zr}(\text{O}i\text{Bu})_4$ und 46 g (0.442 Mol) COT in 150 ml Toluol innerhalb von 20 min versetzt. Die Temperatur steigt auf -45° an. Man erwärmt langsam auf 35° , wobei heftige Gasentwicklung einsetzt und sich die gelbe Lösung dunkelgrün und später rotbraun färbt. Nach 14 h bei 45° wird ein Hydrid-haltiger dunkler Niederschlag mit hohem Zr-Wert abgetrennt, die Lösung auf 90° aufgeheizt und weitere 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Mit erneuter Gasentwicklung ist die Bildung von I verbunden, das in Form metallisch glänzender, kleiner Kristalle anfällt, die 6 mal mit je 100 ml Toluol gewaschen und im HV getrocknet werden (32.1 g

I, 41.5% der Theorie). (Gef.: Zr 30.6. $C_{16}H_{16}Zr$, 299.52. Ber.: Zr, 30.45). Die Mutterlauge wird nochmals 14 h bei 90° gerührt, wobei weiteres, kristallines Produkt anfällt. Anschliessend wird das Lösungsmittel bei 760 mmHg und überschüssiges COT, $Al(C_2H_5)_3$ und gebildetes $(But-O)Al(C_2H_5)_2$ im Ölpumpenvakuum abgezogen (Badtemperatur 80 bis 140°). Der dunkle, ölige Rückstand wird mit Toluol aufgenommen und filtriert. Auf der Fritte verbleiben feine, rötlichbraun schimmernde Kristalle, die reichlich mit Toluol gewaschen und im HV getrocknet werden, (17.9 g I, 23.1% der Theorie). (Gef.: Zr, 30.5. $C_{16}H_{16}Zr$, 299.52. Ber.: Zr, 30.45). Die Gesamtausbeute an I beträgt 64.6% bezogen auf das eingesetzte $Zr(OBut)_4$. I ist bei 22° in Toluol zu 0.00136 Mol/l löslich.

(1b) *Untersuchung der bei der Darstellung von I entstehenden Gase.* 1.86 g (16.3 mMol) $Al(C_2H_5)_3$ werden in 3 ml Toluol bei -78° mit 0.712 g (1.856 mMol) $Zr(OBut)_4$ und 1.275 g (12.27 mMol) COT versetzt und an einer Gasbürette auf RT erwärmt. Bei 15° setzt Gasentwicklung ein, zugleich färbt sich die Lösung dunkel rotbraun. Die Mischung wird 13 h auf 45° gehalten, dabei setzt sich eine geringe Menge eines Niederschlages ab. Zusammensetzung des Gases: 76.2 Nml (3.4 mMol) Äthan und 1.7 Nml (0.077 mMol) Äthylen, das sind 46.8% C_2 -KW bezogen auf 4 Äthylgruppen. Bei 90° (24 h) entstehen neben I weitere 2.39 mMol Äthan, 0.025 mMol Äthylen und Spuren H_2 sowie Butene. Insgesamt werden 85.7% der für die Umsetzung benötigten 4 Äthylgruppen als Äthan, Äthylen oder Buten wiedergewonnen.

(2) *I durch Umsetzung von $Zr(C_3H_5)_4$ (II) mit COT.* 1.682 g (6.59 mMol) II werden bei -78° zu vorgekühlten 6.60 g (63.4 mMol) COT zugesetzt, aufgewärmt und 17 h bei 45° sowie 3 h bei 55° gehalten. Man erhält: 1.95 g I, 98% der Theorie, sowie 4.25 mMol Propen = 16% der Allylgruppen in II und 6.0 mMol 1,5-Hexadien = 46% der Allylgruppen in II (GC3). (Gef.: Zr, 30.7. $C_{16}H_{16}Zr$, 299.52. Ber.: Zr, 30.45). 1.074 g (3.59 mMol) des so hergestellten I geben mit *i*-Propanol in Äther 6.35 mMol 1,3,5- und 1,3,6-Cyclooctatrien (1,3,5-COTR und 1,3,6-COTR) (89% der Theorie).

(3) *I durch Umsetzung von $ZrCl_4$ mit $(COT)Na_2$.* 16.4 g (70.4 mMol) $ZrCl_4$ und 21.3 g (142 mMol) $(COT)Na_2$ werden in 700 ml Toluol 22 h bei 100° gerührt. Das gebildete I wird in einem Extraktor mit Benzol von Natriumchlorid abgetrennt (16.7 g I, 79% der Theorie).

(B) *Protolyse von I mit *i*-Propanol*

2.027 g (6.75 mMol) I werden in 4 ml Äther mit 2.3 ml (30.1 mMol) *i*-Propanol 18 h bei RT umgesetzt. I geht dabei in farbloses Zr-isopropylat über. Es entstehen ausserdem 0.88 g (8.3 mMol) 1,3,6-COTR, 0.26 g (2.4 mMol) 1,3,5-COTR und Spuren COT (GC 1). Ausbeute 10.7 mMol C_8 KW (79% der Theorie). Das MS des so erhaltenen $Zr(O-i-Pr)_4$ ist mit dem eines aus Pentan umkristallisierten $Zr(O-i-Pr)_4$ der Firma Goldschmidt identisch ($M-CH_3$ = Hauptmasse).

(C) *Druckhydrierung von I ohne Katalysatorzusatz*

7.4 g (24.7 mMol) I werden in 140 ml Cyclohexan bei 80° mit 100 atm Wasserstoff behandelt, ohne dass Reaktion einsetzt. Erst bei 150° fällt der Druck im Verlauf von 20 h. Das Gas wird durch eine auf -78° gekühlte Falle abgeblasen. In der Falle werden etwa 0.5 ml Flüssigkeit aufgefangen. Der Autoklaveneinhalt wird unter Argon über eine D2-Fritte filtriert, der faserige, schwarze Feststoff mit Cyclohexan gewaschen und im HV getrocknet. Das Produkt (2.28 g, 81% der Theorie, bezogen auf eingesetztes Zr) ist an der Luft äusserst leicht selbstentzündlich. (Gef.: C, 17.5; H, 2.7; Zr, 80.2).

78.5 mg werden in 5 ml Toluol suspendiert und mit 0.6 ml C_2H_5OD bei RT zersetzt. Man erhält 0.242 mMol H_2 , 0.553 mMol HD und 0.432 mMol D_2 . Der verwendete Alkohol hatte einen Deuterierungsgrad von 98.6%, d.h. nur ein kleiner Teil des H_2 kann aus dem Alkohol stammen. Der Rest wird vermutlich im Zuge der Deuterolyse durch Zerfall eines Metallhydrids gebildet, das bei der Hydrierung entstanden ist. Insgesamt findet man 1.5 H/Zr. Das Filtrat enthält 2.94 g C_8 -KW und davon 2.27 g Cyclooctan (GC 2). 53.1% des COT werden in hydrierter Form wiedergefunden.

