

ZUR DARSTELLUNG VON ÜBERGANGSMETALL-BUTADIEN-KOMPLEXEN MITTELS VINYLITHIUM

RÜDIGER BECKHAUS und KARL-HEINZ THIELE

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

(Eingegangen den 20. Juni 1986)

Summary

Vinylithium reacts with titanium, zirconium and hafnium tetrahalides with reduction of the metal compounds and the formation of butadiene. In the presence of 2,2'-bipyridyl, $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ and $[\text{Zr}(\text{bipy})_4]$ were obtained. By adding bidentate phosphines, butadiene complexes of the type $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{M} \cdot \overline{\text{P}} \text{P}$ are formed. Cp_2ZrCl_2 and Cp_2HfCl_2 react with $\text{CH}_2=\text{CHLi}$ to give the well-known $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_4\text{H}_6)$ complexes. Vinyl transition-metal compounds as intermediates could not be detected. All observations indicate an outer-sphere redox mechanism in the vinylithium reactions.

Zusammenfassung

Titan-, Zirkonium- und Hafniumtetrahalogenide werden durch Vinylithium unter gleichzeitiger Bildung von Butadien reduziert. Ausgehend von TiCl_4 und ZrCl_4 wurden bei Anwesenheit von 2,2'-Bipyridyl die Metall(0)-Komplexe $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ und $[\text{Zr}(\text{bipy})_4]$ erhalten. In Gegenwart zweizähliger Phosphine, z.B. von dmpe, werden Komplexe des Typs $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{M} \cdot \overline{\text{P}} \text{P}$ gebildet. Cp_2ZrCl_2 und Cp_2HfCl_2 reagieren mit $\text{CH}_2=\text{CHLi}$ zu den bekannten $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_4\text{H}_6)$ -Komplexen. Bei keiner der Reaktionen konnten Vinylübergangsmetallverbindungen als Zwischenprodukte nachgewiesen werden. Alle Befunde bei den angeführten Vinylithium-Reaktionen sprechen für den Ablauf von outer-sphere-Redoxmechanismen.

Einleitung

An Alkenylverbindungen von Übergangsmetallen besteht seit Jahren ein beträchtliches Interesse. Während jedoch reichlich Informationen über Alk-2-enyl-(Allyl-)Verbindungen vorliegen, ist der Kenntnisstand über Alk-1-enyl-(Vinyl-)Derivate noch recht gering. Letztere sind aber von einem besonderen Interesse

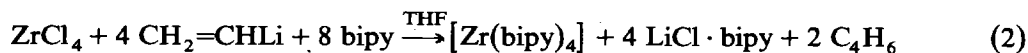
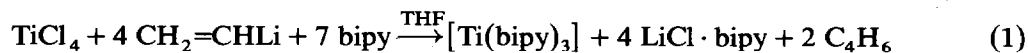
hinsichtlich des Charakters der $M-C_{sp^2}$ -Bindungen, der Möglichkeit von deren Spaltung auf dem Wege einer β -Hydrideliminierung und darüberhinaus als Modellsubstanzen für katalytische Reaktionen. Unerwartete Bindungsverhältnisse deuten sich z.B. an im $(Me_2C=CPh)_4Cr$, in dem im Vergleich zur analogen Zinnverbindung der $M-C$ -Abstand deutlich verkürzt ist bei gleichzeitiger Aufweitung der $C-C$ -Bindungslänge [1].

Im Zusammenhang mit der Synthese von Allyltitanverbindungen [2] und 1H - sowie ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Benzyl- und 1-Naphthylmethylverbindungen des Titans, Zirconiums und Hafniums [3], [4] waren Vinylverbindungen dieser Metalle des Typs $(CH_2=CH)_nML_m$ von einem besonderen Interesse. Bekannt sind $(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(Cl)CR^1=CR^2R^3$ -Derivate, erhältlich durch Insertion von Alkinen in die $Zr-H$ -Bindung von $(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(Cl)H$ [5]. Versuche zur Synthese von Zirconocen-bis(1-alkenylen) führten nur bei Verwendung von $[(CH_3)_5C_5]_2ZrH_2$ zum Erfolg [6], verliefen aber bei Insertionsreaktionen mit $(C_5H_5)_2ZrH_2$ negativ [7].

