

Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989) 43–54
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09741

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)metalldivinyl-Verbindungen des Titans, Zirkoniums und Hafniums; Bildung von Titanacyclobutan- und Zirconacyclopent-2-en-Derivaten

Rüdiger Beckhaus, Karl-Heinz Thiele *

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

und Dieter Ströhl

*Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Sektion Chemie, DDR-4010 Halle/Saale (G.D.R.)
 (Eingegangen den 27. Oktober 1988)*

Abstract

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)metal dichlorides, $\text{Cp}_2^* \text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$), react with vinylolithium in the molar ratio 1/2 to form the corresponding divinyl compounds $\text{Cp}_2^* \text{M}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$. The hafnium compound can be isolated pure. The titanium and zirconium compounds can be detected by low-temperature NMR spectroscopy, but they undergo rearrangements at room temperature. $\text{Cp}_2^* \text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ forms an equilibrium with $\text{Cp}_2^* \text{ZrCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ as the zirconacyclopent-2-ene derivative whereas $\text{Cp}_2^* \text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ surprisingly is converted quantitatively into $\text{Cp}_2^* \text{TiC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$ which exhibits a titanacyclobutane derivative with an exocyclic methyldene group.

Zusammenfassung

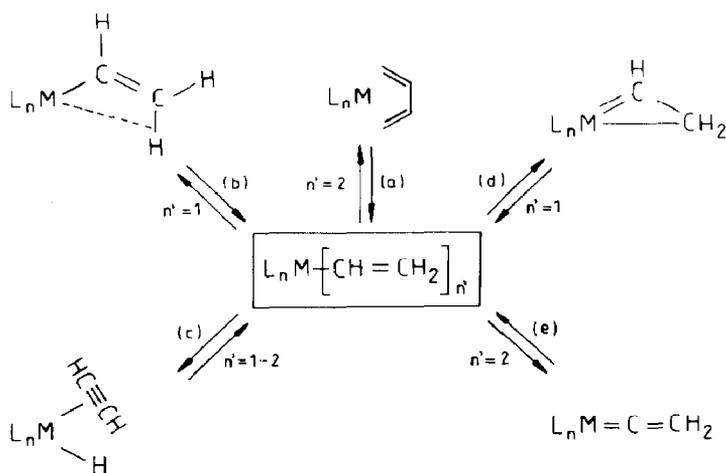
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)metalldichloride des Typs $\text{Cp}_2^* \text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) reagieren mit Vinylolithium im Molverhältnis 1/2 zu den entsprechenden Metallocendivinyl-Verbindungen $\text{Cp}_2^* \text{M}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$. Während die Hafniumverbindung in reiner Form isoliert werden kann, lassen sich die Divinyllderivate des Titans und Zirkoniums zwar bei niedriger Temperatur NMR-spektroskopisch nachweisen, doch finden bei Raumtemperatur Umlagerungsreaktionen statt. So stellt sich beim $\text{Cp}_2^* \text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ ein Gleichgewicht mit Zirconacyclopent-2-en $\text{Cp}_2^* \text{ZrCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ein, während sich $\text{Cp}_2^* \text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ unerwartet in ein Titanacyclobutan-Derivat mit exocyclischer Methyldengruppe der Formel $\text{Cp}_2^* \text{TiC}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$ umwandelt.

Einleitung

Für die Aufklärung von Struktur-Wirkungsbeziehungen von Organylverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle, die auch zum Verständnis der Mechanismen katalytischer Reaktionen beitragen, leisten besonders die zahlreichen Untersuchungen an Metallocenkomplexen der Metalle der IV. Nebengruppe einen wirkungsvollen Beitrag [1,2]. Dabei hat sich das ausgewogene Donor- und Akzeptorverhalten der Cp_2M -Matrix als besonders vorteilhaft erwiesen [3]. In diesem Zusammenhang wurde auch über die Stabilisierung des monomer nicht existenten Zirconocens durch Reaktion mit Anthracen [4] und die spontane Bildung von Butadien in der Koordinationssphäre des Metalls aus Divinylverbindungen berichtet [5,6].