(D) Addukte mit Diäthylaluminiumhydrid

(1) Di-cyclooctatetraen-zirkon-bis-diäthylaluminiumhydrid (III)

(a) Darstellung von III in Lösung. Zu einer Suspension von I in Toluol tropft man langsam unter Rühren Diäthylaluminiumhydrid zu. Die überstehende Lösung wird rotbraun. Nach Zugabe von 2 Äquivalenten $(C_2H_5)_2AlH$ geht alles in Lösung. Die Lösungsmittelmenge scheint dabei keine Rolle zu spielen. Für die Aufnahme eines 1H -NMR-Spektrums wird eine Lösung von III in Deuterotoluol hergestellt: 101 mg (0.337 mMol) I werden auf eine kleine D3-Fritte gegeben und mit 0.5 ml Toluol- d_8 sowie 0.06 ml (0.564 mMol) $(C_2H_5)_2AlH$ versetzt und gut gemischt. Die Lösung wird durch die Fritte direkt in ein NMR-Röhrchen gedrückt. Auf der Fritte bleiben Spuren I zurück. (Gef.: 16/22.2. Ber.: 16/22, für III). Näheres zum 1H -NMR-Spektrum siehe S. 244.

(b) Deuterolyse einer Benzollösung von III. 283 mg (0.945 mMol) I und 163 mg (1.90 mMol) $(C_2H_5)_2AlH$ werden in 40 ml Benzol mit 3 ml 11 Vol.-% D_2SO_4 umgesetzt. Man erhält Spuren H_2 , 1.57 mMol HD, 0.2 mMol C_2H_6 , 2.7 mMol C_2H_5D . 83.1% des Wasserstoffs und 75.8% der Äthylgruppen aus dem eingesetzten $(C_2H_5)_2AlH$ werden somit nachgewiesen.

(c) Kryoskopische Molgewichtsbestimmungen von III in Benzol.

		Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3
I	(g)	0.283	2.815	4.110
$(C_2H_5)_2AlH$	(g)	0.163	1.616	2.354
Benzol	(g)	40.86	43.7	34.85
Molalität	(Mol/kg)	0.0231	0.2148	0.393
ΔT	(°C)	0.063	0.353	0.534
MG	(g/Mol)	879	1457	1758
Mittlerer Aggregationsgrad		1.86	3.08	3.72

(d) Thermische Spaltung von III. Zu 1.859 g (6.21 mMol) I werden 1.096 g (12.73 mMol) $(C_2H_5)_2AlH$ zugesetzt. Nach Zugabe von 10 ml Toluol wird kurze Zeit gerührt, wobei eine klare, dunkelrotbraune Lösung entsteht. Die leichtflüchtigen Anteile der Lösung werden im HV bei einer Ölbadtemperatur von maximal 150° abdestilliert. In der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage werden 9.338 g einer Aluminium-haltigen Toluollösung aufgefangen, von der ein aliquoter Teil mit C_2H_5OD umgesetzt, bezogen auf die Gesamtmenge 2.34 mMol HD, 0.37 mMol C_2H_6 , 19.2 mMol C_2H_5D lieferte. Das Destillat enthält ausserdem 9.07 mg-Atome

Al, d.s. 71% der eingesetzten Menge. Der Rückstand wird in 10 ml Äther mit 4.0 ml C_2H_5OD zersetzt und liefert 0.16 mMol H_2 , 1.3 mMol HD, 2.61 mMol C_2H_5D . Die Lösung enthält 3.12 mg-Atome Al, d.h. insgesamt werden 95.7% des eingesetzten Al wiedergefunden, und zusammen 9.51 mMol (77% der eingesetzten 8-Ringe) 1,3,5- bzw. 1,3,6-Cyclooctatrien (3.4/1) neben Spuren anderer Produkte (GC 2).

(e) *Leitfähigkeitsmessung einer Toluollösung von III.* Für die Leitfähigkeitsmessung wird eine Lösung aus 1.02 g (3.4 mMol) I und 0.585 g (6.81 mMol) $(C_2H_5)_2AlH$ in 15 ml Toluol hergestellt. Die Messung erfolgt mit Hilfe des Konduktoskops E 365 B der Firma Methrom AG. Als Leitfähigkeitsmesszelle wird die Tauchzelle LTA der Firma WTW in Weilheim benutzt. Die Zellkonstante c der Tauchzelle beträgt 0.564 cm^{-1} . Als Leitwert $L [\Omega^{-1}]$ der Toluollösung wird bei 22° der Wert $L = 7.6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ gefunden. Somit errechnet sich für die etwa 11 Gew.-%ige Lösung von III in Toluol die spezifische Leitfähigkeit κ wie folgt:

$$\kappa = c \cdot L = 4.29 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Zum Vergleich wird die Leitfähigkeit einer Lösung von 0.585 g $(C_2H_5)_2AlH$ in 15 ml Toluol gemessen. Der Leitwert liegt unter der Empfindlichkeitsgrenze der Wechselstrommessbrücke (kleinster Messbereich für L $0-100 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}$). Für reine Dialkylaluminiumhydride werden in der Literatur spezifische Leitfähigkeiten in der Größenordnung von $\kappa = 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ angegeben⁴⁰. Somit ist nach der Zugabe von I zu der $(C_2H_5)_2AlH$ -Lösung eine beträchtliche Steigerung der spezifischen Leitfähigkeit feststellbar.

(2) *Darstellung von Di-cyclooctatetraen-zirkon-diäthylaluminiumhydrid (IV).* 1.336 g (4.46 mMol) I in 10 ml Toluol werden unter Rühren mit 0.766 g (8.9 mMol) $(C_2H_5)_2AlH$ in vier Portionen versetzt. Nach Zugabe des letzten Anteils $(C_2H_5)_2AlH$ geht I in Lösung. Die Toluollösung wird unter kräftigem Rühren bei RT in 1.2 l Pentan eingetropft. Es fällt sofort ein gelber, flockiger Niederschlag (1.2 g) aus, der abfiltriert und getrocknet wird. (Gef.: Zr, 22.3; Al, 8.1. Ber.: Zr, 23.65; Al, 7.0). 200.5 mg liefern mit 1.0 ml *i*-Propanol nach 22 h 0.5 mMol H_2 , 1.08 mMol C_2H_6 , 0.62 mMol 1,3,5- bzw. 1,3,6-Cyclooctatrien (1/2.8), d.s. 63% der 8-Ringe (GC 1). Die mittlere Zusammensetzung lautet somit: $(COT)_2Zr \cdot 1.23 (C_2H_5)_2AlH$.

Um ein reineres Produkt zu erhalten, werden 0.405 g Rohprodukt auf einer D3-Fritte viermal mit je 5 ml Toluol gewaschen. Dabei färbt sich das durch die Fritte laufende Toluol die beiden ersten Male kräftig rotbraun (ein Zeichen für gelöstes III), später nur noch schwach gelb. Das auf der Fritte bleibende, hellgelbe Produkt wird mit Pentan gewaschen und im HV getrocknet (0.3 g IV). (Gef.: Zr, 24.0; Al, 6.9. $C_{20}H_{27}AlZr$, 385.64. Ber.: Zr, 23.65; Al, 7.00).