Im allgemeinen lassen sich σ -Organylmetallverbindungen durch Umsetzungen der betreffenden Metallhalogenide mit Lithiumorganen oder Grignardverbindungen gewinnen. Dies gilt auch für die Synthese von Vinylverbindungen der Hauptgruppenmetalle. Bei der Umsetzung von $TiCl_4$ mit $CH_2=CHMgCl$ wurde jedoch eine Reduktion der Titanverbindung unter Bildung von $C-C$ -Verknüpfungsprodukten beobachtet [8]. Bei eigenen, bei tiefer Temperatur ausgeführten Versuchen zur Vinylierung von $TiCl_4$ mittels $CH_2=CHLi$ erfolgte eine Bildung von Metall(0)-Species [9]. Bei der entsprechenden Reaktion mit $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ entstand der Butadienkomplex $(C_5H_5)_2Zr(C_4H_6)$, welcher durch Photolyse von $(C_5H_5)_2Zr(C_6H_5)_2$ oder Reduktion von $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ in Gegenwart von Butadien [10–12] und auch durch Umsetzung mit $Mg(C_4H_6) \cdot 2THF$ [13] bereits früher erhalten wurde. Die Bildung eines Dienkomplexes wurde ebenfalls bei der Bestrahlung von $(C_5H_5)_2Zr(CH_2C_6H_5)CH=CHC_6H_5$ beobachtet [14].

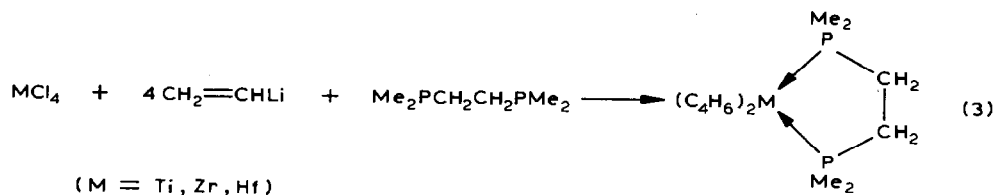
Reaktionen von Metalltetrachloriden (Ti, Zr, Hf) mit Vinyllithium

Titan(IV)-chlorid wird selbst bei einer Temperatur von $-78^\circ C$ durch Vinyllithium reduziert. Die Vinylgruppen gehen dabei überwiegend in Butadien, in geringem Masse auch in Ethylen und Vinylchlorid über. Führt man die Umsetzung in Gegenwart einer ausreichenden Menge an 2,2'-Bipyridyl aus, so entsteht gemäss Gl. 1 mit hoher Ausbeute $[Ti(bipy)_3]$, welches bereits früher auf anderem Wege erhalten worden ist [15]. Vergleichbar reagiert Zirconium(IV)-chlorid unter Bildung von $[Zr(bipy)_4]$ als Zirconium(0)-Komplex (Gl. 2). Das ebenfalls bekannte $[Zr(bipy)_3]$ wurde bereits vor längerer Zeit durch Reduktion von $ZrCl_4$ mittels $[Li(bipy)]$ erhalten [16].



Die angeführten Metall(0)-Komplexe entstehen auch bei Einwirkung anderer Lithiumalk-1-enyle, z.B. von 2-Methyl-prop-1-enyl- oder Cyclohex-1-enyllithium, auf die betreffenden Metall(IV)-halogenide.

Die Bildung eines Dienkomplexes wurde bei keiner der angeführten Reaktionen beobachtet. Es ist jedoch bekannt, dass Komplexe des Typs $[(C_4H_6)_2M(P-P)]$ bei der Reduktion der Metall(IV)-halogenide in Gegenwart von Butadien und zweizähligen Phosphinen entstehen [17]. Dementsprechend wurde bei der Umsetzung von Titan(IV)-chlorid mit $CH_2=CHLi$ in Gegenwart von dppe das blaugrüne $[(C_4H_6)_2Ti \cdot dppe]$ erhalten. Bei Anwesenheit von dmpe wurden aus den Metall(IV)-halogeniden und $CH_2=CHLi$ gemäss Gl. 3 die analogen, bereits bekannten Komplexe erhalten.

