

Journal of Organometallic Chemistry, 194 (1980) 45–60
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DIE BILDUNG VON C—C-BINDUNGEN BEI DER CARBONYLIERUNG VON 1,1-BIS(η^5 -CYCLOPENTADIENYL)ZIRCONAINDAN

GERHARD ERKER * und KURT KROPP

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, D 4630 Bochum (B.R.D.)

(Eingegangen den 31. Januar 1980)

Summary

The carbonylation of 1,1-di- η^5 -cyclopentadienylzirconaindane leads to different products depending on the reaction conditions. The acyl complex results from regiospecific insertion of a carbon monoxide molecule into the Zr—C-(alkyl) σ -bond at -70°C . Above -30°C rearrangement of the acyl complex takes place with formation of the "dimeric" compound, which isomerizes irreversibly on thermal induction at $+70^\circ\text{C}$. Above 0°C further insertion of CO into the dimeric compound occurs under formation of statistical mixture of three products. Corresponding to the proposed structures 1-indanone is obtained besides 3-phenylpropanol, indane, and 1-tetralone. upon hydrolysis of the dimeric organometallic reaction products. The formation of the observed products can be described by a sequence of "conventional" reaction steps.

Zusammenfassung

Die Carbonylierung von 1,1-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconaindan (IV) führt je nach den Reaktionsbedingungen zu verschiedenen Produkten. Der Acylkomplex IX resultiert aus der regio-spezifischen Insertion eines Moleküls Kohlenmonoxid in die Zr—C(Alkyl) σ -Bindung in IV bei -70°C . Oberhalb -30°C erfolgt Umlagerung von IX unter Bildung der "dimeren" Verbindung XI. Die irreversible thermisch induzierte Isomerisierung von XI zu XII wird bei $+70^\circ\text{C}$ beobachtet. Oberhalb 0°C findet der Einbau von weiterem CO in XI unter Bildung einer statistischen Mischung von XIV, XV und XVI statt. Bei der Hydrolyse der "dimeren" organometallischen Reaktionsprodukte wird entsprechend den vorgeschlagenen Strukturen 1-Indanon neben 3-Phenylpropanol, Indan oder 1-Tetralon erhalten. Die Bildung der beobachteten Produkte kann durch eine Folge "konventioneller" Reaktionsschritte beschrieben werden.

Einleitung

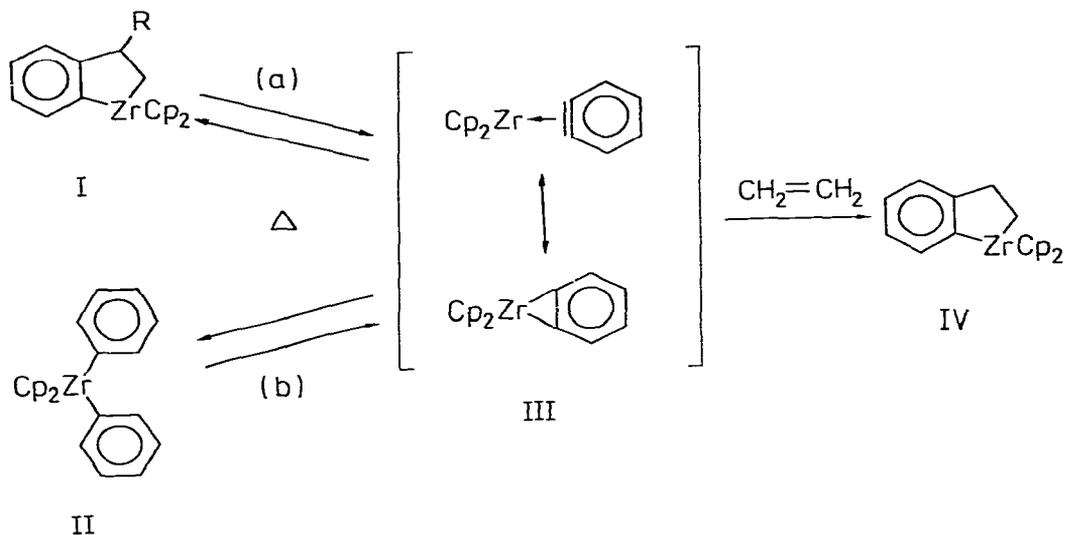
Durch die in letzter Zeit intensiv betriebene Suche nach neuen spezifischen Methoden, die reduktive Kupplung von CO zu katalysieren, beansprucht die Frage des Ablaufs der Umsetzungen von Kohlenmonoxid mit organometallischen Reagenzien ein erhöhtes Interesse [1]. Zwar sind Verbindungen der frühen Übergangsmetalle (Gruppe IV und V) nicht Bestandteil katalytisch aktiver heterogener Fischer-Tropsch Systeme, kürzlich durchgeführte Untersuchungen lassen jedoch auf eine mögliche zukünftige Bedeutung dieser Elemente für die Bildung von Produkten durch Reduktion und C—C Verknüpfung aus CO in homogener Phase schliessen [2,3].

Gegenstand intensiver Untersuchungen waren in letzter Zeit Reaktionen von Zirconium(IV)alkyl- bzw. -hydridkomplexen mit Kohlenmonoxid. Während die isolierten organometallischen Reaktionsprodukte bei den Umsetzungen von CO mit Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)zirconium(IV) Verbindungen zu einer schlüssigen Beschreibung der Reaktionsabläufe geführt haben [3], erscheinen die Verhältnisse bei Verwendung der sterisch erheblich weniger anspruchsvollen Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(IV) komplexe wesentlich komplizierter. Bis auf wenige Ausnahmen wurde wegen der komplizierten Strukturen der organometallischen Produkte hauptsächlich aus den organischen Abbauprodukten auf den Reaktionsablauf geschlossen [4].

Wir haben mit der Carbonylierung von 1,1-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconaindan ein System untersucht, bei dem es möglich ist, durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen alle organometallischen Produkte, die zu den verschiedenen organischen Abbauprodukten führen, in hinreichender Reinheit für eine chemische und spektroskopische Charakterisierung zu isolieren. Wir glauben, dass die gegenseitige Umwandlung der so erhalten Komplexe und damit die Bildung von C—C Bindungen unter Einbeziehung von CO durch eine Folge konventioneller Reaktionsmechanismen beschrieben werden kann.

Versuche und Ergebnisse

1,1-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconaindan (IV) ist, wie kürzlich von uns beschrieben, auf zwei verschiedenen Wegen erhältlich [5]. Zum einen entsteht es bei der Thermolyse von alkylsubstituierten Zirconaindanen (I) bei 80°C in Gegenwart eines Überschusses an Ethylen (a), zum anderen wird es bei der Thermolyse von Diphenylzirconocen II (80°C) in einer Ethylenatmosphäre gebildet (b). In beiden Fällen ist die Bildung des Dehydrobenzolzirconocens III als nicht isolierbares reaktives Zwischenprodukt anzunehmen. Dies wird in Abwesenheit anderer geeigneter Reaktionspartner von Ethylen unter Bildung des Zirconaindans IV abgefangen. Die Beschreibung der metallacyclischen Struktur von IV rechtfertigt sich aus den üblichen Abbaureaktionen sowie den spektroskopischen Daten (IR, ^1H - und ^{13}C -NMR) [5]. Aus den gemessenen Kopplungskonstanten $J(\text{CH})$ 126 bzw. 122 Hz für die Methylengruppen der $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ -Einheit wird sp^3 -Hybridisierung der aus dem Ethylen stammenden Kohlenstoffe und somit das Vorliegen einer σ -Bindung zum Zirconiumatom in IV nahegelegt. Für unsere Versuche verwendeten wir ausschliesslich das nach (b) als orangefarbenes viskoses Öl anfallende Produkt.