(E) (1) *Darstellung des Adduktes von Di-cyclooctatetraen-zirkon und Hexamethylphosphorsäuretriamid (V)*

0.85 g (2.85 mMol) I werden mit 10 ml $OP[N(CH_3)_2]_3$ versetzt. Beim Erwärmen auf 100° geht das gesamte I in Lösung. Die dunkelrote Lösung wird im Verlauf von 8 h auf RT gebracht, wobei sich schöne, dunkelrote Kristalle abscheiden, die abgetrennt, mit Toluol gewaschen und im HV getrocknet werden (0.97 g V, 71% der Theorie). (Gef.: Zr, 19.0 $(COT)_2Zr \cdot OP[N(CH_3)_2]_3$, 478.73. Ber.: Zr, 19.05).

(E) (2) *Di-cyclooctatetraen-zirkon-tetrahydrofuranat (VI)*

(a) *Darstellung von VI.* 2.4 g (8 mMol) I werden unter Rühren bei 60° in 160 ml

THF gelöst. Beim langsamen Abkühlen der tiefroten Lösung auf 0° scheiden sich bis zu 3 mm lange Stäbchen mit einer trapezförmigen Grundfläche ab, die abgetrennt und im ÖV getrocknet werden (1.6 g VI, 54% der Theorie). (Gef.: Zr, 24.5. C₂₀H₂₄OZr, 371.62. Ber.: Zr, 24.07).

(b) *Thermische Abspaltung von THF aus VI*. 430 mg (1.157 mMol) VI spalten beim Erwärmen auf 50° langsam und bei 80° innerhalb von 1 h insgesamt 84 mg (1.165 mMol) THF ab. Dabei bleibt die äussere Kristallform erhalten, jedoch lassen sich die rotvioletten Kristalle im Gegensatz zu VI leicht pulverisieren, was darauf hindeutet, dass sich das Kristallgitter verändert hat. Ausserdem sind die Kristalle nicht mehr wie in VI durchscheinend rubinrot, sondern undurchsichtig rotviolett.

(F) *Umsetzungen von I mit Chlorwasserstoff*

(1a) *Darstellung von Cyclooctatetraen-zirkondichloridtetrahydrofuranat (VIII) durch Umsetzung von I mit Chlorwasserstoff in THF*. 43.8 g (146 mMol) I werden bei RT zusammen mit 400 ml THF im Verlauf von 5 h mit 6.54 NI (292 mMol) trockenem HCl-Gas zur Reaktion gebracht. Gegen Ende der Reaktion wird die überstehende THF-Lösung hell. Es wird filtriert und das Filtrat abdestilliert. Das Destillat enthält 91.8 mMol 1,3,5- und 1,3,6-COTR, entsprechend 62.8% der Theorie (GC 2a). Die orangegelben, in Äthern, Aliphaten und Aromaten schwerlöslichen Kristalle werden zweimal mit je 50 ml THF gewaschen und im ÖV getrocknet (41.7 g VIII, 84% der Theorie). (Gef.: Cl, 20.8; Zr, 27.0. C₁₂H₁₆Cl₂OZr, 338.39. Ber.: Cl, 20.96; Zr, 26.96).

(1b) *Darstellung von Cyclooctatetraen-zirkondichlorid (VII) durch thermische Abspaltung von THF aus VIII*. 41.2 g (122 mMol) VIII werden im HV auf 80° erhitzt. Nach 10 h enthält die Falle 8.5 g (118 mMol) reines THF (GC 2), d.s. 97.2% der Theorie. Ausb. 32.3 g VII (100% der Theorie). (Gef.: C, 36.2; H, 3.1; Cl, 26.4; Zr, 34.2. C₈H₈Cl₂Zr, 266.29. Ber.: C, 36.08; H, 3.03; Cl, 26.63; Zr, 34.26). MS: m/e 264 (M = C₈H₈³⁵Cl₂⁹⁰Zr), 229 (M-Cl), 194 (M-2 Cl), 104 (COT).

(2a) *Direkte Darstellung von VII durch Umsetzung von I mit Chlorwasserstoff in Toluol*. 2.08 NI (92.7 mMol) HCl werden innerhalb von 18 h in eine kräftig gerührte Suspension von 13.8 g (46.1 mMol) I in 250 ml Toluol portionsweise eingeleitet. Vor jeder HCl-Zugabe wird etwa 20 min gerührt, um genügend I in Lösung zu bringen. Die Reaktion zwischen dem Zr-Komplex und dem Chlorwasserstoff erfolgt augenblicklich unter Entfärbung der rotvioletten Toluollösung. Die in Toluol schwerlöslichen Kristalle werden abgetrennt, 3-mal mit je 50 ml Toluol gewaschen und im ÖV getrocknet (11.7 g VII, 93% der Theorie). (Gef.: Cl, 26.0; Zr, 34.1. C₈H₈Cl₂Zr, 266.29. Ber.: Cl, 26.63; Zr, 34.26).

(2b) *Protolyse von VII mit i-Propanol*. 395 mg (1.48 mMol) VII werden in 2 ml Toluol mit 1.5 ml i-Propanol umgesetzt. Nach 17 h bei RT und 4 h bei 50° findet man 0.22 mMol 1,3,5- und 0.97 mMol 1,3,6-Cyclooctatrien, d.s. 81% der 8-Ringe (GC 1).

III. Cyclooctatetraen-cyclopentadienyl-zirkonchlorid (IX)

Darstellung von IX

Eine Mischung von 1.09 g (4.1 mMol) (COT)ZrCl₂ (VII) und 0.708 g (8.05 mMol) Cyclopentadienylnatrium wird bei -30° mit 110 ml kaltem Toluol versetzt. Die beim Rühren der Suspension entstehende, rotbraune Farbe vertieft sich beim Erwärmen auf RT. Nach 22 h bei RT und 7 h bei 50° wird das gebildete NaCl (48%

der Theorie) abfiltriert und mit 30 ml Toluol gewaschen. Das rote Filtrat wird auf 30 ml eingengt, dabei scheiden sich Kristalle aus. Man löst bei 60°, kühlt langsam auf -78° und erhält rote Kristalle, die abgetrennt, mit 100 ml Pentan gewaschen und im HV getrocknet werden (0.77 g IX, 63.5% der Theorie). ¹H-NMR: siehe S. 246 MS: *m/e* 294 (M=C₁₃H₁₃³⁵Cl⁹⁰Zr), 229 (M-C₅H₅), 104 (COT). (Gef. Cl, 12.1; Zr, 30.6. C₁₃H₁₃ClZr, 295.92. Ber.: Cl, 11.98; Zr, 30.83).