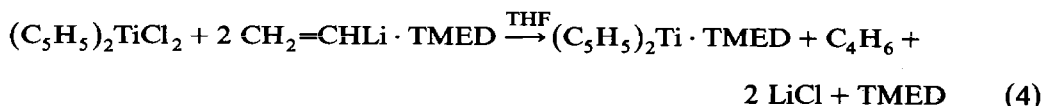


Bei keiner der untersuchten Reaktionen wurde die Bildung einer Vinylmetallverbindung beobachtet. Solche waren mit grösserer Wahrscheinlichkeit bei Reaktionen von $(RO)_3TiCl$ -Derivaten ($R = i-C_3H_7, t-C_4H_9$) mit $CH_2=CHLi$ bzw. $CH_2=CHMgCl$ zu erwarten, da sich Verbindungen des Typs RMX_3 ($M = Ti, Zr; X = Hal, OR, NR_2$) gegenüber R_4M -Derivaten durch eine höhere Stabilität auszeichnen. Bei entsprechenden Umsetzungen in Diethylether oder Tetrahydrofuran entstanden bei einer Temperatur von $-78^\circ C$ zunächst rote Lösungen, die sich zwischen -50 und $-30^\circ C$ unter Bildung von Titan(III)-alkoxiden grün färbten. 2,2'-Bipyridyl bewirkte keine Stabilisierung zunächst entstandener Vinyltitantrialkoxide; isolierbar waren lediglich Komplexe der Zusammensetzung $Ti(OR)_3 \cdot nbipy$ ($n = 1, 5, 2$). Die Verhältnisse entsprachen somit früheren Hinweisen auf eine sehr geringe Stabilität von Cyclohexenyltitantrialkoxiden [18].

Bei allen beschriebenen Reaktionen wurden die Vinylgruppen des $CH_2=CHLi$ zum überwiegenden Teil in Butadien umgewandelt. Daneben entstanden jedoch auch stets geringe Mengen an Ethylen.

Reaktionen von Metallocendihalogeniden mit Vinyl lithium

$(C_5H_5)_2TiCl_2$ reagiert mit $CH_2=CHLi$ in Ethern als Lösungsmittel bereits unterhalb von $-50^\circ C$ zu Butadien und undefinierten Reduktionsprodukten. Gelegentlich wurde grünes $(C_5H_5)_2TiCl$ als Zwischenprodukt beobachtet. Bei Verwendung von $CH_2=CHLi \cdot TMED$ oder bei Zusatz von TMED entsteht gemäss Gl. 4 ein rotvioletter Titanocenkomplex (^{13}C -NMR-Spektrum in C_6D_6 bei $35^\circ C$: C_5H_5 103.3, CH_3 45.4, CH_2 55.6 ppm).



Prinzipiell vergleichbare Reaktionen finden bei Einwirkung von $CH_2=CHLi$ auf $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ und $(C_5H_5)_2HfCl_2$ statt, doch lagert sich das als Oxydationsprodukt entstehende Butadien an die monomer nicht stabilen Metallocenrümpfe an unter Bildung des rotorange $(C_5H_5)_2Zr(C_4H_6)$ und des gelborange $(C_5H_5)_2Hf(C_4H_6)$.

TABELLE 1

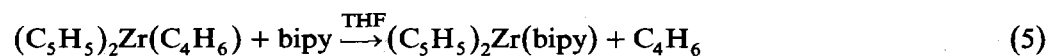
22.635 MHz-¹³C-NMR-DATEN DER REAKTIONSPRODUKTE VON METALLOCENDICHLORIDEN SOWIE TITAN-, ZIRCONIUM- UND HAFNIUMTETRACHLORID MIT VINYL-LITHIUM (*T* 25°C, C₆D₆)

Verbindung	Signalzuordnung (ppm)			Weitere Signale
	Cp	Butadien-1,3		
		C (1/4)	C (2/3)	
Cp ₂ Zr(η ⁴ - <i>s-cis</i> -C ₄ H ₆)	101.9	49.5	112.0	
Cp ₂ Zr(η ⁴ - <i>s-trans</i> -C ₄ H ₆)	99.1	58.9	95.7	
Cp ₂ Zr(C ₄ H ₆) · 2 LiCl ^a	99.8	58.6	95.6	
Cp ₂ Hf(η ⁴ - <i>s-cis</i> -C ₄ H ₆)	102.1	44.9	114.4	
COTZr(η ⁴ - <i>s-cis</i> -C ₄ H ₆)	–	54.5	115.5	COT: 93.6
(C ₄ H ₆) ₂ Hf(dmpe)	–	36.9	106.5	CH ₃ : 14.0; CH ₂ : 28.9
Cp ₂ Ti(TMED)	103.3	–	–	CH ₃ : 45.4; CH ₂ : 55.5
Cp ₂ Zr(bipy)	105.1	–	–	bipy: 156.5; 149.2; 136.4; 123.5; 121.0

^a *T* – 30°C; Lösungsmittel: THF.