Zirconaindan IV reagiert bei Temperaturen zwischen 25°C und 70°C und Normaldruck in einer schwach exothermen Reaktion rasch mit Kohlenmonoxid. Unter diesen Bedingungen wird reproduzierbar etwas mehr als 1 Äquivalent CO aufgenommen. Das ¹H-NMR Spektrum deutet auf die Bildung komplizierter Mischungen von Zirconocenkomplexen, mindestens 10 diskrete Singulets sind in dem für η^5 -gebundene Cyclopentadienylliganden charakteristischen Bereich zu erkennen. Es werden ausschliesslich metallhaltige Produkte erhalten; im Gegensatz zur Reaktion von Dialkyltitanocenen werden bei der Carbonylierung von IV organische Reaktionsprodukte nicht direkt gebildet [6]. Nach Behandlung mit verd. HCl werden Mischungen der organischen Produkte 1-Indanon (V), 3-Phenylpropanol (VI), Indan (VII) und 1-Tetralon (VIII) erhalten. Aus verschiedenen Versuchen resultieren Gemische, bei denen V stets etwa 50% ausmacht; das Verhältniss der anderen drei Produkte variiert mit den Reaktionsbedingungen.

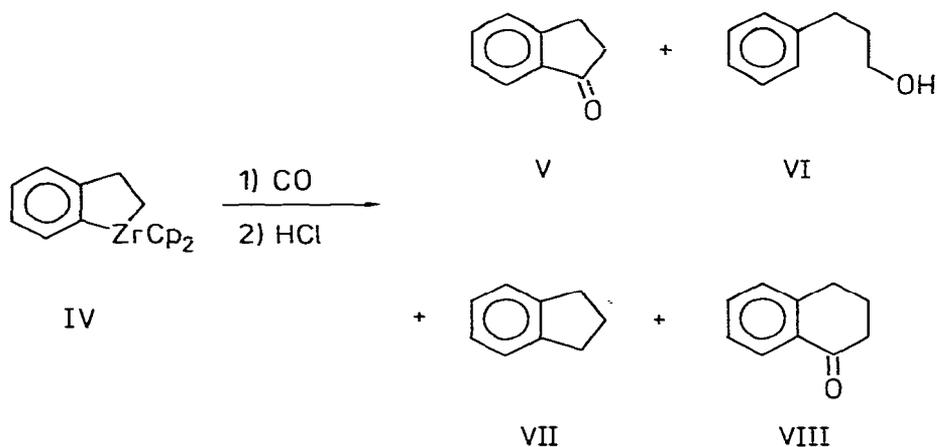


TABELLE 1
 SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER DIMEREN REAKTIONSPRODUKTE VON IX

IR ^a	Struktureinheit A				Struktureinheit B				
	¹ H [¹³ C]NMR ^b				¹ H [¹³ C]NMR ^b				
	Cp	CH ₂	CH	[C]	Cp	CH ₂ (ben- zyl-)	CH ₂	CH	
XI 1570	5.90	5.79	3.22(d ^c)	5.16(t ^c)	5.98	5.91	3.12(m)	2.26(m) 1.85(m)	3.61(d, d)
	[113.8	113.6	35.7	103.4	109.9	107.3	36.1	21.4	93.9]
XII 1568	5.90	5.78	3.28(d)	5.23(t)	6.09	6.05	3.07(m)	2.79	1.79(m)
	[112.7	112.5	33.6	102.2	111.0	110.8	33.4	<u>2.79</u> <u>d</u>	58.3]
XVI ^e 1578	6.11	6.00	3.27(d)	5.27(t) (5.24)(t)	6.15	6.13	2.80(m)	2.35(m)	5.01(t ^f)
	[112.8	112.6	33.3	102.0 (101.4)	112.5	112.4	28.7	22.4	100.7 ^g]

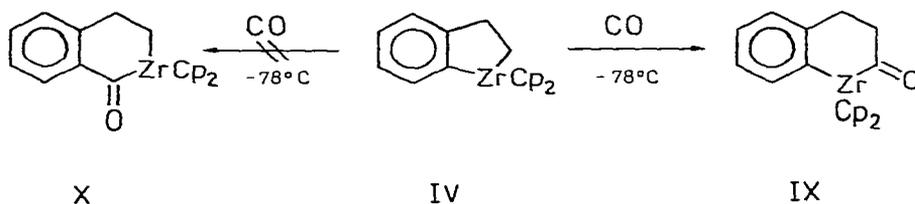
^a C=C Streckschwingungsbande, cm⁻¹. ^b ¹H NMR in Benzol-d₆, ¹³C NMR in CDCl₃, TMS (int. Standard, δ in ppm). Zusätzlich werden die wenig charakteristischen Absorptionen der Aromaten beobachtet. ^c J 2.3 Hz. ^d Nicht eindeutig zuzuordnen. ^e IR (C=C Streckschwingungsbande), Struktureinheit B: 1618 cm⁻¹. ^f J 4.5 Hz. ^g ¹³C NMR Absorption des quartären Alkenkohlenstoffs [C]: 152.8.