(IV) Ätherate von Cyclooctatetraen-zirkondimethyl

(A) (1) *Darstellung von Cyclooctatetraen-zirkondimethyldiäthylätherat (X)*. 4.82 g (18.1 mMol) (COT)ZrCl₂ (VII) werden mit 1.9 l Äther aufgeschlämmt, auf -50° gekühlt und unter Rühren innerhalb von 30 min mit 29 ml 1.245 M (36.1 mMol) CH₃MgCl-Lösung in Äther versetzt. Man erwärmt langsam auf -30°. Nach 8 h wird auf -78° abgekühlt und nach 14 h bei -78° filtriert. Das weitgehend halogenfreie, grüngelbe Filtrat wird im HV bei -40° auf 600 ml eingengt und auf -78° gekühlt. Es scheiden sich feine, gelbe Nadeln ab, die bei -78° abfiltriert, mit 80 ml kaltem Äther gewaschen und bei -30° im HV getrocknet werden (3.5 g X, 60% der Theorie). 2.0 g des schwach Halogen-haltigen Produktes werden aus 250 ml Äther durch kurzzeitiges Erwärmen auf -10° und Abkühlen auf -78° umkristallisiert. Die leicht verfilzten, gelben Nadeln werden bei -78° isoliert, mit kaltem Pentan gewaschen und im HV bei -30° getrocknet (1.58 g X, 50% der Theorie). (Gef.: Zr, 30.4. C₁₄H₂₄OZr, 299.57. Ber.: Zr, 30.45). X ist thermolabil und sehr pyrophor. Es färbt sich unter Schutzgas beim Erwärmen auf RT innerhalb von 1 h kräftig grün. In Toluol ist es (unter Abspaltung von Äther?) mit brauner Farbe mässig, in THF mit grünlich-gelber Farbe gut löslich. ¹H-NMR: siehe S. 247.

(2) *Protolyse von X mit i-Propanol*. 484 mg (1.62 mMol) X werden in 2.0 ml Toluol mit 738 mg (12.3 mMol) i-Propanol umgesetzt (14 h bei RT, 10 min bei 60°). Man erhält 3.16 mMol CH₄ (97.3%) und 1.47 mMol 1,3,5- und 1,3,6-Cyclooctatrien (1/5), d.s. 90% (GC 1).

(3) *Umsetzung von X mit COT*. 259 mg (0.86 mMol) X werden mit 1.37 g (13.2 mMol) COT 5 h auf 60° erwärmt, dabei erhält man 0.29 mMol CH₄. Alle flüchtigen Anteile werden abgezogen und der Rückstand mit i-Propanol protolysiert. Dabei werden 1.11 mMol CH₄ und 0.80 mMol Cyclooctatrien abgespalten, entsprechend 93% der Theorie (GC 1).

(B) (1) *Darstellung von Bis-[cyclooctatetraen-zirkondimethyl]dioxanat (XI)*. 740 mg (2.47 mMol) Halogenid-haltiges X werden zwecks Abtrennung des Halogens als MgCl₂·Dioxan bei 10° in 80 ml Dioxan gelöst. Das Halogenid wird zusammen mit einem kleinen Anteil eines dunkelbraunen Zersetzungsproduktes bei +10° abfiltriert, das grünlich-gelbe Filtrat im ÖV auf etwa 30 ml eingengt und in 170 ml 0° kaltes Pentan eingetropfelt. Der feinkristalline, gelbe Niederschlag wird isoliert und nach dem Waschen mit kaltem Pentan im ÖV bei 0° getrocknet (504 mg XI, 76% der Theorie). Löslichkeit ~ 15 Gew.-% bei -20° in THF. (Gef.: Zr, 33.7. C₂₄H₃₆O₂Zr₂, 538.99. Ber.: Zr, 33.85).

Nach der Umsetzung von XI mit COT kann Dioxan im Destillat quantitativ nachgewiesen werden (GC 2). Die Ausbeute an Methan aus den Methylgruppen von XI beträgt 73% der Theorie.

(2) *Thermolyse von XI*. 77 mg (0.143 mMol) XI werden in Abständen von 5 min um jeweils 10° aufgeheizt. Erst bei 120° färben sich die gelben Kristalle innerhalb von

5 min dunkelbraun, Endtemperatur 200°. Es entstehen dabei 0.45 mMol CH₄, 0.04 mMol C₂H₆, d.s. 89 % der CH₃-Gruppen von XI, 78 % als CH₄ und 11 % als C₂H₆.

(V) (A) *Darstellung von Cyclooctatetraen-zirkondiäthyl-diäthylätherat (XII)*

Zu einer Suspension von 2.4 g (9.0 mMol) (COT)ZrCl₂ (VII) in 250 ml Äther werden bei -55° innerhalb von 25 min 80 ml 0.225 M C₂H₅MgCl-Lösung in Äther unter Rühren zugetropft. Nach 35 h bei -45 bis -40° wird die orangefarbene Lösung von dem hellgelben Halogenid-haltigen Niederschlag bei -40° abgetrennt. Der Festkörper wird viermal mit insgesamt 210 ml kaltem Äther bei -30° extrahiert, wobei der letzte Extrakt nur noch schwach gelb gefärbt ist. Beim Abkühlen des im HV auf etwa 110 ml eingengten Filtrats scheidet sich ein orangegelbes Kristallisat ab, das nach dem Abfiltrieren und Waschen bei -30° im HV getrocknet wird (1.69 g XII, 57 % der Theorie). Durch Umkristallisieren aus 240 ml Äther zwischen -25 und -90° werden 1.09 g (37 %) reines XII erhalten, das in Toluol mit dunkelbrauner Farbe mässig und in THF mit orangegelber Farbe gut löslich ist. Beim Erwärmen auf RT färbt sich XII innerhalb von 2-3 min dunkelbraun. ¹H-NMR: siehe S. 247. (Gef.: Zr, 27.7. C₁₆H₂₈OZr, 327.62. Ber.: Zr, 27.84).

(B) *Protolyse von XII mit Methanol*

336 mg (1.025 mMol) XII werden in 1.5 ml Toluol mit 0.6 g (18.8 mMol) Methanol umgesetzt, und man erhält nach 14 h bei 20° 2.03 mMol C₂H₆ (99 %), 0.05 mMol C₂H₄ sowie 0.66 mMol 1,3,6-Cyclooctatrien und 0.26 mMol 1,3,5-Cyclooctatrien (~90 %) (GC 1).

(C) *Umsetzung von XII mit COT*

0.508 g (1.55 mMol) XII werden mit 1.11 g (10.65 mMol) COT 4 h auf 60° erwärmt, dabei entstehen 2.08 mMol C₂H₆, 0.42 mMol C₂H₄, 0.16 mMol Butan-1-Buten (~1/1) sowie 1.48 mMol Diäthyläther. Es werden 95 % des Äthers und 91 % der Äthylgruppen in XII gefunden (67 % als Äthan, 14 % als Äthylen und 10 % als C₄-KW). 283 mg mit Toluol gewaschener Rückstand liefern bei der Protolyse mit i-Propanol 1.19 mMol 1,3,5-COTR und 1,3,6-COTR, d.h. 1.35 Mol Achtringe/g-Atom Zr entsprechen 68 % der bei Bildung von I zu erwartenden Menge COTR.