Die Zirconiumverbindung liegt bei Raumtemperatur in Benzol in Form der Isomeren mit *cis*- und *trans*-gebundenen Butadienmolekülen vor. Die Art des Lösungsmittels (Toluol, Diethylether, Tetrahydrofuran) ist für den Ablauf der Reaktionen, der bereits bei einer Temperatur von –70°C augenblicklich erfolgt, von nur geringer Bedeutung.

Die auf die angeführte Weise entstandenen und bei Raumtemperatur isolierten Verbindungen sind identisch mit den von Erker und Mitarbeitern [11,12] sowie von Nakamura und Mitarbeitern [13] auf anderen Wegen erhaltenen Metallocen-Butadien-Komplexen. So stimmen die ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 1) nahezu überein. Dies betrifft auch das *cis/trans*-Isomerenverhältnis beim (C₅H₅)₂Zr(C₄H₆) mit 47/43% in Benzol als Lösungsmittel. Der entsprechende Hafnocenkomplex enthält dagegen ausschliesslich *cis*-gebundene Butadienmoleküle. Bei der Einwirkung von Alkoholen entsteht ausschliesslich But-1-en; Sauerstoff bewirkt die Freisetzung von Butadien. Chelatliganden mit stärkerer π-Akzeptorwirkung, z.B. 2,2'-Bipyridyl, vermögen das komplex gebundene Butadien gemäss Gl. 5 zu verdrängen. Die Reaktion ist damit vergleichbar dem Austausch von CO-Molekülen im (C₅H₅)₂Ti(CO)₂ durch Bipyridyl [19] oder von Butadien durch 1,4-Diphenylbutadien im (C₅H₅)₂Zr(C₄H₆) [13]. TMED ist zu einer entsprechenden Verdrängungsreaktion nicht befähigt.



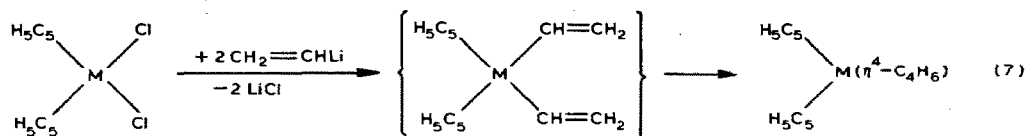
Ähnlich den Metallocendichloriden reagiert Cyclooctatetraenylzirconiumdichlorid mit CH₂=CHLi. Gemäss Gl. 6 wurde auf diese Weise der grüne Komplex (COT)Zr(C₄H₆) isoliert.



Diskussion

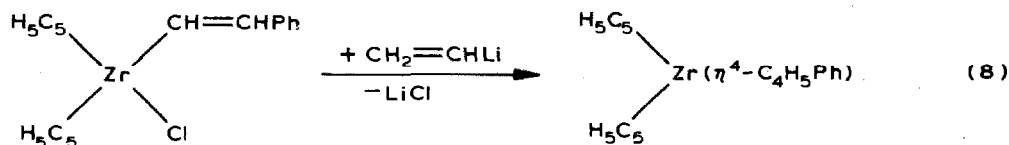
Man kann annehmen, dass bei Reaktionen der Metallocendichloride mit Vinyl-lithium (M/Li = 1/2) zunächst die Metallocendivinylderivate entstehen. Diese

sind sehr instabil und unterliegen rasch einer Eliminierung der Vinylgruppen in Form von Butadien, welches im Fall der Zirconium- und Hafniumverbindung vom gebildeten Metalloccenrumpf komplex fixiert wird (Gl. 7).



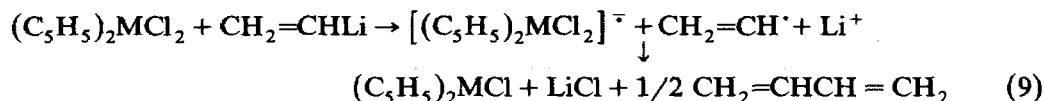
Um die intermediäre Divinylzirconiumverbindung nachzuweisen, wurde die Umsetzung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ mit $\text{CH}_2=\text{CHLi}$ bei einer Temperatur von -50°C durchgeführt und das rotorange, bei -78°C nahezu unlösliche Reaktionsprodukt isoliert, dessen Zusammensetzung der Formel $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6) \cdot 2 \text{LiCl}$ entsprach. Diese Substanz ist im Gegensatz zum reinen Dienkomplex, ähnlich wie das von Nakamura und Mitarbeitern beschriebene $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6) \cdot \text{MgCl}_2 \cdot n\text{THF}$ [12] sehr instabil und zersetzt sich spontan oberhalb einer Temperatur von $0-5^\circ\text{C}$ unter Abspaltung von Butenen. Ein bei -30°C in Tetrahydrofuran aufgenommenes ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt jedoch keine für σ -Alkenylzirconiumverbindungen typischen Signale, sondern entspricht demjenigen des $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\eta^4\text{-}i\text{-trans-C}_4\text{H}_6)$ (s. Tab. 1).