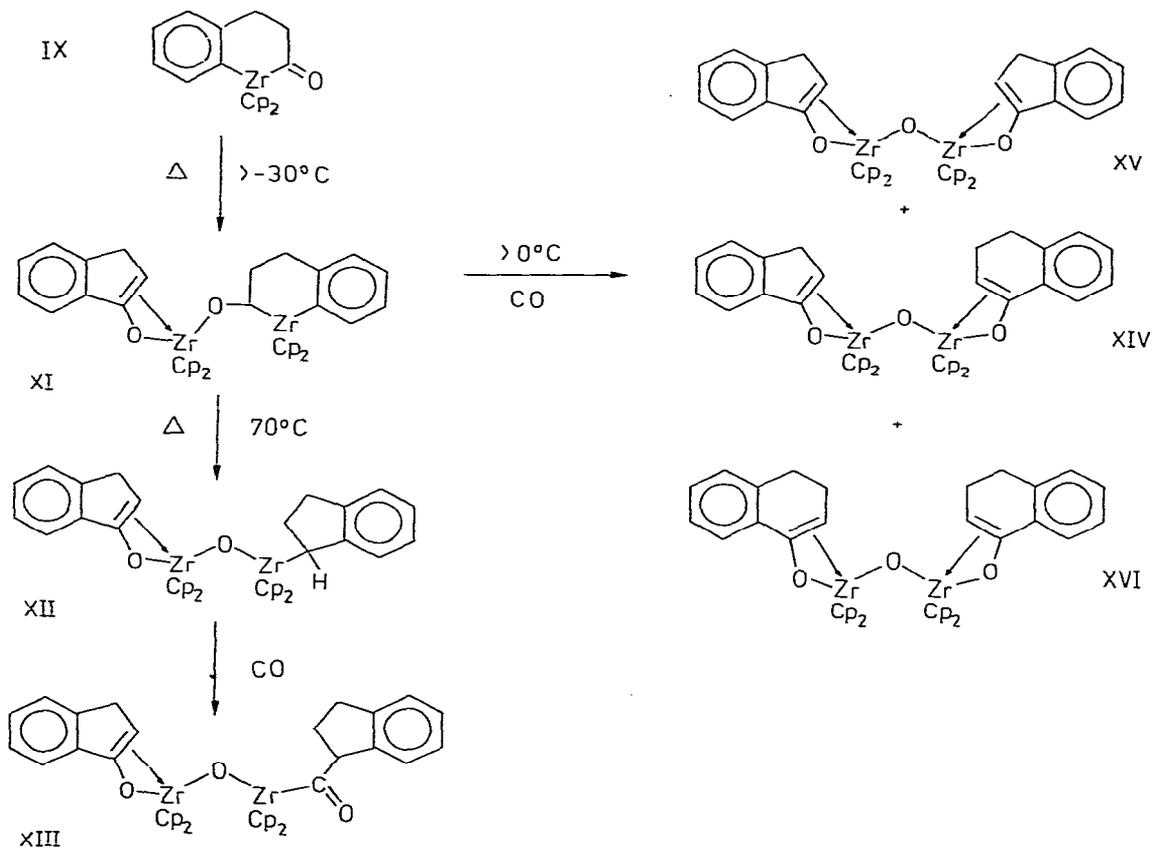
Bei der Umsetzung des Zirconaindans IV mit Kohlenmonoxid bei tiefer Temperatur wird ein anderer Reaktionsverlauf beobachtet. Die Bildung der komplexen Mischung organometallischer Reaktionsprodukte, die bei Durchführung der Reaktion oberhalb Raumtemperatur gefunden wurde, unterbleibt. Stattdessen wird ein neues Produkt gefunden, das nicht ein Bestandteil dieser Mischung ist. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (-70°C , Toluol- d_8) dieser Substanz zeigt neben einem Multiplett im aromatischen Bereich (4 H) ein Singulett für 10 Cyclopentadienylwasserstoffe bei δ 5.27 ppm sowie ein breites Signal bei δ 2.65 ppm (4 Protonen). Dieses bei der Reaktion von IV mit CO bei -70°C beobachtete Spektrum lässt vermuten, dass bei dieser Temperatur das primär gebildete Produkt der Insertion von CO in eine Zirconium-Kohlenstoff- σ -Bindung stabil ist. Aus den beiden in IV für eine solche Reaktion zur Verfügung stehenden Zr-C Bindungen sollten allerdings zwei unterschiedliche Insertionsprodukte IX und X resultieren. Aus den vorliegenden spektroskopischen Daten kann lediglich geschlossen werden, dass die Carbonylierung von IV hochspezifisch nur zu einem der beiden möglichen Produkte führt, eine sichere Unterscheidung, ob IX oder X gebildet wurde, ist dagegen nicht möglich.

Eine Zuordnung konnte dagegen durch oxidativen Abbau des gebildeten Acylkomplexes erfolgen. Nach Umsetzung mit Chlor und anschließender wässriger Aufarbeitung wird *ortho*-Chlordihydrozimtsäure erhalten. Dem Produkt der Carbonylierung von IV ist damit die Struktur der Acylverbindung IX zuzuschreiben; die Insertion von CO erfolgt spezifisch in die Zr-C(Alkyl) Bindung des Zirconaindans IV.

Wegen der thermischen Labilität von IX wurde auf eine Isolierung dieser Verbindung verzichtet. Der Acylkomplex ist bis ca. -30°C stabil, oberhalb dieser Temperatur erfolgt je nach den Reaktionsbedingungen die Bildung verschiedener Produkte. Durch die Wahl dieser Bedingungen können jedoch die meisten der gebildeten Verbindungen hinreichend rein für eine Charakterisierung durch spektroskopische Methoden sowie einige chemische Reaktionen erhalten werden. Aus diesen Untersuchungen kommen wir zu dem Schluss, dass es sich bei den aus IX resultierenden Reaktionsprodukten ausnahmslos um Verbindungen "dimerer" Struktur handelt, bei denen jeweils zwei meist unterschiedliche Struktureinheiten (Strukturteile A und B) verbunden sind, die sich einzeln aus dem gemeinsamen Ausgangsmaterial IX herleiten lassen.

Allen erhaltenen Produkten ist bis auf eine Ausnahme (XVI, siehe unten) der Strukturteil A gemeinsam. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die spektroskopischen Eigenschaften dieser Struktureinheit nur in geringem Masse von der Art des zweiten Teils der erhaltenen verschiedenen Verbindungen beeinflusst werden. Aus den Kernresonanzspektren sowie der Tatsache, dass bei der





SCHEMA 1. Folgeprodukte des Acylkomplexes IX.

Behandlung mit HCl aus jeder dieser Verbindungen neben einer nahezu quantitativen Ausbeute an Zirconocendichlorid 1-Indanon 50% des resultierenden Gemisches organischer Abbauprodukte ausmacht, wird eine Beschreibung dieses Strukturteiles als ein Zirconocen(1-indanon-enolat)komplex nahegelegt. Allerdings wird in den IR-Spektren eine im Vergleich zu anderen Zr-Enolaten [3] zu niedrigen Wellenzahlen verschobene Bande für die C=C Streckschwingung beobachtet. Dies deutet an, dass die Bindung der Fünfringenolateinheit an das Metall nicht ausschliesslich über den Sauerstoff erfolgt, eine Koordinierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung an das Zirconiumatom lässt sich vermuten. Eine solche Formulierung der Struktureinheit A als η^3 -Enolatkomplex erklärt auch die Beobachtung jeweils unterschiedlicher Cyclopentadienyl-liganden der Cp₂Zr-Gruppierung dieses Strukturteiles*.

* Dies wird auch für den Komplex XIV gefunden (siehe unten), in dem abweichend von den anderen "dimeren" Reaktionsprodukten XI, XII und XIII die Cp-Liganden der Indanon-enolat-Cp₂Zr-einheit nicht durch das Vorhandensein eines chiralen Zentrums im zweiten Teil des Moleküls diastereotop werden.

Die an das Zirconocen(1-indanon-enolat) (A) gebundene Struktureinheit B bestimmt das chemische Verhalten der aus dem Acylkomplex IX resultierenden Verbindungen. Aus den spektralen Daten des bei der thermischen "Dimerisierung" bei Temperaturen oberhalb -30°C resultierenden Produktes XI (Tabelle 1) kann auf das Vorliegen eines Metallacyclus geschlossen werden, bei dem durch einen Substituenten die Cyclopentadienylliganden der Zirconoceneinheit chemisch unterschiedlich werden. Aus den möglichen Isomeren wird durch die beobachteten spektralen Daten in Verbindung mit dem chemischen Verhalten (siehe unten) eine Sechsringstruktur nahegelegt (Schema 1). XI ist ein Bestandteil der bei der Carbonylierung bei Raumtemperatur erhaltenen Mischung und liefert bei der Hydrolyse 1-Indanon und 3-Phenylpropanol (1/1).