(VI) *Cyclooctatetraen-zirkondiallyl (XIII)*

(A) *Darstellung von XIII*

In eine auf -50° gekühlte Suspension von 19.4 g (72.8 mMol) (COT)ZrCl₂ (VII) in 400 ml Toluol werden unter Rühren im Verlauf von 90 min 300 ml einer ätherischen 0.49 M (147 mMol) C₃H₅MgCl-Lösung getropft. Nach 18 h bei -35° wird das Magnesiumchlorid bei der gleichen Temperatur von der dunkelrotbraunen Lösung abgetrennt und viermal mit je 50 ml vorgekühltem Toluol bei -30° extrahiert. Das im HV bei -30° zur Trockne eingengte Filtrat wird mit 600 ml kaltem Äther aufgenommen, wobei nur ein kleiner Teil des in Äther schwerlöslichen, dunkelrotbraunen XIII, jedoch das restliche noch vorhandene MgCl₂-ätherat in Lösung gehen. Das feinkristalline Produkt wird bei -78° abfiltriert, dreimal mit insgesamt 250 ml kaltem Äther gewaschen und bei -30° im HV getrocknet. Ohne Umkristallisieren fällt ein analysenreines, chlorfreies Produkt an (12.2 g XIII, 60 % der Theorie).

XIII lässt sich mit nur geringen Verlusten aus 1/2-Gemischen von Toluol und Äther umkristallisieren. Beim langsamen Abkühlen von 0° auf -78° fallen 1 bis 2 mm grosse, dunkelrotbraune Kristalle an. ¹H-NMR: siehe S. 247. IR: siehe S. 269. MS: *m/e* 235 (M-C₃H₅), 194 (M-C₆H₁₀), 104. (Gef.: Zr, 32.8. C₁₄H₁₈Zr, 277.52. Ber.: Zr, 32.87).

(B)(1) *Protolyse von XIII mit überschüssigem i-Propanol*

451 mg (1.627 mMol) XIII werden in 2 ml Toluol mit 792 mg (13.2 mMol) i-Propanol umgesetzt (2 h bei RT, 5 min bei 50°). Bei der Reaktion des dunkelroten Komplexes XIII mit dem Alkohol entsteht primär bei -78° ein intensiv gelb gefärbter Niederschlag, der beim Erwärmen auf -20° in Lösung geht und beim Abkühlen auf -78° wieder ausfällt. Erst bei RT wird die Lösung farblos. Man erhält 3.09 mMol C₃H₆ (96%), 0.03 mMol Diallyl und 1.55 mMol Cyclooctatrien (95%) [(1,3,6-)/(1,3,5-) = 5/1, GC 1] sowie 1.627 mMol Zr(OC₃H₇)₄.

(B)(2) *Protolyse von XIII mit 2 Äquivalenten i-Propanol*

393 mg (1.42 mMol) XIII werden in 2 ml Toluol mit 173 mg (2.88 mMol) i-Propanol umgesetzt (5 min bei -78°). Man erhält 2.68 mMol C₃H₆ (95%) und 0.08 mMol Cyclooctatriene (6%, GC 1). Der hellgelbe, kristalline Rückstand besteht in der Hauptsache aus (COT)Zr(O-i-C₃H₇)₂. Das ¹H-NMR-Spektrum in Toluol-*d*₈ (60 MHz, RT) zeigt magnetische Inäquivalenz der Isopropylatprotonen, die möglicherweise durch Assoziatbildung hervorgerufen wird. Signalfolge: τ = 3.63 (S, 8 H_{COT}), 5.79, 6.31 und 6.36 (3 M, 2 H_{HC}), 8.77, 8.96 und 9.23 (3 D, 12 H_{CH₃}).

(C) *Umsetzung von XIII mit COT*

524 mg (1.89 mMol) XIII werden mit 1.77 g (17.0 mMol) COT umgesetzt (17 h bei 10°, 10 min bei 80°). Man erhält 0.22 mMol C₃H₆ (6%), 1.68 mMol Diallyl (89%, GC 2). 411 mg mit Toluol gewaschener Rückstand (1.37 mMol I) liefern bei der Protolyse 2.42 mMol 1,3,5-COTR und 1,3,6-COTR (88% der Theorie, GC 1) und 1.38 mMol ZrO₂. Das Massenspektrum des Rückstandes ist identisch mit dem von I.

(D) *Thermische Zersetzung von XIII in Toluol*

104 mg (0.376 mMol) XIII werden in 643 mg Toluol 18 h auf 65° gehalten. Nach 5 min entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag. Man erhält 0.23 mMol C₃H₆ (30.7%), 0.14 mMol Diallyl (37%, GC 4), d.h. 67% der Allylgruppen werden wiedergefunden.

(E)(1) *Katalytische Dimerisation von Butadien mit XIII*

Die Versuche werden im Autoklaven ausgeführt. Die Ansätze gibt die Tabelle (2) wieder. 30.4 g der C₈-Fraktion aus Ansatz II werden an einer 1 m-Drehbandkolonne feinfraktioniert und die Fraktionen analysiert (GC 5) (Tabelle 3).

Charakterisierung des 1,3-*trans*,6-*cis*-OT XIV (Fraktion 4): $n_D^{20} = 1.4760$ (Lit.⁴¹: $n_D^{20} = 1.4758$); Sdp.₇₆₀ = 129° (Lit.⁴¹: Sdp.₇₆₀ = 129°); $d_4^{20} = 0.775$ g/ml; UV: $\lambda_{\max}^{\text{Hexan}} = 224$ mμ (ε = 29,000) [Lit.⁴¹: $\lambda_{\max} = 228$ mμ (ε = 37,000)].

¹H-NMR (60 und 100 MHz, TMS): τ 3.58–4.13 (M, 2 H_{1/2}), 4.33–4.90 (M, 3 H_{3/4}), 4.99 (D, 1 H₅, J_{H_{5/1}} = 16 Hz), 5.11 (D, 1 H₆, J_{H_{6/1}} = 8 Hz), 7.23 (T, 2 H₇, J_{H_{7/4}} = 6 Hz), 8.44 (D, 3 H₈, J_{H_{8/3}} = 6 Hz).

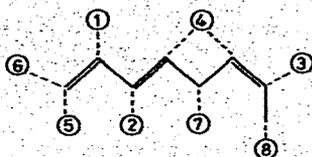


TABELLE 2

	<i>Ansatz I</i>	<i>Ansatz II</i>	<i>Ansatz III</i>
XIII	1.46 g (5.26 mMol)	1.32 g (4.75 mMol)	0.34 g (1.22 mMol)
Butadien	56 g (1.04 Mol)	78 g (1.44 Mol)	57 g (1.05 Mol)
Toluol	25 ml		15 ml
Reaktionszeit	23 h	92 h	24 h
Temperatur	65°	65°	95°
Produkte C ₈	8.5 g	32.3 g	13.0 g
Höhere (XVI)	1.1 g	3.5 g	6.4 g
Umsatz	17%	46%	34%
Butadien/g Zr · h	0.87 g	0.9 g	7.3 g
Reaktionsprodukte bis C ₈	<i>GC 5</i>	<i>GC 5a</i>	<i>GC 5</i>
? (mehrere Peaks)	2.9	2.1	0.3
Diallyl	?	0.6	0.3
1,3-trans,6-Heptatrien			0.1
1,4-trans,6-3-Methylheptatrien			2.7
VCH(XV)	6.0	5.3	61.0
1,3-cis,6-trans-OT (XIV)	?	0.1	
1,3-trans,6-cis-OT (XIV)	91.1	91.9	26.8
? (mehrere Peaks)			8.8
1,3-trans,6-cis-OT/g Zr · h	0.7 g	0.75 g	1.3 g