Ein Dialkenylderivat konnte ebenfalls nicht beobachtet werden bei einer gemäss Gl. 8 durchgeführten Umsetzung. Es bildete sich statt dessen ein 1-Phenylbutadien-Komplex neben Spuren an Ethylen und Butadien.



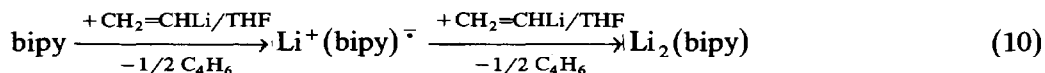
Das in Tetrahydrofuran aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum enthält im Bereich der C_5H_5 -Signale und derjenigen des C_4 -Skeletts jeweils mehrere Signale, was auf das Vorliegen isomerer Verbindungen mit unterschiedlich konfiguriertem 1-Phenylbutadien hindeutet. Die Verhältnisse unterscheiden sich damit deutlich von denen bei der Photolyse des $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}=\text{CHPh}$, welche zu den Disproportionierungsprodukten $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(i\text{-trans-}\eta^4\text{-trans, trans-1,4-diphenylbutadien})$ führte [14]. Von dem hier vorgestellten Reaktionsablauf abweichende Resultate wurden auch bei der thermischen Umwandlung isolierbarer Dialkenylzirconocen-Derivate erhalten. Dabei erfolgte keine reduktive Eliminierung der Alkenylgruppen mit nachfolgender Bildung von Dienkomplexen, sondern es entstanden nach β -Hydrideliminierungs- und Folgereaktionen Dicyclopentadienylzirconocyclopent-2-ene [6].

Die geschilderten Befunde sprechen dafür, dass bei Umsetzungen von Übergangsmetallhalogeniden und Metalloccendihalogeniden mit Vinylolithium Redoxreaktionen im Sinne von outer-sphere-Elektronenübertragungsvorgängen stattfinden. Für Reaktionen zwischen Metalloccendihalogeniden und Vinylolithium wird der Primärschritt der Reaktionsfolge durch Gl. 9 verdeutlicht.



Die entstehenden Metall(III)-Species reagieren sehr rasch weiter, möglicherweise nochmals auf gleiche Weise. Für einen derartigen Reaktionsablauf spricht die bereits erwähnte Bildung von $(C_5H_5)_2TiCl$ aus $(C_5H_5)_2TiCl_2$ und $CH_2=CHLi$ in Diethylether als Lösungsmittel und der ESR-spektroskopische Nachweis geringer Zr^{III} -Anteile im Rohprodukt der Umsetzung von $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ mit $CH_2=CHLi$. (ESR-Spektrum: 6 Linien, g-Faktor 1.998; Lösungsmittel: Benzol/Toluol 1/4; $T = -123$ K).

Bei den angeführten Reaktionen wirkt das Metallocendichlorid als Elektronenakzeptor. Dementsprechend kann eine Überführung in Metallocendichlorid-Anionenradikale auch durch elektrochemische Reduktion [20], mittels Natriumamalgam [21] oder durch eine Elektronenübertragung, mittels der Carbanionenradikale von Alkalimetall-naphthaliden [22] erfolgen. Es war deshalb denkbar, dass bei der Einwirkung von Vinyllithium auf andere Elektronenakzeptoren ein ähnlicher Reaktionsablauf, d.h. die Bildung von Butadien, stattfindet. Tatsächlich bildet sich allmählich Butadien bei der Einwirkung von Vinyllithium auf Anthracen in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur, und es tritt die grüne Lösungsfarbe von "Anthracenlithium" auf. Eine wesentlich raschere Reaktion findet bei Einwirkung von Vinyllithium auf 2,2'-Bipyridyl statt. Man beobachtet zunächst gemäss Gl. 10 die tiefrote Farbe des $Li^+(bipy)^-$, die bei höherer Konzentration an Vinyllithium in die grüne Farbe des $Li_2(bipy)$ umschlägt. Gleichzeitig bildet sich Butadien.