Bei 0°C ist XI (unter Schutzgas) praktisch unbegrenzt beständig. Bei erhöhter Temperatur (typische Reaktionsbedingungen für vollständigen Umsatz: 70°C , 2 Std.) erfolgt jedoch die irreversible intramolekulare Umlagerung zu XII. Wie aus den spektralen Daten ersichtlich, findet sich die Zirconium-Indanon-enolateinheit (A) unversehrt in XII wieder. Diese Verbindung liefert die Hydrolyseprodukte 1-Indanon und Indan (1/1). Die Bildung des Kohlenwasserstoffs bei der Protolyse deutet auf das Vorhandensein eines Zirconiumalkyls. Dies wird durch die Reaktion von XII mit CO bestätigt. Während unter Normalbedingungen keine Reaktion mit Kohlenmonoxid zu beobachten ist, findet unter erhöhtem CO-Druck (>100 bar) Carbonylierung statt. Das erhaltene Produkt XIII ist sehr instabil und verliert bei Raumtemperatur und Normaldruck rasch wieder ein Äquivalent CO unter Rückbildung von XII. Durch oxidativen Abbau kann als Reaktionsprodukt von XIII jedoch 1-Indancarbonsäure neben 2-Chlor-1-Indanon in guter Ausbeute erhalten werden. Dadurch erscheint gesichert, dass in XII ein durch eine Cp_2Zr -Gruppe in der 1-Position substituiertes Indan vorliegt. Die von XII erhaltenen spektroskopischen Daten (Tabelle 1) stimmen hiermit überein. Wie für diese Struktur zu fordern, werden in den NMR-Spektren neben den unterschiedlichen Cp-Liganden des Zirconiumenolates zwei weitere Signale für die durch das benachbarte chirale Zentrum des substituierten Indangerüsts diastereotopen Cp-Gruppen der zweiten Zirconoceneinheit beobachtet.

Im Gegensatz zu XII reagiert XI oberhalb 0°C in einer irreversiblen Reaktion mit Kohlenmonoxid. Als einzige Produkte werden bei der Hydrolyse 1-Indanon und 1-Tetralon erhalten (1/1). Übereinstimmend damit zeigen auch die spektralen Daten, dass wiederum der Zirconium(indanon-enolat)teil (A) unverändert vorliegt, eine chemische Reaktion hat sich auf Teil B beschränkt. Aus den Spektren schliessen wir, dass 1-Tetralon bei der Hydrolyse aus dem Zirconium-enolat dieses Ketons gebildet wird, das Teil des erhaltenen Komplexes ist. Wie schon für das Indanon-enolat diskutiert, lassen auch hier sowohl die NMR-(2-Cyclopentadienyl-Signale) als auch die IR-Daten auf eine Beteiligung der C=C-Doppelbindung des Enolates an der Koordinierung an das Metall schliessen. Allerdings deutet die relativ geringe Verschiebung der C=C-Streckschwingungsbande zu kleineren Wellenzahlen einen im Vergleich zum Indanon-enolat schwächeren Bindungsanteil über die C=C Bindung an. Es gibt Hinweise im $^1\text{H-NMR}$ (Vorhandensein zweier gerade getrennter =CH-Triplets, Intensitätsverhältnis 2/1, sowie deutliche Verbreiterung des Dubletts bei δ 3.27

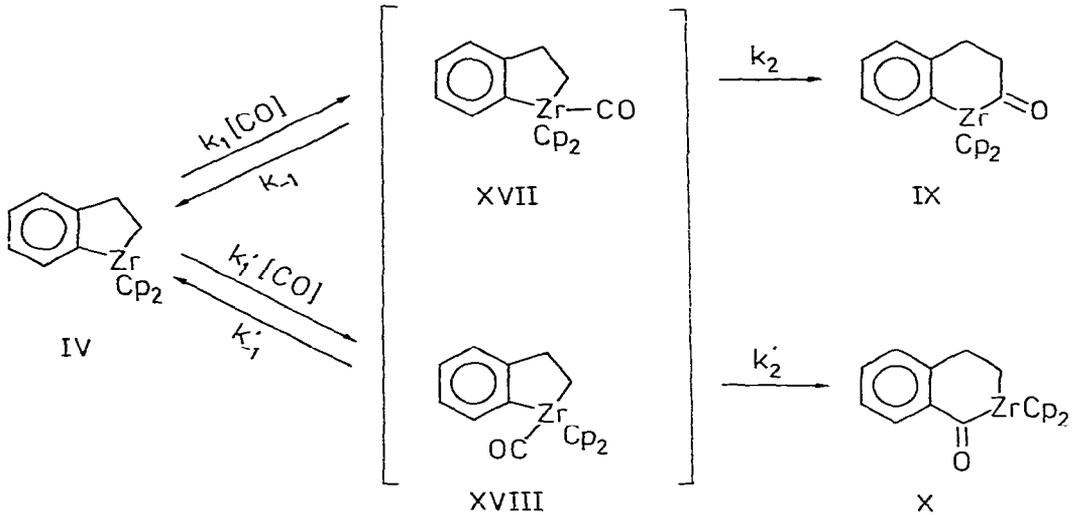
ppm sowie des Triplets bei δ 5.27 ppm) und ^{13}C -NMR ("Aufspaltung" des Signals des =CH Kohlenstoffatoms) (Tabelle 1), dass bei der Carbonylierung von XI nicht ein einheitlicher Komplex erhalten wird, sondern dass eine statistische Mischung der drei möglichen Kombinationen XIV, XV und XVI (Schema 1), deren Spektren nur geringfügig voneinander abweichen, erhalten wurde.

Es sind diese aus IX resultierenden Produkte XI, XII, XIV, XV und XVI, die die eingangsbeschriebenen bei der Carbonylierung oberhalb Raumtemperatur gebildeten Mischungen organometallischer Komplexe ausmachen. Führt man dagegen die Carbonylierung von IV oder die Thermolyse von IX in Gegenwart eines grossen Überschusses einer organischen Carbonylverbindung bei Temperaturen oberhalb -30°C durch, so wird bei hinreichender Konzentration des Abfängers die Bildung von XI sowie der daraus resultierenden Folgeprodukte unterbunden. Stattdessen werden nicht näher charakterisierte Komplexe gebildet, aus denen nach der Hydrolyse (10%ige HCl) die entsprechenden Alkohole (z.B. 1-Phenyl-ethanol aus Acetophenon, Ausbeute ca. 70%) erhalten werden.

Diskussion

Die bevorzugte Bildung des Acylkomplexes IX bei der Carbonylierung von IV scheint auf den ersten Blick entsprechend der häufig gemachten Beobachtung zu erfolgen, dass in einer Konkurrenzsituation bevorzugt Insertion von CO in die schwächere Bindung, hier die Zirconium-C(Alkyl) σ -Bindung [13], erfolgt [7]. Es ist jedoch offensichtlich, dass eine solche Selektivitätssteuerung sehr stark vom Reaktionsprofil der Insertion abhängt. In der Tat wird ein solch dominierender Einfluss der Bindungsstärke nur bei Carbonylierungsreaktionen beobachtet, bei denen anzunehmen ist, dass der eigentliche "Insertionsschritt", die 1,2-Wanderung der Alkyl- oder Arylgruppe zum Carbonylkohlenstoff, stark endotherm ist [8]. Dagegen verlangt die Bildung des "CO-Insertionsproduktes" IX als ersten Reaktionsschritt die Koordinierung von Kohlenmonoxid an das Zirconiumatom in IV. Es ist anzunehmen, dass die darauf folgende Alkylverschiebung schwach exotherm verläuft. Wegen dieses vom üblichen abweichenden Reaktionsprofils werden bei den Carbonylinsertionen der pseudotetraedrischen 16-Elektronen d^0 -Metallocenkomplexe andere sonst aus thermodynamischen Gründen überdeckte Einflüsse auf den Reaktionsablauf deutlich [9].

