

Preliminary communication

ZUR DARSTELLUNG VON ZIRCONOCEN-1,3-DIEN-KOMPLEXEN VIA VINYLZIRCONIUM-DERIVATE

RÜDIGER BECKHAUS und KARL-HEINZ THIELE*

Technische Hochschule "Carl Schorlemmer", Sektion Chemie, DDR-4200 Merseburg, Otto-Nuschke-Str. (D.D.R.)

(Eingegangen den 12. März 1984)

Summary

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ and $\text{CH}_2=\text{CHLi}$ react in the molar ratio 1/2 with formation of the butadiene complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}\cdot\text{C}_4\text{H}_6$. Apparently $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ as an intermediate decomposes with reductive coupling of the vinyl groups to butadiene and fixation of the diene as a ligand at the metal atom.

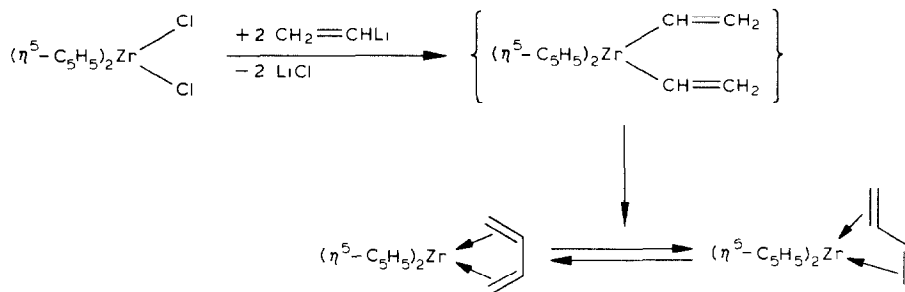
Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Alkenylverbindungen des Titans und Zirconiums, die u.a. zu bislang unbekanntem Allyltitanverbindungen führten [1], interessierten wir uns für die Existenz von Vinylverbindungen beider Metalle sowie des Hafniums.

Bei diesbezüglichen Versuchen wurde gefunden, dass Reaktionen der Metall(IV)-chloride, der $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2$ - und von $(\text{RO})_3\text{TiCl}$ -Derivaten mit Alken-1-yllithiumverbindungen oder der entsprechenden Grignard-Verbindungen stets eine Reduktion der Metallverbindungen und eine Kopplung von Vinylgruppen zum 1,3-Dien bewirken. Beispielsweise entsteht bei der Reaktion von Titan(IV)-chlorid mit Vinyllithium in Gegenwart von 2,2'-Dipyridyl 1,3-Butadien neben dem bekannten tiefblauen $[\text{Ti}(\text{dipy})_3]$ als Titan(0)-Komplex.

Näher untersucht wurde die Reaktion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ mit Vinyllithium. In Diethylether oder Tetrahydrofuran als Lösungsmittel beobachtet man bei einer Temperatur von -40°C das sofortige Auftreten einer tiefroten Färbung. Bei Wahl eines Molverhältnisses der Reaktionspartner von $\text{Zr/Li} = 1/2$ liess sich aus dem zur Trockne eingengten Reaktionsgemisch mittels n-Pentan eine rote, kristalline Verbindung isolieren, die sich als das bereits früher von verschiedenen Arbeitsgruppen [2–4] auf anderen Wegen erhaltene Dicyclopentadienylzirconium-1,3-butadien, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrC}_4\text{H}_6$, erwies. Alle Versuche, auch bei noch tieferer Temperatur, das $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ zu isolieren, blieben erfolglos. Offensichtlich erfolgt die reduktive Eliminierung der beiden Vinylgruppen ausser-

ordentlich schnell. Monovinyllderivate des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{X})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ sind dagegen schon seit einer Reihe von Jahren bekannt [5]. Bei deren Zerfall entsteht u.a. Zirconocen-diphenylbutadien [6].

Die zur Bildung des angeführten Butadienkomplexes führende Reaktion lässt sich durch die nachstehende Gleichung beschreiben. Die in aromatischen Kohlen-



wasserstoffen als Lösungsmitteln beobachteten ^1H - und ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen des Komplexes lassen erkennen, dass die *s-cis*- und *s-trans*- η^4 -Dien-Formen nebeneinander vorliegen (Tab. 1).

TABELLE 1

90 MHz- ^1H - UND 22,635 MHz- ^{13}C -NMR-DATEN VON ZIRCONOCEN-1,3-BUTADIEN-KOMPLEXEN (Lösungsmittel C_6D_6 bzw. C_7D_8 ; T 20°C)

^1H NMR	Zuordnung nach [3] und [4] ^a		^{13}C NMR	Zuordnung nach ref. [3] und [4]
5.10	5.33 Cp		101.9	102 Cp
4.82	4.78 Cp		49.4	49 C(1/4)
4.64	4.85 H _m	<i>cis</i> -Komplex	112.0	112 C(2/3)
3.12 ^b	3.15 H _s			
-0.80	-0.70 H _a			
1.28	1.20 H _a		99.2	Cp
2.80	2.90 H _m	<i>trans</i> -Komplex	58.9	59 C(1/4)
3.12	3.20 H _s		95.7	96 C(2/3)
4.80	4.80 Cp			

^a In C_7D_8 bei -58°C. ^b Multipllett.

Bei der Hydrolyse des Komplexes entsteht But-1-en, bei der Umsetzung mit CH_3OD But-1-en-*d*₂; bei der Einwirkung von Sauerstoff bildet sich Butadien. Frühere Angaben über die Eigenschaften des Komplexes werden damit bestätigt.

Bei Reaktionen von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{HfCl}_2$ mit Vinylolithium entsteht analog ein Dicyclopentadienylhafnium-butadien-Komplex. Über diese und die eingangs erwähnten Umsetzungen wird in Kürze ausführlicher berichtet.

Literatur

- 1 M. Panse und K.-H. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem., 485 (1982) 7.
- 2 H. Yasuda, Y. Kajihura, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee und A. Nakawura, Organometallics, 1 (1982) 388.
- 3 G. Erker, K. Engel, C. Krüger und An-Pei Chiang, Chem. Ber., 115 (1982) 3311.
- 4 G. Erker, J. Wicher, K. Engel und C. Krüger, Chem. Ber., 115 (1982) 3300.
- 5 P.C. Wailes, H. Weigold und A.P. Bell, J. Organomet. Chem., 27 (1971) 373.
- 6 P. Czisch und G. Erker, J. Organomet. Chem., 253 (1983) C9.