TABELLE 3

		<i>Fraktion</i>			
		1	2	3	4
Sdp.	(°C)	55-57	57-57.3	57.3-57.5	57.5
Druck	(mmHg)	69	69	69	69
Mantel	(°C)	40	40	40	40
Ölbad	(°C)	90	90	95	95
Abnahme		1/90	1/90	1/90	1/90
		<i>Menge (g)</i>			
		3.5	3.4	14.6	6.1
? (mehrere Peaks)		2.7	1.9	0.2	
VCH		14.4	10.5	1.5	Spur
?		0.2	0.1	0.1	Spur
1,3-trans,6-cis-OT		82.6	87.4	97.7	99.1
?		0.1	0.1	0.5	0.9

IR: 3088 ($\nu(\text{CH})$, Vinyl); 3018 ($\nu(\text{CH})$, *cis*- und *trans*-DB); 1650, 1603 ($\nu(\text{C}=\text{C})$, Vinyl konj. mit *trans*-DB); 1369 (Methyl); 1002, 950, 900 ($\nu(\text{CH})$, Vinyl konj. mit *trans*-DB); 712 cm^{-1} ($\nu(\text{CH})$, *cis*-DB).

(E) (2) *Thermische Dimerisation von Butadien bei 65° zu VCH (XV)*

25 g (0.46 Mol) Butadien werden im Bombenrohr 213 h auf 65° gehalten. Das Produkt wird fraktioniert (1. Fraktion bis 30° Ölbad/1 atm: 23.1 g; 2. Fraktion bis 60° Ölbad/ÖV: 2.61 g). Der hochviskose Rückstand wog 0.12 g. Fraktion 2 enthält 74.7% (1.95 g bzw. 18.0 mMol) VCH neben Butadien und Spuren 1,5-COD (GC 5b). Reaktionsgeschwindigkeit: bei 65° 1.95 g VCH/25 g Butadien · 213 h bzw. etwa 0.37 mg VCH/g Butadien · h, d.h. rund 0.04% einer gegebenen Menge Butadien gehen pro Stunde bei 65° die Diels-Alder-Reaktion zu VCH ein.

(VII) *Cyclooctatetraen-zirkonooctadien-diyl (XVII)*

(A) *Darstellung von XVII*

1.60 g (5.77 mMol) XIII werden mit 30 ml Butadien im Bombenrohr auf 65° gehalten. Nach 7 h wird bei -40° filtriert und bei -20° im ÖV bis zur Trockne eingengt. Das bei der Katalyse gebildete 1,3-*trans*,6-*cis*-Octatrien wird mit 50 ml Pentan abgetrennt, wobei allerdings ein erheblicher Anteil des in Pentan schwerlöslichen Zr-Komplexes vermutlich aufgrund der Löslichkeitsvermittlung durch die Dimeren mit in Lösung geht. Der Festkörper wird mit 30 ml kaltem Äther bei 0° gelöst und nach dem Einengen auf 10 ml bei -78° wieder auskristallisiert. Die ziegelrote, feinkristalline Verbindung wird abfiltriert und bei -30° im HV getrocknet. (0.56 g XVII, 32% der Theorie). XVII ist in Toluol gut, in Äther mässig löslich. ¹H-NMR: siehe S. 249. IR: siehe S. 269. MS: *m/e* 302 ($M = \text{C}_{16}\text{H}_{20}^{90}\text{Zr}$), 248 ($M - \text{C}_4\text{H}_6$), 194 ($M - \text{C}_8\text{H}_{12}$), 104 (COT). (Gef.: Zr, 30.0. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Zr}$, 303.56. Ber.: 30.05.)

(B) *Protolyse von XVII mit *i*-Propanol*

226 mg (0.747 mMol) XVII werden in 1.41 g Toluol mit 0.56 g *i*-Propanol umgesetzt (10 h bei RT, 5 min bei 60°). Man erhält 0.67 mMol Octadien (90%) (1,6-*trans*/1,6-*cis* = 1/19.5), 0.69 mMol Cyclooctatrien (92%) [(1,3,5-)/(1,3,6-) = 1/4, GC 1].

(C) *Katalytische Aktivität von XVII gegenüber Butadien*

Eine Lösung von 47.9 mg (0.139 mMol) XVII in 1.6 g Toluol wird zusammen mit 16.5 g (0.306 Mol) Butadien im Bombenrohr auf 65° gehalten. Nach 213 h wird aufgearbeitet. Man erhält 1.03 g VCH (XV) und 2.41 g 1,3-*trans*,6-*cis*-Octatrien (XIV) (GC 5), 0.13 g Rückstand. 0.9 g XIV/g Zr · h.

(VIII) *Cyclooctatetraen-zirkondicryl (XVIII)*

(A) *Darstellung von XVIII*

3.65 g (13.7 mMol) (COT)ZrCl₂ (VII) werden bei -50° in 120 ml Toluol suspendiert und innerhalb von 20 min mit 65 ml 0.685 M Crotlylgrignardlösung in Äther versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die rot gefärbte Lösung unter Rühren auf -40 bis -35° erwärmt. Nach 25 h wird bei -30° filtriert und im HV bei -30° auf 30 ml eingengt. Die dunkelrote Mischung wird kurzzeitig auf -10° erwärmt, um

das beim Einengen abgeschiedene Kristallisat in Lösung zu bringen, und dann im Verlauf von 5 h auf -78° abgekühlt. Es scheiden sich grosse, dunkelrote, halogenfreie Kristalle ab, die abfiltriert, mit Äther gewaschen und im HV bei -30° getrocknet werden (2.95 g XVIII, 71 % der Theorie). XVIII ist gut löslich in Toluol und THF, nur mässig in Äther und nicht löslich in Aliphaten. Bei RT zersetzt sich XVIII langsam. $^1\text{H-NMR}$: siehe S. 253. IR: siehe S. 269 MS: m/e 249 ($\text{M}-\text{C}_4\text{H}_7$)= $\text{C}_{12}\text{H}_{15}^{90}\text{Zr}$, 195 ($\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{13}$), 104 (COT). (Gef.: Zr, 29.7. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Zr}$, 305.57. Ber.: Zr, 29.85).

(B) *Protolyse von XVIII mit Äthanol*

353 mg (1.15 mMol) XVIII werden in 2.0 ml Toluol mit 449 mg (9.77 mMol) Äthanol umgesetzt (70 min bei RT, 5 min bei 50°). Man erhält 2.06 mMol Butene (89 %) (97.5 % 1-Buten, 1,6 % *trans*-2-Buten, 0,8 % *cis*-2-Buten (GC 6) und 1 mMol Cyclooctatriene (87 %) [(1,3,5-)/(1,3,6-)=1/4, GC 1]).