Eine Vielzahl verschiedener Untersuchungen an "gewinkelten" Metallocenverbindungen deutet darauf hin, dass im 16-Elektronen Komplex IV ein Acceptororbital am Zirconiumatom für die Bindung des eintretenden Kohlenmonoxids zur Verfügung steht, das prinzipiell die Bildung zweier unterschiedlicher Carbonylkomplexe XVII und XVIII ermöglicht [10,11]. Neben der Rückreaktion zu IV kann eine Stabilisierung dieser kurzlebigen Intermediärprodukte nur durch die spezifische Abreaktion zu den Acylverbindungen, die Bildung von IX aus XVII bzw. X aus XVIII, erfolgen. Die Tatsache, dass im Rahmen der Analysengenauigkeit nur einer der beiden möglichen Reaktionswege beobachtet wird, ist nach diesem kinetischen Schema (Schema 2) entweder auf eine Bevorzugung der Bildung von XVII ($k_1 \gg k_{-1}$) oder eine



SCHEMA 2. Mögliche Konkurrenzreaktionen bei der Carbonylierung von IV.

schnellere Abreaktion dieses Intermediärproduktes ($k_2/k_{-1} \gg k'_2/k'_{-1}$) gegenüber XVIII zurückzuführen. Die erste Möglichkeit würde auf eine sterische Behinderung des eintretenden Kohlenmonoxids von der Seite des aromatischen Ringes hindeuten. Zwar kann ein solcher Einfluss nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, aus den spektralen Daten einer Reihe von substituierten Zirconocenen lassen sich jedoch keine Anhaltspunkte für das Vorliegen einer aussergewöhnlichen sterischen Wechselwirkung zwischen einzelnen Atomen der organischen Liganden und dem Metallzentrum in IV erkennen [5]. Die Möglichkeit der Produktkontrolle im zweiten Schritt der Reaktionsfolge erscheint uns plausibler. Es gibt einige Hinweise dafür, dass bei den nahezu thermoneutralen CO-Insertionen in Metall-Kohlenstoff σ -Bindungen bei frühen Übergangsmetallen eine relative Wanderungstendenz gefunden wird, wie sie für eine anionotrope-1,2-Wanderung (des Alkyl- oder Arylrestes zum positivierten Carbonyl-Kohlenstoff) zu fordern ist. Danach wandern generell Gruppen bevorzugt, die zur Stabilisierung einer Elektronendefizits im Übergangszustand befähigt sind.

So kann bei der Reaktionen von verschiedenen Verbindungen des Typs $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{R}$ mit Kohlenmonoxid aus dem beobachteten unterschiedlichen Verhältnis von reduktiver Eliminierung zu CO-Insertion auf eine deutlich erhöhte Wanderungstendenz einer sec-Alkyl- gegenüber einer prim-Alkylgruppe bei der Carbonylierung geschlossen werden [4]. Legt man für diese Reaktionen den für pseudotetraedrische d^0 -Metalloccenderivate nahegelegten stereochemischen Verlauf der vorausgehenden CO-Koordinierung zugrunde [11], so kann beim Ablauf der Carbonylierung von Zirconocenalkylhydriden sterischen Faktoren nur eine untergeordnete Bedeutung zukommen.

Wir konnten zeigen, dass bei intramolekularer Konkurrenz zwischen Alkyl- und Arylgruppen die Insertion von CO ausschliesslich unter Bildung der Zirconocen-Aroylkomplexe erfolgt [12]. Dieser Reaktionsweg bietet offenbar eine so grosse energetische Begünstigung durch die Möglichkeit der Ausbildung

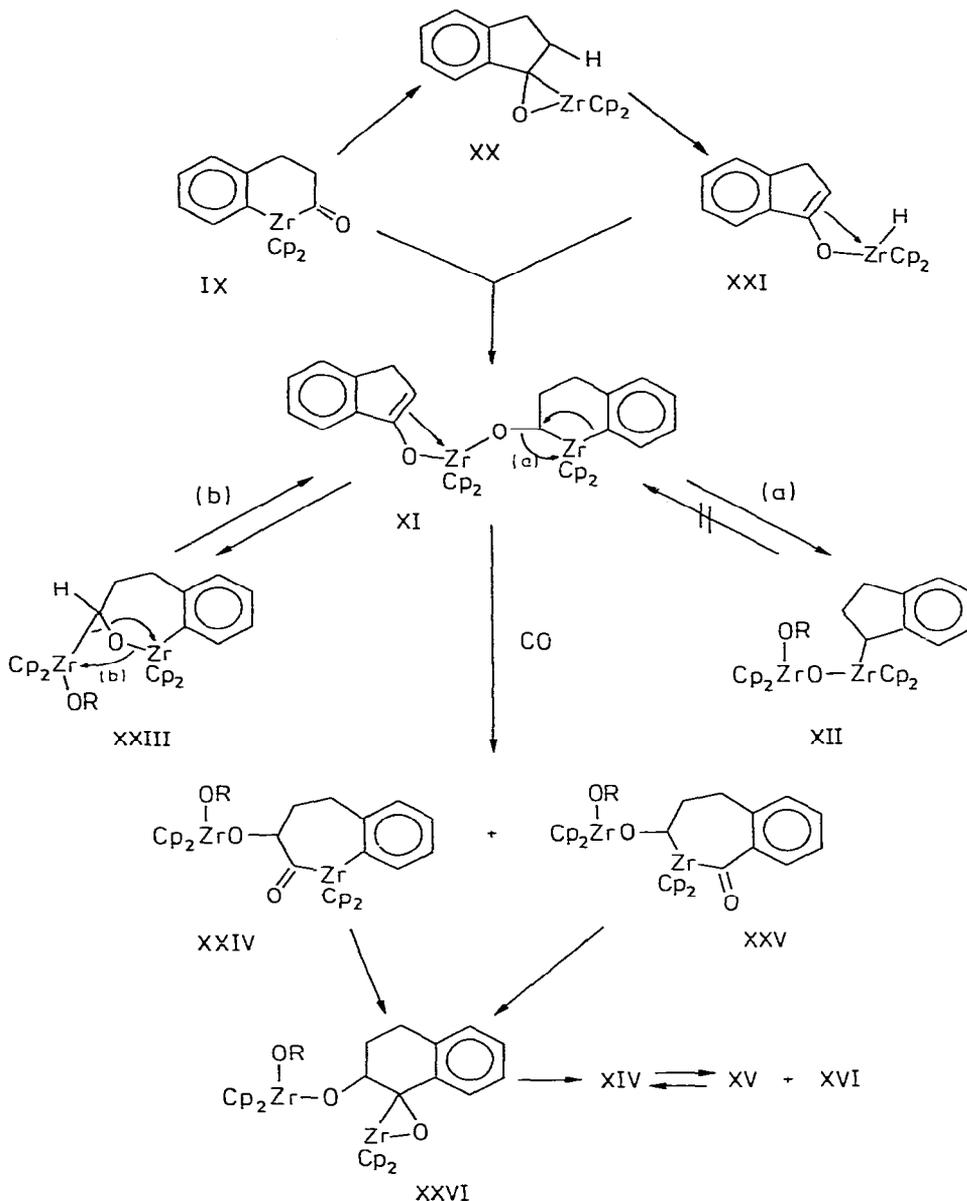
einer intermediären Struktur vom Phenoniumtyp, dass ausschliesslich Wanderung unter Öffnung der als wesentlich stabiler anzunehmenden Zirconium—C(Aryl) σ -Bindung erfolgt [13]. Elektronenliefernde Substituenten in der *para*-Position erhöhen in diesem Falle zusätzlich die relative Geschwindigkeit der CO-Insertion in diese Gruppe [12].