Übergangsmetallvinylverbindungen sind im genannten Zusammenhang von Interesse, da sie als reaktive Zwischenprodukte bei Acetylenumwandlungs-, manchen Hydrierungs- [7], Oligomerisierungs- [8] oder auch bei enzymatischen Reduktionsreaktionen [9] auftreten. Weiterhin findet man Vinylmetallverbindungen als Produkte der Aktivierung von metallkoordiniertem Ethylen, z. B. bei Iridium- [10], Eisen- [11] und Osmiumkomplexen [12]. Schließlich stellen Vinylübergangsmetallverbindungen auch wertvolle Reagenzien dar für stereoselektive Synthesen [13] bzw. metallkatalysierte C-C-Kopplungsreaktionen [14].

An Übergangsmetallatomen σ -gebundene Vinylgruppen zeigen ein ausgesprochen multivalentes Bindungs- und Reaktionsverhalten, was Schema 1 verdeutlicht. Neben der hohen Tendenz zur reduktiven Eliminierung (a) [5,6], findet man beim Zirconocensystem die Aktivierung (b) [15] oder auch die Ablösung (c) [16] von β -H-Atomen unter Ausbildung von Komplexen mit agostischen Wasserstoffatomen sowie die formale Rückreaktion von Hydrozirconierungsprodukten. Bekannt ist auch die Umwandlung von Verbindungen mit η^1 - in solche mit η^2 -gebundenen Atomgruppen, was sowohl MO-Rechnungen zeigen [17] als auch u. a. für spezielle Molybdänkomplexe experimentell (d) [18] nachgewiesen wurde. Die Reaktion einer Vinyl- zu einer Vinylidengruppierung wurde für ein intermediäres Tantalocendivinyl beschrieben (e) [19].

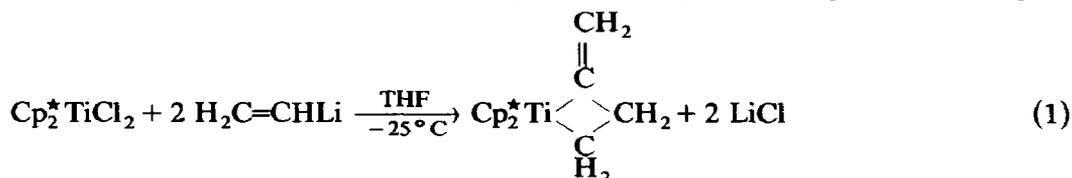


Schema 1

Reaktion von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorid mit Vinylolithium

$\text{Cp}_2^*\text{TiCl}_2$ reagiert mit $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$ in Tetrahydrofuran rasch oberhalb einer Temperatur von -25°C . Dabei verändert sich die Farbe der Reaktionslösung von Tiefviolett nach Dunkelrot. Nach geeigneter Aufarbeitung bei Raumtemperatur lassen sich leuchtend orangerote Kriställchen einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_6)$ mit hoher Ausbeute erhalten. Die Substanz erweist sich als thermisch auffallend stabil und zersetzt sich erst oberhalb einer Temperatur von 170°C , wobei vorwiegend Ethylen (98%) neben geringen Mengen an C_4 -Kohlenwasserstoffen abgespalten wird. Die protolytische Zersetzung liefert in Abhängigkeit von der Acidität des eingesetzten Agens ein Gemisch aus Ethylen und C_4 -Kohlenwasserstoffen (s. Tab. 1).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Fig. 1) bei Raumtemperatur zeigt Singulets sowohl für die quaternären Kohlenstoffatome als auch für die Methylgruppen der Metalloceneinheit im Erwartungsbereich bei 115.1 und 11.8 ppm. Darüber hinaus sind 4 weitere Signale zu erkennen, die entsprechend dem Aufspaltungsbild im gekoppelten Spektrum einem quaternären C-Atom und 3 Methylengruppen zugeordnet werden müssen, woraus sich die Bildung eines Titancyclobutans gemäß Gl. 1 ergibt.



Von hohem diagnostischem Wert für die Interpretation der Spektren (Tab. 2) ist das Signal für das C^e -Atom, welches mit einem Wert von 4.4 ppm eine extreme Hochfeldverschiebung aufweist. Diese resultiert aus einer Wechselwirkung des Ringkohlenstoffatoms mit dem Anisotropiekegel des Cp_2^*Ti -Fragmentes [20], welche vorzugsweise in metallacyclischen viergliedrigen Ringsystemen beobachtet wird [21,22]. Darüber hinaus beweist das ^{13}C -NMR-Spektrum das Vorliegen des quaternären C^e -Atoms mit einer erwartungsgemäß hohen Tieffeldverschiebung bei 232.3 ppm sowie des exocyclischen Methylidenrestes C^d und der metallgebundenen Methylengruppe C^f , welche chemische Verschiebungen von 107.9 und 64.6 ppm aufweisen.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Protolysegas von Reaktionsprodukten aus $\text{Cp}_2^*\text{MCl}_2$ und Vinylolithium (%)