Bei den Reaktionen mit Anthracen und Bipyridyl entsteht neben Butadien in geringer Menge Ethylen, offensichtlich durch Reaktionen von Vinylradikalen mit Lösungsmittelmolekülen.

Die am Beispiel von Titan-, Zirconium- und Hafniumverbindungen vorgestellten Vinyl/Dien-Umwandlungsreaktionen findet man auch bei vergleichbaren Reaktionen anderer Übergangsmetallverbindungen, z.B. bei bestimmten Nickelhalogenid-Phosphin-Komplexen [23]. Über die Bildung von Dienkomplexen des Niobiums und Tantals werden wir demnächst berichten.

Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der beschriebenen Verbindungen erfolgte unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre. Die verwendeten Lösungsmittel wurden einer Ketyltrocknung unterworfen bzw. mit Diethylaluminiumbutoxid behandelt und jeweils frisch von der Verwendung destilliert.

Die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte an einem Gerät des Typs HX 90R der Firma Bruker bei einer Frequenz von 22.635 MHz, diejenige der ESR-Spektren mittels eines Spektrometers des Typs ESR 220 GW6 der AdW Berlin. Zur Aufnahme der Gaschromatogramme diente ein Gerät der Firma VEB Chromatron Berlin.

Die Darstellung der Ausgangsstoffe erfolgte gemäss Literaturangaben (Cp_2TiCl_2 [24], Cp_2ZrCl_2 [25], Cp_2HfCl_2 [26], $(COT)ZrCl_2 \cdot THF$ [27], $(RO)_3TiCl$ -Derivate [28]).

Darstellung von Vinylolithium-tetramethylethylendiamin

Eine frisch bereitete Lösung von 1 Mol $\text{CH}_2=\text{CHLi}$ in 100 ml Diethylether [29] wird bei einer Temperatur von 0°C unter Rühren mit 25 ml Tetramethylethylendiamin (TMED) versetzt. Man engt auf ein Volumen von 20 ml ein, stellt über Nacht in den Kühlschrank und filtriert die ausgeschiedenen farblosen, stark luftempfindlichen Kristalle ab. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. (Gef.: C, 63.48; H, 12.53; N, 17.98; Li, 4.57; $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Li}$ ber.: C, 63.97; H, 12.75; N, 18.65; Li, 4.62%).

^{13}C -NMR (THF- d_8): δ 184.9 (=CH), 132.2 (=CH₂), 58.3 (CH₂), 46.1 (CH₃).

Darstellung von Tris(2,2'-bipyridyl)titan

Man versetzt innerhalb einer Stunde bei einer Temperatur von -78°C unter Rühren eine Suspension von 4.95 g (14 mmol) $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ und 16.18 g (103 mmol) 2,2'-Bipyridyl mit einer Lösung von 59 mmol Vinylolithium in ca. 70 ml Diethylether. Die erhaltene blaue Reaktionsmischung wird noch 2 h lang gerührt und dabei langsam bis auf Raumtemperatur erwärmt. Man überführt den ausgefallenen Niederschlag auf eine Frittenplatte, wäscht mit wenig Tetrahydrofuran, trocknet diesen im Vakuum und extrahiert mit siedendem Benzol. Aus dem Extrakt scheidet sich die gesuchte Substanz bei Abkühlung aus. Die tiefvioletten, im Licht kupferfarbenen glänzenden Nadelchen werden abfiltriert, mit n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute etwa 3.5 g (46%). (Gef.: C, 65.20; H, 4.39; N, 16.01; Ti, 9.13. $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Ti}$ ber.: C, 69.76; H, 4.68; N, 16.27; Ti, 9.27%).

Darstellung von Tetrakis(2,2'-bipyridyl)zirconium

Die Gewinnung der Verbindung entspricht völlig derjenigen des $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$. Ausgehend von 1.51 g (6 mmol) ZrCl_4 , 8.12 g (52 mmol) 2,2'-Bipyridyl und 26 mmol Vinylolithium wurden 500 mg $[\text{Zr}(\text{bipy})_4]$ in Form rotvioletter Kristalle erhalten. (Gef.: N, 15.11; Zr, 12.52; $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{Zr}$ ber.: N, 15.65; Zr, 12.74%).