(C) *Umsetzung von XVIII mit COT*

831 mg (2.72 mMol) XVIII werden mit 2.9 g (27.9 mMol) COT umgesetzt (11 h bei 65° , 2 min bei 80°). Bei 65° entsteht innerhalb von 10 min ein rotvioletter, kristalliner Niederschlag von $(\text{COT})_2\text{Zr}$. Man erhält 2.31 mMol 2-Buten und 2.33 mMol Butadien (0,3 % 1-Buten, 27,2 % *trans*-2-Buten, 22,8 % *cis*-2-Buten und 49,7 % Butadien, GC 6). 4.65 mMol C_4 -KW entsprechen 85 % der Theorie bezogen auf eingesetztes XVIII. Der kristalline Rückstand besteht aus I. (Gef.: Zr, 30.2. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Zr}$, 299.52. Ber.: Zr, 30.45).

(IX) *Cyclooctatetraen-zirkonhydrid (XIX)*

(A) *Darstellung und Reinigung von XIX*

15.93 g (41.6 mMol) $\text{Zr}(\text{OBut})_4$, 4.7 g (45.2 mMol) Cyclooctatetraen und 50 ml Toluol werden auf -78° abgekühlt und innerhalb von 5 min unter Rühren mit 14.3 g (166.3 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ versetzt. Anschliessend erwärmt man langsam auf 30° , wobei bei RT kräftige Gasentwicklung eintritt. Nach 16 h bei 60° trennt man die winzigen, schwarzgrünen Kristalle ab, wäscht mit Toluol und Pentan und trocknet im HV (4.66 g rohes XIX).

Die Al-Analyse und die Protolyse mit verd. Schwefelsäure (Äthanbildung) zeigen, dass dem Rohprodukt noch $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ anhaftet. Das restliche $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ wird mit Tetrahydrofuran bei 50° (30 h) abgelöst, das Produkt filtriert, 10-mal mit je 20 ml THF gewaschen und im HV getrocknet (3.5 g XIX, 47 % der Theorie). (Gef.: C, 48.7; H, 5.2; Zr, 45.7. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Zr}$, 197.34. Ber.: C, 48.68; H, 5.11; Zr, 46.21). Nur der Zirkon Wert zeigt, dass noch Spuren von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ vorhanden sind (0.24 % Al).

(B) *Protolyse von XIX mit i-Propanol*

521 mg (2.64 mMol) XIX werden in 3 ml Äther mit 2.2 ml i-Propanol umgesetzt (2 Tage bei RT). Man erhält 3.41 mMol H_2 (1.33 mMol H_2 /mg-Atom Zr, 66.5 % der Theorie), 0.1 mMol Cycloocten, 0.12 mMol 1,3-Cyclooctadien, 0.26 mMol 1,4-Cyclooctadien, 0,02 mMol 1,5-Cyclooctadien, 1.12 mMol 1,3,6-Cyclooctatrien, 0.33 mMol 1,3,5-Cyclooctatrien (GC 1). Insgesamt werden 1.95 mMol C_8 -KW (73 % der Theorie) wiedergefunden. Der grüne Rückstand nimmt in 5 ml Äther in 12 h 0.464 mMol O_2 auf. Aufgrund eines Oxydationsversuches von niederwertigem Zirkon in ätherischer Lösung konnte ausgeschlossen werden, dass das Metall eine Ätherperoxidbil-

dung katalysiert, d.h. der Sauerstoff wurde bei der Oxydation niederwertigen Zirkons verbraucht. Hieraus ergibt sich ein Gehalt an Reduktionsäquivalenten im Rückstand von 1.86 mg-Äquivalenten. Das bedeutet, dass nach der Protolyse mit i-Propanol von den eingesetzten 2.64 mg-Atom Zr neben rund 30% Zr^{4+} , 70% als Zr^{3+} vorlagen (bzw. neben 65% Zr^{4+} , 35% Zr^{2+}).

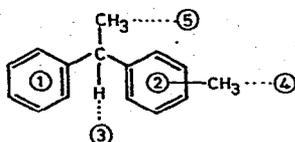
(C) Deuterolyse von XIX mit C_2H_5OD (98.6%-ig)

650 mg (3.29 mMol) XIX werden in 4 ml Äther mit 3.5 ml C_2H_5OD 2 Tage bei RT umgesetzt, dabei entstehen 3.52 mMol HD, 0.58 mMol D_2 und 0.45 mMol H_2 , insgesamt 1.34 H/Zr.

(D) Verdrängungsreaktion mit Jod

(1) In Äther. 512 mg (2.59 mMol) XIX werden in 2 ml Äther suspendiert und unter Rühren mit einer Lösung von 1.32 g (5.19 mMol) Jod in 10 ml Äther tropfenweise versetzt. In 15 h entstehen 0.38 mMol Wasserstoff (14.6%) und 0.21 mMol (8%) Cyclooctatetraen (GC 2).

(2) In Toluol. Eine Suspension von 4.48 g (17.7 mMol) fein gemörsertem Jod in 10 ml Toluol wird im Verlauf von 10 min zu einer Suspension von 1.70 g (8.61 mMol) XIX in 5 ml Toluol bei RT getropft. Es tritt augenblicklich Gasentwicklung ein. Nach 30 min bei RT und 90 bei 85° erhält man 2.5 mMol H_2 (29%). Der gelbbraune, kristalline Niederschlag wird abgetrennt, zweimal mit insgesamt 8 ml Toluol gewaschen und im ÖV getrocknet (15.1% Zr und 75.1% Jod, entsprechend einem Verhältnis von 3.56 J/Zr). Das Filtrat wird destilliert: 1. Fraktion (bis 80° Ölbad/ÖV): Toluol; 2. Fraktion (bis 80° Ölbad/HV): 1.10 g mit u.a. (GC 7) 1.44 mMol A (MG 196 lt. MS) und 2.8 mMol B (MG 196 lt. MS). Lt. 1H -NMR-Spektrum können A und B folgende Strukturen haben:



1H -NMR (60 und 100 MHz, CCl_4 , TMS, 30°): τ 2.94 (S, 5 H_1), 3.07 (S, 4 H_2), 6.00 (Q, 1 H_3), 7.78 (S, 3 H_4), 8.64 (D, 3 H_5), $J(H_3/H_5) = 7$ Hz.

GC-Analysenbedingungen

TABELLE 4^a

	A	B	C	D	E	F
GC 1	CW 400	Carbo- wachs	50 m Ø 0.25 mm	80	1.5	FID
GC 2	DC 200	Sili- konöl	50 m Ø 0.25 mm	80	0.8	FID
GC 2a	DC 200	Sili- konöl	50 m Ø 0.25 mm	80	1.0	FID

Tabelle 4 (Fortsetzung)