Reaktionsprodukt	Protolyseagens	Ethylen	Butan	Buten-1	cis-Buten-2
$\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{C}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{CCl}_4/\text{HCl}_g$	20			80
	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	83		17	
	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	50		47	3
$\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ + $\text{Cp}_2^*\text{ZrCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2^a$	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}^b$	57	5	38	
	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}^c$	21	1	78	
	acacH^c	27	1	73	
	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}^d$	84	2	14	
$\text{Cp}_2^*\text{Hf}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	95	3	2	

^a Reaktionsdauer und -bedingungen bei der Darstellung des Komplexgemisches. ^b 6 h, 25°C . ^c 12 h, 90°C , $n\text{-Heptan} + \text{P}(\text{OCH}_3)_3$. ^d 2 h, 0°C .

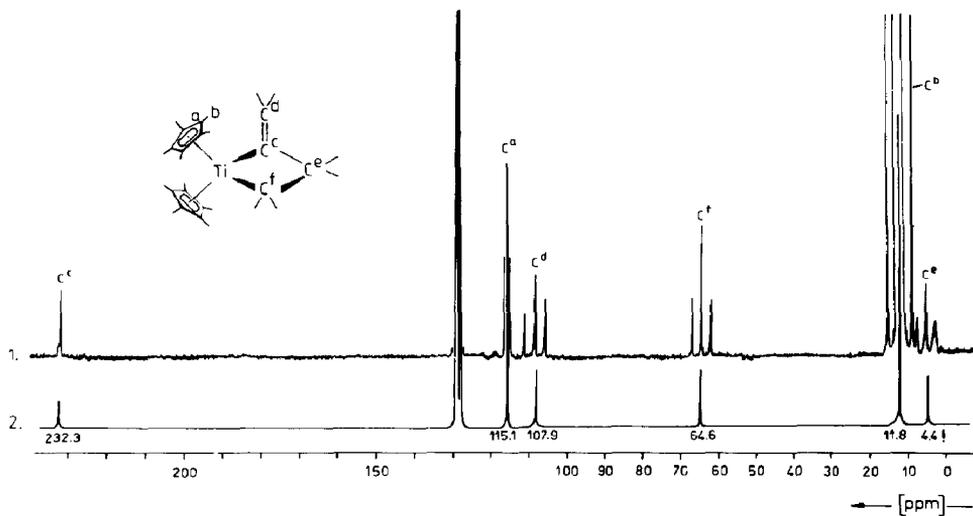


Fig. 1. 50.3-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$ in C_6D_6 , (T : 25°C). 1. Gated-decoupling- ^{13}C -NMR-Spektrum; 2. ^1H -Breitband-entkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum.

Wird die Reaktion gemäß Gl. 1 nicht in Tetrahydrofuran, sondern in Toluol als Lösungsmittel und mit festem Vinylolithium bei einer Temperatur von -30°C durchgeführt, so können das primär entstehende Metallocendivinyl $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ und das Metallacyclobutan-Derivat im Molverhältnis 30/70 nebeneinander sowohl ^1H - als auch ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachgewiesen

Tabelle 2

50.3 MHz- ^{13}C -NMR-Daten der Reaktionsprodukte aus $\text{Cp}_2^*\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) und Vinylolithium (T 25°C ; C_6D_6)

Verbindung	Signalzuordnung ppm ($^1J(\text{C}-\text{H})$ (Hz))					
	a	b	c (c')	d (d')	e	f
$(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)_2\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ a b c d	123.4	12.6	212.9	118.4		
$(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$ a b c d e f	115.1	11.8	232.3	107.9	4.4	64.6
	(s)	(q,126)	(s)	(t,152)	(t,138)	(t,132)
$(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)_2\text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ a b c d	118.2	11.1	189.9	124.5		
	(s)	(q,126)	(d,131)	(t,155)		
$(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)_2\text{Zr}(\text{CH}=\text{CHCH}_2)\text{CH}_2$ a b c d e f	120.3	11.9	202.2	138.6	44.2	32.1
	(s)	(q,127)	(d,119)	(d,137)	(t,129)	(t,118)
$(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)_2\text{Hf}(\text{Cl})(\text{CH}=\text{CH}_2)$ a b c d	119.1	11.9	206.9	126.8		
	(s)	(q,124)	(dd,121)	(t,156)		
$(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)_2\text{Hf}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ a b c d	117.2	11.9	210.4	124.1		
	(s)	(q,122)	(dd,115)	(t,156)		