Im vorliegenden Fall der Carbonylierung von IV wird jedoch eine solche günstige Phenoniumstruktur durch das Vorliegen des metallacyclischen Systems verhindert. Ohne diese besondere Art der Stabilisierung bleibt neben unterschiedlichen Bindungsenergien für die Metall—Kohlenstoff σ -Bindungen lediglich die Konkurrenz der 1,2-Wanderung eines sp^2 -(XVIII \rightarrow X) gegenüber einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom (XVII \rightarrow IX) zum positivierten Carbonylkohlenstoff. Für eine solche Konkurrenzsituation ist bei Abwesenheit anderer Stabilisierungsfaktoren die bevorzugte Wanderung des Zentrums mit höherem *p*-Charakter zu erwarten; im Gegensatz zur Reaktion acyclischer Aryl-alkylzirconocene sollte bei der Carbonylierung des Zirconaindans IV Insertion bevorzugt in die Metall—C(Alkyl) σ -Bindung erfolgen. Wir vermuten daher, dass die ausschliesslich beobachtete Bildung von IX als eine elektronische Konsequenz des Insertionsmechanismus verstanden werden kann und nicht auf besondere sterische oder thermodynamische Verhältnisse zurückzuführen sein muss.

Die oberhalb -30°C beobachtete thermisch induzierte Abreaktion von IX kann durch eine Folge bekannter Reaktionsschritte verstanden werden. Es ist anzunehmen, dass der sechsgliedrige Metallacyclus hinreichend flexibel ist, um eine Wanderung der Arylgruppe vom Zirconiumatom zum Acylkohlenstoff zu erlauben. Im Gegensatz zu analogen Cp_2Ti -Verbindungen [6] wird bei den Zirconiumkomplexen diese "reduktive Eliminierung" jedoch im allgemeinen nicht mit der Freisetzung des entsprechenden Ketons abgeschlossen. Wie von Bercaw [3] bei den Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)zirconium Verbindungen postuliert und von uns am Beispiel der Bildung des η^2 -Benzophenonzirconocens (XIX) gezeigt wurde [14], findet bei den Zirconiumverbindungen Stabilisierung des resultierenden Metall-Keton Komplexes als Metallaoxiran statt*. Wir nehmen daher bei der Thermolyse von IX die Bildung des Zirconaoxirans XX an (Schema 3). Wie aus dem chemischen Verhalten von XIX abgeleitet werden kann, sollte auch XX typische Reaktionen einer Zirconium—Kohlenstoff σ -Bindung zeigen [16]. Wie zu erwarten ist XX daher nicht stabil, sondern reagiert unter β -Hydrid Eliminierung zum Zirconiumhydrid XXI ab.

Die intermediäre Bildung des Hydrids XXI gibt sich durch die typische Abfangreaktion mit organischen Carbonylverbindungen (hier: Acetophenon) zu erkennen [17]. In Abwesenheit eines anderen geeigneten Abfängers bietet sich die Reaktion mit dem Ausgangsmaterial an. Addition des Zirconiumhydrids an die C=O-Bindung des Acylkomplexes IX führt direkt zur Bildung des ersten beobachteten "Dimeren" XI. In XI überbrückt formal die Carbonylgruppe eines Aldehyds (3-Arylpropanal) zwei chemisch verschiedene Cp_2Zr -Einheiten. Für die strukturell ähnliche Verbindung $[(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2-$

* Der unterschiedliche Verlauf der "reduktiven Eliminierung" ausgehend von Titanocen- und Zirconocencyclkomplexen könnte auf die vergleichsweise höhere Bindungsstärke der Zirconium—Sauerstoff σ -Bindung zurückzuführen sein [15].



SCHEMA 3. Vorgeschlagener Verlauf der Folgereaktionen aus IX.

($\mu\text{-CH}_2\text{=O}$) (XXII) wurde überraschenderweise jedoch chemische Äquivalenz der durch den Aldehyd verbundenen Cp₂Zr-Einheiten gefunden. Zwischen den beiden möglichen Erklärungen für dieses Phänomen, das Vorliegen einer symmetrischen Überbrückung durch den Aldehyd oder eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen zwei in Bezug auf den überbrückenden Liganden unsymmetrischen Strukturen, konnte jedoch nicht unterschieden werden [18]. Aus den erhaltenen spektroskopischen Daten von XI kann weder mit Sicherheit auf das Vorliegen einer ungewöhnlichen Art der Überbrückung noch einer

wechselseitigen dyotropen Umlagerung [19], die in diesem Falle zum sieben-gliedrigen Metallacyclus XXIII führen sollte, geschlossen werden. Allerdings wird im allgemeinen für dyotrope Umlagerungen eine relativ niedrige Akti- vierungsbarriere für Gruppen gefunden, die auch eine hohe Wanderungsfähig- keit in sigmatropen Verschiebungen zeigen. Da es Hinweise dafür gibt, dass dies für die Cp_2Zr -Gruppierung zutreffen könnte [20], ist es nicht auszuschliessen, dass bei der Thermolyse von IX eine Gleichgewichtsmischung extremer Lage resultiert, bei der die Verbindungen XI und XXIII durch einen $\sigma-\sigma$ Austausch mit niedriger Aktivierungsenergie miteinander in Beziehung stehen. Die Annahme, dass die Verbindung XI, die den sechsgliedrigen Metallacyclus als einen Strukturteil aufweist, zumindest in einer geringen Gleichgewichtskonzen- tration vorliegt, macht jedoch sowohl die thermisch induzierte Abreaktion von IX als auch die weiteren beobachteten Folgereaktionen verständlich.

Die thermisch induzierte Bildung von XII aus XI deutet an, dass zumindest formal gekoppelte $\sigma-\sigma$ -Verschiebungen in dem betrachteten System möglich sind. Im Gegensatz zum hypothetischen Gleichgewicht $XI \rightleftharpoons XXIII$ ist nach einer Abschätzung aufgrund von Bindungsincrementen zu erwarten, dass die beobachtete Bildung des Produktes XII der dyotropen Umlagerung aus XI (Schema 3, Weg a) stark exotherm erfolgt [13,15].

Für den mechanistischen Ablauf von Kupplungsreaktionen zweier CO- Moleküle an Komplexen von Übergangsmetallen der Gruppen IV und V sind in letzter Zeit wiederholt neuartige Reaktionsschritte formuliert worden, z.B. die Dimerisierung von intermediären Zirconoxycarbenen [3] oder die Insertion von CO in Metallaoxirane [21]. Im Falle der Reaktionen des Zirconaindans IV mit Kohlenmonoxid werden die Verbindungen XIV, XV und XVI erhalten, bei deren Bildung die Kupplung zweier aus CO stammender Kohlenstoffatome stattgefunden hat. Auch zur Erklärung dieser, wie von uns gezeigt, aus dem primären Dimerisierungsprodukt XI stammenden Produkte, reicht unserer Meinung nach jedoch eine Folge von konventionellen, an vielen Beispielen untersuchten Reaktionsschritten aus. Im Prinzip wird eine Reaktionsfolge analog der für die Bildung von XI aus IV beschriebenen durchlaufen (Schema 3).