Darstellung von Bis(butadien)metall-diorganylphosphinoethan-Komplexen

Jeweils 15 mmol $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$, $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ oder HfCl_4 und 15 mmol des betreffenden Diorganylphosphinoethans (dmpe bzw. dppe) in 60 ml Tetrahydrofuran werden bei einer Temperatur von -78°C mit einer Lösung von 60 mmol Vinylolithium in 50 ml Diethylether versetzt und nach Erwärmung auf Raumtemperatur noch 5 h lang gerührt. Es entstehen blaugrüne (Ti) bzw. rotbraune (Zr, Hf) Reaktionslösungen, welche im Vakuum zur Trockene eingeeengt werden. Der Rückstand wird mit siedendem n-Hexan extrahiert. Aus den Extrakten scheiden sich die gewünschten Komplexe aus, deren Eigenschaften mit Literaturangaben [17] übereinstimmen.

Darstellung von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium-(1,3-butadien)

Eine Lösung von 9.17 g (31 mmol) Cp_2ZrCl_2 in 150 ml Tetrahydrofuran wird bei einer Temperatur von -40°C tropfenweise mit einer Lösung von 2.11 g (62 mmol) Vinylolithium in 65 ml Diethylether versetzt, wobei sich die anfangs farblose Lösung tiefrot färbt. Man rührt jeweils 4 h bei 0 und 20°C , saugt danach das Lösungsmittel im Vakuum ab, behandelt den Rückstand mit einem Gemisch aus 200 ml Toluol und 100 ml n-Hexan, filtriert, engt das Filtrat bis zur beginnenden Kristallausscheidung ein und kühlt auf -78°C ab. Es scheiden sich etwa 7 g (80%) $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)$ als feinteiliges rotes Kristallpulver aus. Zur Reinigung wird die

Substanz mittels n-Pentan extrahiert. (Gef.: C, 59.31; H, 5.86; Zr, 33.05; $C_{14}H_{16}Zr$ ber.: C, 61.03; H, 5.85; Zr, 33.12%); $T_{Zers.}$: 128°C.

1H -NMR (C_6D_6 , 25°C): 47% $Cp_2Zr(\eta^4-s-cis-C_4H_6)$ δ 5.10 (Cp), 1.30 (H_{syn} ; H_{anti}), 4.67 (H_{meso}); 53% $Cp_2Zr(\eta^4-s-trans-C_4H_6)$ δ 4.83 (Cp), 3.12 (H_{syn}), 1.10 (H_{anti}); ^{13}C -NMR s. Tab. 1.

Darstellung von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)hafnium-(1,3-butadien)

Die Darstellung erfolgt entsprechend derjenigen des analogen Zirconiumkomplexes. Aus 5.7 g (15 mmol) Cp_2HfCl_2 und 1.02 g (30 mmol) $CH_2=CHLi$ wurden 4 g $Cp_2Hf(\eta^4-s-cis-C_4H_6)$ in Form von gelborange Kristallen isoliert. (Gef.: C, 44.84; H, 4.38; Hf, 49.11; $C_{14}H_{16}Hf$ ber.: C, 46.30; H, 4.45; Hf, 49.20%).

1H -NMR (C_6D_6 , 25°C): δ 5.15 (Cp), 1.10 (H_{syn} , H_{anti}), 4.98 (H_{meso}); ^{13}C -NMR s. Tab. 1.

Darstellung von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)titan-tetramethylethylendiamin

Eine Suspension von 9 g (36 mmol) Cp_2TiCl_2 in 200 ml Tetrahydrofuran wird bei einer Temperatur von $-78^\circ C$ mit einer Lösung von 72 mmol $CH_2=CHLi$ in Diethylether und mit 20 ml Tetramethylethylendiamin versetzt. Dabei verändert sich die Farbe der Reaktionslösung von Rot nach Tiefviolett. Man erwärmt auf Raumtemperatur, rührt bis alles Cp_2TiCl_2 umgesetzt ist, engt zur Trockene ein und extrahiert den Rückstand mit 150 ml n-Pentan. Nach Einengen des Extraktes auf ein Volumen von 50 ml scheiden sich bei Kühlung etwa 5 g der gesuchten Substanz in Form tiefvioletter Kristalle aus.

^{13}C -NMR-Daten s. Tab. 1.