werden. Dabei erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale der Cp^* -Gruppen der Vinylverbindung bei tieferem Feld, während das Signal der Methingruppe um ca. 10 ppm nach höherem Feld verschoben ist (Tab. 2). Die Zeit bis zum vollständigen Umsatz der Reaktionspartner beträgt jedoch ein Vielfaches im Vergleich zur Umsetzung in Tetrahydrofuran. Der Einsatz eines großen Überschusses an Vinyl-lithium ist zu vermeiden, da sonst schwer kristallisierbare Neben- und Reduktionsprodukte entstehen, welche aufgrund der allgemein hohen Löslichkeiten permethylierter Metallocenverbindungen nur schwer abtrennbar sind.

Reaktion von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid mit Vinyl-lithium

$\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ reagiert mit Vinyl-lithium in Ethern als Lösungsmittel oberhalb einer Temperatur von $+5^\circ\text{C}$ zu einer gelborangefarbenen Lösung, aus welcher eine blaßgelbe Substanz der Zusammensetzung $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)$ in mikrokristalliner Form isoliert werden kann. Die protolytische Zersetzung mit Alkoholen oder Acetylaceton liefert überwiegend Ethylen und Buten-1 neben wenig Butan. Das Verhältnis von Ethylen/ C_4 -Kohlenwasserstoffen hängt dabei stark von den speziellen Reaktionsbedingungen, insbesondere der Reaktionszeit, bei der Herstellung des Zirconocenkomplexes ab (Tab. 1). Bei der Oxidation des Reaktionsproduktes mit Sauerstoff entsteht ein Gemisch von annähernd gleichen Mengen an Butadien, Ethylen und Buten-1.

Das bei Raumtemperatur aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum (Fig. 2) zeigt das Vorliegen einer Zirconocen- σ -vinyl-Verbindung an, charakterisiert durch die Methingruppe C^α bei 189.9 und die zugehörige Methylengruppe C^β bei 124.5 ppm. Darüberhinaus zeigen die weiteren Signale die Anwesenheit eines Metallacyclopent-2-en-Systems als Folgeprodukt der Divinylverbindung an. Typisch für diesen Metallacyclus sind die Signale des Methylen-C-Atoms, d. h. des metallgebundenen Atoms C^f bei 32.1, und des C^e -Atoms bei 44.2 ppm sowie der Atome C^c und C^d (Tab. 2).

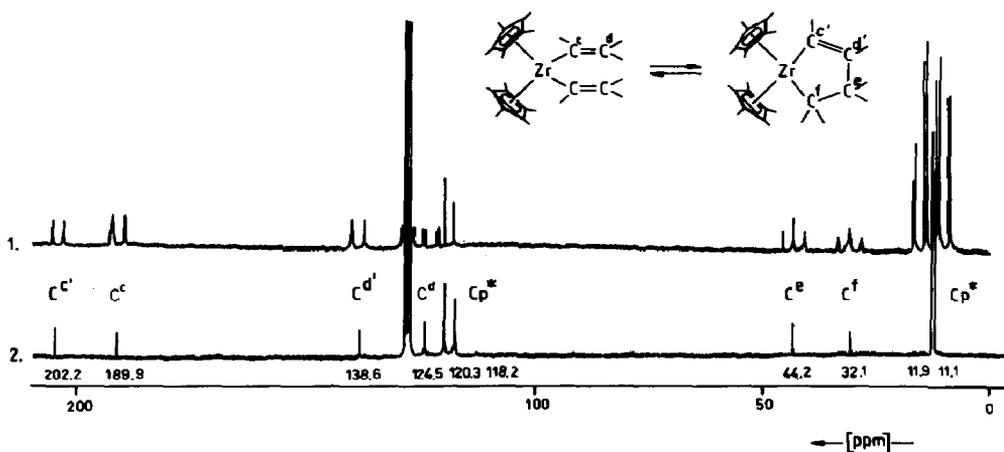
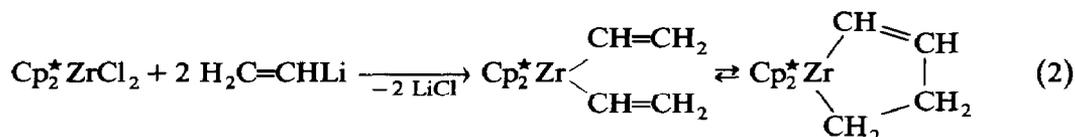
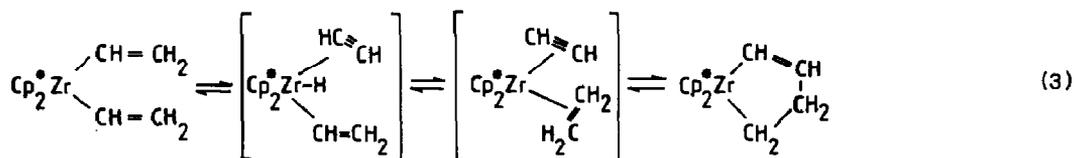