Wie für ein Alkylarylzirconocen zu erwarten, findet die weitere Carbonylie- rung von XI schon unter milden Reaktionsbedingungen statt. Insertion von CO in eine der beiden Zirconium-Kohlenstoff σ -Bindungen des Metallacyclus in XI führt zu den Acylkomplexen XXIV bzw. XXV. Aufgrund der sterischen Verhältnisse des sechsgliedrigen Metallacyclus XI im Gegensatz zum wesentlich starreren Metallaindan IV ist die Bildung des Acylkomplexes XXV hier nicht auszuschliessen. Wie schon bei der Bildung des Zirconiumhydrids XXI formu- liert, ist anzunehmen, dass die thermisch induzierte reduktive Eliminierung aus diesen Acylverbindungen zu einem Zirconocen- η^2 -Ketonkomplex (XXVI) führt. Es ist zu erwarten, dass die Reaktivität von XXVI durch die gespannte Zirconium-Kohlenstoff σ -Bindung bestimmt wird. Im Unterschied zu XX ist hier jedoch als Möglichkeit der Stabilisierung eine β -Eliminierung einer OR' Gruppierung unter Bildung einer Zirconium-Sauerstoff-Bindung gegenüber einer β -Wasserstoff-Eliminierung unter Bildung eines Zirconiumhydrids thermo- dynamisch begünstigt. Abreaktion von XXVI führt so zu XIV*, das in einer

* Die für unsere Beschreibung des Reaktionsverlaufes notwendigen intermediären Zirconaoxirane (XX und XXVI) scheinen eine für eine bimolekulare Reaktion zu geringe Lebensdauer zu besitzen, da ihnen sehr attraktive intramolekulare Wege der Abreaktion zu weniger gespannten Produkten offenstehen.

anschliessenden Disproportionierungsreaktion mit XV und XVI im Gleichgewicht steht.

Unsere Ergebnisse zeigen, dass für die Bildung von Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungen aus dem Zirconaindan IV und CO wie auch bei der als Folgereaktion beobachteten Kupplung zweier aus Kohlenmonoxid-Molekülen stammender Kohlenstoffatome keine im Prinzip neuartigen Reaktionsschritte zu postulieren sind. Zur Erklärung der beobachteten Produkte ist eine Folge von konventionellen, für Organometallverbindungen typischen Reaktionsschritten hinreichend. Ob dies auch für die Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Zirconiumhydridkomplexen zutrifft, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Experimentelles

Alle Reaktionen mit organometallischen Reagenzien wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden in einer Argonatmosphäre von Lithiumaluminiumhydrid (Ether, THF) oder P_4O_{10} destilliert. NMR-Spektren wurden mit einem Bruker WH 90 (22.64 MHz, ^{13}C ; 90 MHz, 1H) oder Varian NV 14 Spektrometer (60 MHz, 1H , Tieftemperaturmessungen) aufgenommen. Chemische Verschiebungen wurden relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard gemessen und sind in ppm/ δ -Skala angegeben.

1,1-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconaindan (IV)

Eine Suspension von 11.25 g (30 mmol) Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconiumdiphenyl [22] in 100 ml Benzol werden für 72 Std. im Autoklaven unter Ethylen (30 bar) auf 75–80°C erhitzt. Nach Filtration von einer geringen Menge eines nicht identifizierten Niederschlags resultiert eine orangefarbene Lösung, aus der IV nach dem Abziehen des Lösungsmittels als orangefarbenes Öl erhalten wird (9 g, 92%). 1H NMR (C_6D_6): 7.20–6.55 (m, 4 H), 5.95 (s, 10 H), 3.25 (t, 2 H), 1.25 (t, 2 H); ^{13}C NMR (C_6D_6): 183.8, 150.2, 136.8, 127.2, 125.6, 124.0 (je 1C), 112.0, 43.0 ($J(CH)$ 126 Hz), 34.4 ($J(CH)$ 122 Hz). IR (C_6D_6 , kompensiert): 3100, 3040, 2960, 2905, 2880, 1440, 1428, 1017, 800, 739. IV ist in aromatischen Lösungsmitteln gut löslich, in gesättigten Kohlenwasserstoffen dagegen nur mässig; in Halogenkohlenwasserstoffen tritt Zersetzung ein.

Umsetzung von IV mit Kohlenmonoxid

(a) Eine Lösung von 3.5 g (10.8 mmol) des Zirconaindans IV in 60 ml Benzol werden 30 Minuten bei 25°C in einer CO-Atmosphäre gerührt. Während dieser Zeit werden 280 ml (12.5 mmol; 1.16 Mol-Äquivalent) Kohlenmonoxid aufgenommen. Die Lösung wird im Vakuum auf 25 ml eingeeengt und mit 25 ml 10%iger wässriger HCl unter Zusatz von ca. 1 g Kieselgel 60 (Merck) hydrolysiert. Man trennt anschliessend die organische Phase ab, wäscht die wässrige Phase mehrmals mit Benzol und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Entfernung des Lösungsmittels werden die organischen Reaktionsprodukte durch Filtration über Kieselgel (Pentan/Ether 10%) gereinigt. Die Trennung der erhaltenen Substanzen erfolgte gaschromatographisch, 20% Silicon DC 200, 200°C, Retentionszeiten (Ausbeuten an isolierter Substanz): 5.5 Min (3-Phenylpropanol, 0.41 g, 28%) 8.5 Min (1-Indanon, 0.57 g, 40%) und 12 Min

(1-Tetralon, 0.17 g, 11%). Führt man die Carbonylierung von IV bei 70° C durch (3.35 g (10.3 mmol) in 60 ml Benzol; CO-Aufnahme: 270 ml (12.05 mmol)), so erhält man bei sonst gleicher Reaktionsführung und Aufarbeitung: 0.26 g (21%) Indan (Retentionszeit: 2.5 Min), 0.57 g (42%) 1-Indanon und 0.29 g (19%) 1-Tetralon. Die Identifizierung der erhaltenen Verbindungen erfolgte durch Vergleich der spektralen Daten mit denen von authentischem Material.

(b) In einem NMR-Röhrchen werden durch eine Lösung von 0.35 g (1.1 mmol) IV in 0.5 ml Toluol- d_8 bei -78°C im Laufe von 30 Min 50 ml gekühltes (-78°C) Kohlenmonoxid geleitet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des resultierenden Acylkomplexes IX wird bei -70°C aufgenommen.

Analog wird IX durch Umsatz von IV mit CO bei tiefer Temperatur ($<-40^\circ\text{C}$) in präparativen Mengen in Lösung (Toluol) erhalten. Zur Konstitutionsaufklärung wird in eine solche Lösung, erhalten durch Carbonylierung von 0.48 g (1.48 mmol) IV bei -78°C , bei tiefer Temperatur überschüssiges Chlor eingeleitet. Man rührt 10 Min nach und entfernt den Halogenüberschuss im Argonstrom. Bei Raumtemperatur behandelt man das Reaktionsgemisch mit 40%iger Natronlauge. Aus der wässrigen Phase werden nach dem Ansäuern 0.16 g (0.87 mmol) *ortho*-Chlordihydrozimtsäure erhalten (farblose Nadeln aus *n*-Oktan/Benzol (3%), Fp: 96–97° C).

