

## Preliminary communication

---

### WASSERSTOFF-WANDERUNGEN IN ORGANOMETALL-VERBINDUNGEN: DIE THERMISCH INDUZIERTE ISOMERISIERUNG DES ( $\eta$ -CYCLOPENTADIENYL)( $\eta^3$ -1,1-DIMETHYLALLYL)( $\eta^4$ -ISOPREN)- ZIRCONIUMS

KLAUS BERG und GERHARD ERKER\*

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr  
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 24. Mai 1984)

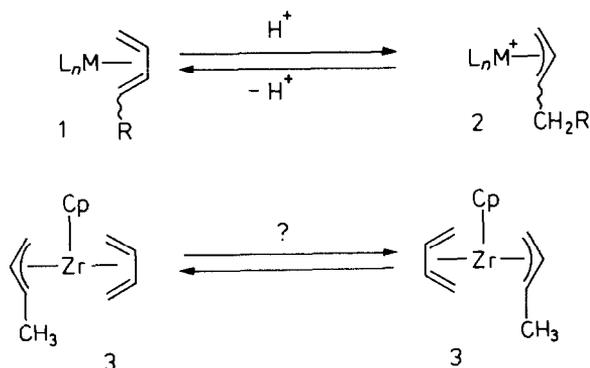
#### Summary

Treatment of  $\text{CpZrCl}_3$  with 3-methylbutenyl-Grignard reagent yields thermally labile tris(1,1-dimethylallyl)  $\text{ZrCp}$  (6), which is slowly decomposed (5d) at  $-15^\circ\text{C}$  to give ( $\eta$ -cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -1,1-dimethylallyl)( $\eta^4$ -isoprene) zirconium (7), which is thermally unstable; with a half-life of 43 h at  $20^\circ\text{C}$  it rearranges to the  $\eta^3$ -1,2-dimethylallyl isomer and an (isoprene) zirconium hydride is proposed as the intermediate for this hydrogen-migration reaction.

---

Substituierte  $\eta^3$ -Allyl- und  $\eta^4$ -Dienliganden können häufig sehr leicht durch einfache Protonierungs-/Deprotonierungsreaktionen ineinander umgewandelt werden [1]. Varianten dieses Reaktionstyps zählen zu den wichtigsten und elegantesten Synthesewegen zu 1,3-Dienkomplexen "früher" Übergangsmetalle [2]. Bei gleichzeitiger Anwesenheit eines  $\eta^3$ -1-Methylallyl- und eines  $\eta^4$ -Butadienliganden sollte der intramolekulare Protonentransfer zur wechselseitigen Umwandlung dieser beiden Liganden führen; es würde ein interessantes Metallkomplex-System fluktuierender Struktur resultieren. Wir haben kürzlich mit dem ( $\eta^4$ -Butadien)( $\eta$ -cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -1-methylallyl) zirconium (3) einen Metallkomplex synthetisiert [3], der nach seiner Zusammensetzung prinzipiell eine solche degenerierte Umlagerung eingehen könnte. Allerdings konnten wir aus den  $^1\text{H-NMR}$  Spektren (60 MHz, Xylol- $d_{10}$ ) bei erhöhter Temperatur bis zur Zersetzung der Substanz bei  $+140^\circ\text{C}$  keine Anzeichen für eine solche Automerisierung feststellen. Dies schließt jedoch diesen dynamischen Prozess für die Verbindung 3 nicht prinzipiell aus. Es ist durchaus möglich, dass die in Schema 1 skizzierte degenerierte Umlagerung mit so geringer Reaktionsgeschwindigkeit abläuft, dass sie sich dem Nachweis durch die dynamischen NMR

Spektroskopie entzieht [4]. Wir haben deshalb das Methylallyl(dien)ZrCp-System **3** durch die Einführung von weiteren Methylsubstituenten so verändert, dass das Endprodukt der Wasserstoffverschiebung nicht mehr identisch mit dem Ausgangsmaterial ist. Die experimentelle Beobachtbarkeit der jetzt nicht länger entarteten Umlagerung ist nicht an einen so engen Bereich der Reaktionsgeschwindigkeit gebunden.



SCHEMA 1

( $\eta$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -1,1-dimethylallyl)( $\eta^4$ -isopren)zirconium (**7**) erwies sich als eine leicht zugängliche Verbindung, die diese Umlagerung eingeht. Die Synthese von **7** erfolgte ausgehend vom CpZrCl<sub>3</sub> [5]. Umsetzung mit einer Lösung von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>MgCl in Ether bei -40°C führte zum ( $\eta$ -Cyclopentadienyl)tris(1,1-dimethylallyl)zirconium (**6**). Dieser Komplex ist thermolabil. **6** wurde daher nicht isoliert sondern direkt bei -15°C "thermolysiert". Die kontrollierte Zersetzung von Tris(1,1-dimethylallyl)ZrCp bei dieser Temperatur (5 Tage) führt unter Abspaltung von Methylbuten zu ( $\eta^3$ -1,1-Dimethylallyl)( $\eta^4$ -isopren)ZrCp in substantieller Menge. **7** wird nach mehrmaligem Umfällen aus Pentan (-40°C) als ein dunkelroter, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff in ca. 20%iger Ausbeute isoliert (Fp 85°C; Anal. Gef. C, 61.29; H, 7.46. C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>Zr ber.: C, 61.37; H, 7.55%. <sup>1</sup>H-NMR, 80 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, chemische Verschiebung rel. TMS, Cp:  $\delta$  6.05; Isopren:  $\delta$  5.4 (1 H, m, CH=), 1.9 (3 H, s, CH<sub>3</sub>), 1.8–1.9 (2 H, m), -0.15 (1 H, dd) und -0.85 (1 H, d, =CH<sub>2</sub>); 1,1-Dimethylallyl:  $\delta$  5.6 (1 H, m, CH), 1.0–1.4 (2 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.05, 1.7 (je 3 H, s, CH<sub>3</sub>).

**7** ist zwar deutlich stabiler als **6**, kann jedoch auch im Dunkeln unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit nicht für längere Zeit bei Raumtemperatur ohne Zersetzung aufbewahrt werden. In einer thermisch induzierten Reaktion lagert sich **7** unter diesen Bedingungen langsam um. Produkt dieser intramolekularen Wasserstoffverschiebung ist die Verbindung ( $\eta^3$ -1,2-Dimethylallyl)( $\eta^4$ -isopren)ZrCp (**9**) (<sup>1</sup>H NMR, Toluol-*d*<sub>8</sub>, Cp:  $\delta$  6.0; Isopren:  $\delta$  5.05 (1 H, br.t, CH=), 1.85 (3 H, s, CH<sub>3</sub>), 1.8–2.2 (2H, m), -0.05 (1 H, br.t), -0.9 (1 H, d, =CH<sub>2</sub>); 1,2-Dimethylallyl:  $\delta$  1.85 (3 H, s, CH<sub>3</sub>), 1.4 (3 H, d, CH<sub>3</sub>), 1.0–1.3 (2 H, m, CH<sub>2</sub>), CH<sub>3</sub>CH-verdeckt). Als Zwischenprodukt nehmen wir einen ( $\eta$ -Cyclopentadienyl)bis( $\eta^4$ -isopren)zirconiumhydrid-Komplex (**8**) an.