Darstellung von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium-2,2'-bipyridyl

Zu einer Lösung von 1.2 g (4.3 mmol) $Cp_2Zr(C_4H_6)$ in 80 ml Tetrahydrofuran gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur 0.7 g (4.4 mmol) 2,2'-Bipyridyl und lässt die Reaktionsmischung 3 Tage lang stehen. Die anfangs tiefrote Lösung nimmt während dieser Zeit eine brillant violette Farbe an. Man engt zur Trockene ein und extrahiert den Rückstand mit n-Pentan. Beim Kühlen des Extraktes scheiden sich daraus etwa 800 mg $Cp_2Zr(bipy)$ aus.

^{13}C -NMR-Daten s. Tab. 1.

Literatur

- 1 C.J. Cardin, D.J. Cardin, J.M. Kelley, R.J. Norton, A. Roy, B.J. Hathaway und T.J. King, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1983) 671.
- 2 M. Panse und K.-H. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem., 485 (1982) 7.
- 3 J. Scholz und K.-H. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 4 J. Scholz, M. Schlegel und K.-H. Thiele, Chem. Ber., im Druck.
- 5 P.C. Wailes, H. Weigold und A.P. Bell, J. Organomet. Chem., 27 (1971) 373; D.W. Hart, T.F. Blackburn und J. Schwartz, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 679; G. Erker, K. Kropp, J.L. Atwood und W.E. Hunter, Organometallics, 2 (1983) 1555.
- 6 C. McDade und J.E. Bercaw, J. Organomet. Chem., 279 (1985) 281; N.D. McGrady, C. McDade und J.E. Bercaw, Organometallic Compounds: Synthesis, Structure and Theorie, Texas A & M University Press, College Station, Texas, 1983, S. 46.
- 7 P. Meunier, B. Gautheron und S. Couturier, J. Organomet. Chem., 231 (1982) C1; D.G. Bickley, N. Hao, P. Bougeard, B.G. Sayer, R.C. Burns und M.J. McGlinchey, J. Organomet. Chem., 246 (1983) 257; S.B. Jones und J.L. Petersen, Organometallics, 4 (1985) 966.

- 8 M. Tsutsui und J. Ariyoshi, *Trans. New York Acad. Sci.*, 26 (1964) 423.
- 9 R. Beckhaus und K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) C7.
- 10 G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich und C. Krüger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6344.
- 11 G. Erker, J. Wicher, K. Engel und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3300.
- 12 G. Erker, K. Engel, C. Krüger und A.-P. Chiang, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3311.
- 13 H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee und A. Nakamura, *Organometallics*, 1 (1982) 388.
- 14 P. Czisch, G. Erker, H.-G. Korth und R. Sustmann, *Organometallics*, 3 (1984) 945.
- 15 S. Herzog und R. Taube, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 306 (1960) 159.
- 16 S. Herzog und H. Zühlke, *Z. Naturforsch. B*, 15 (1960) 466.
- 17 R.P. Beatty, S. Datta und S.S. Wreford, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3139; S. Datta, S.S. Wreford, R.P. Beatty und T.J. McNeese, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1053; S.S. Wreford und J.F. Whitney, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3918.
- 18 B. Weidmann, C.D. Maycock und D. Seebach, *Helv. Chim. Acta*, 64 (1981) 1552.
- 19 E.O. Fischer und R. Amtmann, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) P15.
- 20 E. Samuel, D. Guery, J. Vedel und F. Basile, *Organometallics*, 4 (1985) 1073; Y. Mugnier, A. Fakhr, M. Fauconet, C. Moise und E. Laviron, *Acta Chem. Scand.*, B37 (1983) 423.
- 21 J.J. Koh, P.H. Rieger, I.W. Shim und W.M. Riesen, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2312.
- 22 M. Etienne, R. Chaukroun und D. Gervais, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 915.
- 23 B. Büsemeier, P.W. Jolly und R. Salz, 7th Intern. Conf. Organomet. Chem., (Venedig), 1975, S. 184.
- 24 G. Wilkinson, F.A. Cotton und J.M. Birmingham, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 (1956) 95.
- 25 G. Brauer, *Handbuch d. Präp. Anorg. Chem.*, Bd. 2, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1978, S. 1395.
- 26 P.M. Druce, B.M. Kingston, M.F. Lappert, T.R. Spalding und R.C. Srivastava, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2106.
- 27 J. Wicher, *Diss. Ruhr-Univ. Bochum*, 1983.
- 28 D.C. Bradley, D.C. Hancock und W. Wardlow, *J. Chem. Soc. (A)*, (1952) 2773.
- 29 C.S. Johnson, M.A. Weiner, J.S. Waugh und D. Seyferth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1306.