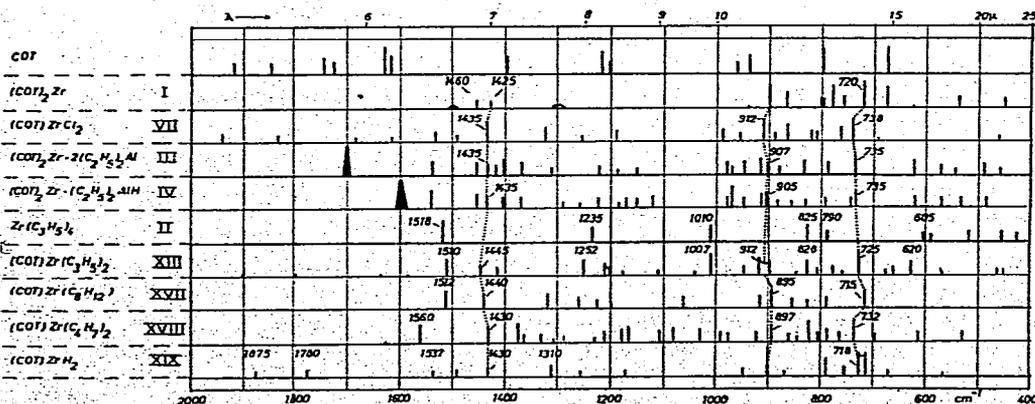
	A	B	C	D	E	F
GC 3	CW 20m	Carbo- wachs	50 m Ø 0.25 mm	70	0.7	FID
GC 4	S	Squa- lan	50 m Ø 0.25 mm	70	0.8	FID
GC 5	OS 138	Poly- phenyl äther	50 m Ø 0.25 mm	60	0.8	FID
GC 5a	OS 138	Poly- phenyl- äther	50 m Ø 0.25 mm	60	1.0	FID
GC 5b	OS 138	Poly- phenyl- äther	50 m Ø 0.25 mm	80	1.0	FID
GC 6	gepackte Säule ohne fl. Phase	Al ₂ O ₃	10 m Ø 2.5 mm	80	Ar angefeuchtet über Na ₂ SO · 10H ₂ O	FID
GC 7	OV 17	5 % Sili- konöl	2 m Ø 3 mm	50- 280 (8°/min)	1	FID

* A = Bezeichnung der Säule, B = stationäre Phase, C = Dimension, D = Temperatur (°C), E = Trägergas (atü Ar), F = Detektor.

IR-Spektren

Soweit die Zirkonkomplexe eine ausreichende Löslichkeit in Aromaten aufweisen, wurden ihre IR-Spektren in Toluol vermessen (III bei RT, XIII, XVII und XVIII in einer kühlbaren Küvette mit Vakuummantel bei 0 bis -20°). I, IV, VII und XVIII

SCHEMA 5



XIX gelangten als KBr-Presslinge oder in Nujol suspendiert zur Messung.

Die im Strichspektrum durch eine gepunktete Linie verbundenen Banden werden versuchsweise 8-Ringschwingungen zugeordnet. Diese Banden entsprechen in ihrer Lage denen des Cyclooctatetraen-Dianions⁴², das im (COT)K₂ zwischen 2000 und 250 cm⁻¹ nur drei mittelstarke bis starke Absorptionen bei 1431, 880 und 684 cm⁻¹ aufweist.

Die C=C-Valenzschwingungen der substituierten und auch der unsubstituierten Zr-Allylkomplexe liegen zwischen 1510 und 1560 cm⁻¹.

DANK

Den Herren D. Henneberg, E. G. Hoffmann, K. Seevogel und G. Schomburg danken wir für die Aufnahme und Auswertung der MS-, NMR- und IR-Spektren sowie der Gaschromatogramme. Unser Dank gilt ferner der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG. für die grosszügige Überlassung von Cyclooctatetraen.

LITERATUR

- 1 H. Schott, A. Schott und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
- 2 H.-J. Kablitz, *Dissertation*, Bochum, 1971.
- 3 K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin, *Angew. Chem.*, 67 (1955) 426, 541, 543.
- 4 (a) G. Wilke und M. Kröner, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 574; (b) G. Wilke, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 581.
- 5 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1966) 1-23.
- 6 H. Breil und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 942.
- 7 H. Dietrich und H. Dierks, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 943.
- 8 (a) A. Carbonaro, A. Greco und G. Dall'Asta, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 2037; (b) A. Carbonaro, A. L. Segre, A. Greco, C. Tosi und G. Dall'Asta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4453; (c) G. Allegra, A. Colombo und C. Immirzi sowie I. W. Bassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4455.
- 9 A. Streitwieser, Jr. und N. Yoshida, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7528.
- 10 A. Streitwieser, Jr., und U. Müller-Westerhoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 7364.
- 11 A. Zalkin und K. N. Raymond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5667.
- 12 *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 41 (1951) 186.
- 13 Ref. 12, 42 (1958) 156.
- 14 (a) E. Steinrücke, *Dissertation*, Aachen, 1966; (b) G. Wilke et al., *Angew. Chem.*, 78 (1966) 157.
- 15 D. Brauer und C. Krüger, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 129.
- 16 H. J. Berthold und G. Groh, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 495.
- 17 J. E. Nordlander und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1769.
- 18 T. J. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 3784.
- 19 (a) P. Heimbach, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 967; (b) W. Fleck, *Dissertation*, Bochum, 1971.
- 20 P. Heimbach und R. Traunmüller, *Chemie der Metall-Olefin-Komplexe*, Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
- 21 W. Kopp, *Dissertation*, Bochum, 1971.
- 22 H. Takahasi, S. Tai und M. Yamaguchi, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 1661.
- 23 (a) G. Wilke et al., *Angew. Chem.*, 75 (1963) 17; (b) P. W. Jolly, I. Tkatchenko und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 329.
- 24 H. S. Gutowsky und C. H. Holm, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 1228.
- 25 G. Wilke et al., *Pure Appl. Chem.*, 17 (1968) 179, 187.
- 26 B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner und G. Wilke sowie E. G. Hoffmann und J. Brandt, *Liebigs Ann. Chem.*, 727 (1969) 143.
- 27 E. J. Lanpher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5578.
- 28 (a) U. Birkenstock, *Dissertation*, Aachen, 1966; (b) G. Wilke, *Pure Appl. Chem.*, 17 (1968) 179.
- 29 P. C. Wailles und H. Weigold, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 405.
- 30 F. Sondheimer, *Pure Appl. Chem.*, 7 (1963) 363.

- 31 D. P. Craig, in D. Ginsburg (Ed.), *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, Interscience, New York, 1959, Kap. I.
- 32 S. Salem, in *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, Benjamin Inc., New York-Amsterdam, 1966, Kap. 3 und 4.
- 33 J. A. Pople und K. G. Untch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4811.
- 34 K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Martin, K. Nagel und J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.*, 589 (1954) 113.
- 35 E. Hütner, *Dissertation*, Aachen, 1957.
- 36 K. Schmidt, E. Rindtorff und B. Schaefer, *Chem. Zentr.*, (1959) 2286; *D.A.S.* 1, 030, 343, (1956).
- 37 A. N. Nesmeyanov und K. A. Kocheshkov, *Methods of Elemento-Organic Chemistry*, Vol. 2, North Holland Publ. Co, Amsterdam, 1967.
- 38 W. Fresenius und G. Jander, *Handbuch der analytische Chemie*, 1950, 3. Teil, Bd. IV b, S. 192.
- 39 G. Schwarzenbach, in *Die komplexometrische Titration*, F. Enke-Verlag, Stuttgart, 1960, S. 85.
- 40 W. P. Neumann, *Habilitation*, Giessen, 1959.
- 41 T. Saito, T. Ono, Y. Uchida und A. Misono, *J. Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Sect.*, 66 (1963) 1099.
- 42 H. P. Fritz und H. Keller, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 158.