Thermolyse der Acylverbindung IX

(a) Eine Lösung von IX (4 mmol) in Toluol (30 ml), wie beschrieben durch Carbonylierung von IV bei -78°C erhalten, wird, nachdem ein Rest an überschüssigem CO durch Einleiten eines Argonstromes entfernt worden ist, auf Raumtemperatur erwärmt. Durch Zugabe von 100 ml Pentan wird XI ausgefällt, nach Filtration wird diese Verbindung in Form eines gelben Pulvers (1.2 g, 85% Ausbeute) erhalten. IR (C_6D_6 , kompensiert): 3100, 3040, 2965, 2905, 1600, 1570, 1445, 1350, 1310, 1290, 1245, 1185, 1125, 1080, 1020, 800, 740 cm^{-1} . Die Hydrolyse mit 10%iger HCl führt nach üblicher Aufarbeitung zu einem Gemisch von V und VI, das unter den beschriebenen Bedingungen gaschromatographisch getrennt wird (V/VI 1/0.93).

(b) Zu einer Lösung von IX (4.5 mmol) in 40 ml Toluol werden bei -78°C 100 ml Acetophenon gegeben. Es wird mit Pentan verdünnt, bis eine gut rührbare Suspension entsteht (ca. 50 ml). Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird die Hauptmenge des Acetophenons im Vakuum entfernt. Nach der Hydrolyse wird an Kieselgel 60 (Merck) chromatographiert. Als letztes Eluat werden dabei mit Ether (250 ml) 0.4 g 1-Phenylethanol (73% Ausbeute bezogen auf IX) erhalten.

Thermolyse von XI

Eine Lösung von 5 g (7.1 mmol) XI in 50 ml Benzol wird 2 Std. auf 70° C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird XII als hellgelbes Pulver erhalten, das nach der Hydrolyse V und VII (1.00/0.89) ergibt.

Lässt man auf eine Lösung von XII (NMR-Lösung, ca. 10%ig in C_6D_6) CO einwirken (16 Std., 130 bar), so ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der resultierenden Lösung die Bildung einer neuen Substanz zu beobachten (Cyclopentadienylgruppen: $^1\text{H-NMR}$: 6.33s, 5.62s; $^{13}\text{C-NMR}$: 112.2, 109.5 und 109.4, relative Intensität ca. 2/1/1). Die erhaltene Verbindung (XIII) ist jedoch recht instabil.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist im Verlauf von 18 Std. die Rückbildung von XII (80%) zu erkennen.

Zur weiteren Charakterisierung von XIII wurde diese Verbindung aus 2.7 g (3.8 mmol) XII gelöst in 50 ml Benzol hergestellt (16 Std., Raumtemperatur, 130 bar CO). Man leitet anschliessend Chlor im Überschuss ein und rührt für 10 Minuten. Nach Durchleiten eines Argonstromes (15 Min) wird mit 50 ml 20%iger Natronlauge hydrolysiert. Aus der wässrigen Phase werden nach üblicher Aufarbeitung 0.29 g (48%) 1-Indancarbonsäure erhalten; aus der organischen Phase werden 0.47 g (75%) 2-Chlor-1-Indanon isoliert.

Carbonylierung von XI

Eine Lösung von 4.5 g (6.4 mmol) XI in 50 ml Benzol werden für 2 Std. in einer Kohlenmonoxidatmosphäre gerührt. Dabei werden 130 ml (5.8 mmol) CO aufgenommen. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Gemisch von XIV, XV und XVI als orangeroter, glasartiger Festkörper erhalten. Die Hydrolyse (10%ige HCl) liefert V und VIII (1.00/0.93).

Aus NMR-Experimenten (10%ige Lösungen in Toluol- d_8) kann geschlossen werden, dass die Carbonylierung von XI erst oberhalb 0°C zu beobachten ist. Bei tiefen Temperaturen ($<0^\circ\text{C}$) wird keine Reaktion von XI registriert, intermediär auftretende Acylkomplexe (XXIV, XXV) können nicht beobachtet werden.

Das Gemisch von XIV, XV und XVI wird auch erhalten, wenn IV (2.9 g, 8.9 mmol) in Toluol (50 ml) ca. 25 Std. in einer Kohlenmonoxidatmosphäre gerührt wird. Ir (C_6D_6 , kompensiert): 3100–3010, 2960, 2930, 2880, 1618, 1595, 1568, 1360, 1260, 1015, 800, 740 cm^{-1} .

Dank

Herrn Prof. Dr. W.R. Roth danken wir für Diskussionen und die grosszügige Förderung der Arbeit. Herrn Dr. W. Dietrich sind wir für die Aufnahme von NMR-Spektren zu Dank verpflichtet. Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Literatur

- 1 C. Masters, *Advan. Organometal. Chem.*, 17 (1979) 61; G.C. Demitras und E.L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2796; J.W. Rathke und H.M. Feder, *ibid.*, 100 (1978) 3623; und dort angegebene Literatur.
- 2 J.C. Huffman, J.G. Stone, W.C. Krusell und K.G. Caulton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5829; L.I. Shoer und J. Schwartz, *ibid.*, 99 (1977) 5831; J.A. Labinger, K.S. Wong und W.R. Scheidt, *ibid.*, 100 (1978) 3254.
- 3 J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner und J.E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2716; P.T. Wolczanski, R.S. Threlkel und J.E. Bercaw, *ibid.*, 101 (1979) 218; P.T. Wolczanski und J.E. Bercaw, *ibid.*, 101 (1979) 6450.
- 4 K.I. Gell und J. Schwartz, *J. Organometal. Chem.*, 162 (1978) C11.
- 5 G. Erker und K. Kropp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3659.
- 6 G. Fachinetti und C. Floriani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 654; J.X. McDermott, M.E. Wilson und G.M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6529.
- 7 F. Calderazzo, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 305. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 299.
- 8 H. Berke und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 7224, und dort angegebene Literatur.
- 9 G. Fachinetti, G. Fochi und C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 1946; G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti und S. Merlino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 522; G. Fachinetti, G. Floriani und H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 2297.

- 10 C.J. Ballhausen und J.P. Dahl, *Acta Chem. Scand.*, 15 (1961) 1333; N.W. Alcock, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 2001; J.C. Green, M.L.H. Green und C.K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 421; M.L.H. Green, *Pure Appl. Chem.*, 30 (1972) 373; J.C. Green, S.E. Jackson und B. Higginson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1975) 403; J.L. Petersen und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6416; J.W. Lauher und R. Hoffmann, *ibid.*, 98 (1976) 1729.
- 11 G. Erker und F. Rosenfeldt, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 640, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 605.
- 12 G. Erker und F. Rosenfeldt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 13 K.V. Kir'yanov, V.I. Tel'noi, G.A. Vasil'eva und I.B. Rabinovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 231 (1976) 130.
- 14 F. Rosenfeldt und G. Erker, Manuskript in Vorbereitung.
- 15 J.A. Connor, *Topics Curr. Chem.*, 71 (1977) 71; M.F. Lappert, D.S. Patil und J.B. Pedley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 830.
- 16 J.K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, N.Y., 1978, Part Two.
- 17 P.C. Wailes und H. Weigold, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 413; J. Schwartz und J.A. Labinger, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 402, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 333.
- 18 G. Fachinetti, C. Floriani, A. Roselli und S. Pucci, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 269.
- 19 M.T. Reetz, *Advan. Organometal. Chem.*, 16 (1977) 33.
- 20 J.L. Calderon, F.A. Cotton, B.G. De Boer und J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3592.
- 21 C.D. Wood und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5421.
- 22 E. Samuel und M.D. Rausch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6263.