Fig. 2. 50.3-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum des aus $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$ erhaltenen Gemisches aus $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ und $\text{Cp}_2^*\text{ZrCHCHCH}_2\text{CH}_2$ in C_6D_6 , (T : 25°C). 1. Gated-decoupling- ^{13}C -NMR-Spektrum; 2. ^1H -Breitband-entkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum.

Damit verläuft die Reaktion von $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ mit $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$ zu einem Gemisch aus $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ und $\text{Cp}_2^*\text{ZrCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ entsprechend Gl. 2.



Eine vergleichbare Reaktionsfolge wurde von McDade und Bercaw [16] für substituierte Alk-1-enyl-zirconocen-Komplexe, erhalten durch Hydrozirconierung von Alkylacetylenen mit $\text{Cp}_2^*\text{ZrH}_2$, beschrieben. Damit kann für die angeführte Reaktion mit $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$ ein entsprechender Mechanismus für die 5-Ringbildung angenommen werden (Gl. 3).



Dieser Reaktionsverlauf mit einem Zirconocen-Acetylen-Ethylen-Komplex als Intermediat wird auch dadurch gestützt, daß bei der thermischen Zersetzung der Divinylverbindung in Gegenwart von elementarem Schwefel, Selen oder Tellur das koordinierte Acetylen und Ethylen im Verhältnis 1/1 freigesetzt werden, wobei cyclische Zirconocen-chalcogenide [23] entstehen. Die Thermolyse in Gegenwart von Metallcarbonylen führt zur selektiven Abspaltung von Ethylen, wobei unter Cycloaddition des Acetylens mit den eingesetzten Metallcarbonylen Zirconaoxycarbenkomplexe [24] entstehen.

Der Anteil von Zirconocendivinyl im Reaktionsgemisch nimmt mit der Reaktionszeit und bei Temperaturerhöhung zugunsten des Zirconocencyclopent-2-ens ab. Deutliche Hinweise darauf liefert die Zusammensetzung der Protolysegase (s. Tab. 1). So ergibt die Protolyse des Reaktionsproduktes nach einer Reaktionszeit von 2 h ein Gemisch aus 84% Ethylen und 16% C_4 -Kohlenwasserstoffen. Der Ethylenanteil geht mit wachsender Reaktionszeit auf ca. 50% zurück. Bei Behandlung der Substanz mit siedendem Heptan ändert sich die Gaszusammensetzung nur noch unwesentlich, wohl aber bewirkt ein Zusatz von Donormolekülen wie Phosphinen oder Phosphiten eine bevorzugte Bildung der metallacyclischen Verbindung und somit bei der Protolyse die Freisetzung von C_4 -Kohlenwasserstoffen. Entsprechend nimmt auch in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren die Intensität der Signale der Zirconocenvinyl-Verbindung zugunsten des Metallacyclus mit fortschreitender Zeit ab.

Reaktion von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid mit Vinylolithium

$\text{Cp}_2^*\text{HfCl}_2$ reagiert mit $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$ in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel viel langsamer als die entsprechende Titan- und Zirconiumverbindung. Ein vollständiger Umsatz zur Divinylverbindung ist nur bei Verwendung eines Überschusses an Vinylolithium ($\text{Hf/Li} \approx 1/3$) zu erreichen. Anderenfalls gelangt man nur zu Gemischen von $\text{Cp}_2^*\text{Hf}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ und $\text{Cp}_2^*\text{Hf}(\text{Cl})(\text{CH}=\text{CH}_2)$.

Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)hafniumdivinyl wurde als papyrusfarbene mikrokristalline Verbindung isoliert. Bei der protolytischen Zersetzung wird als

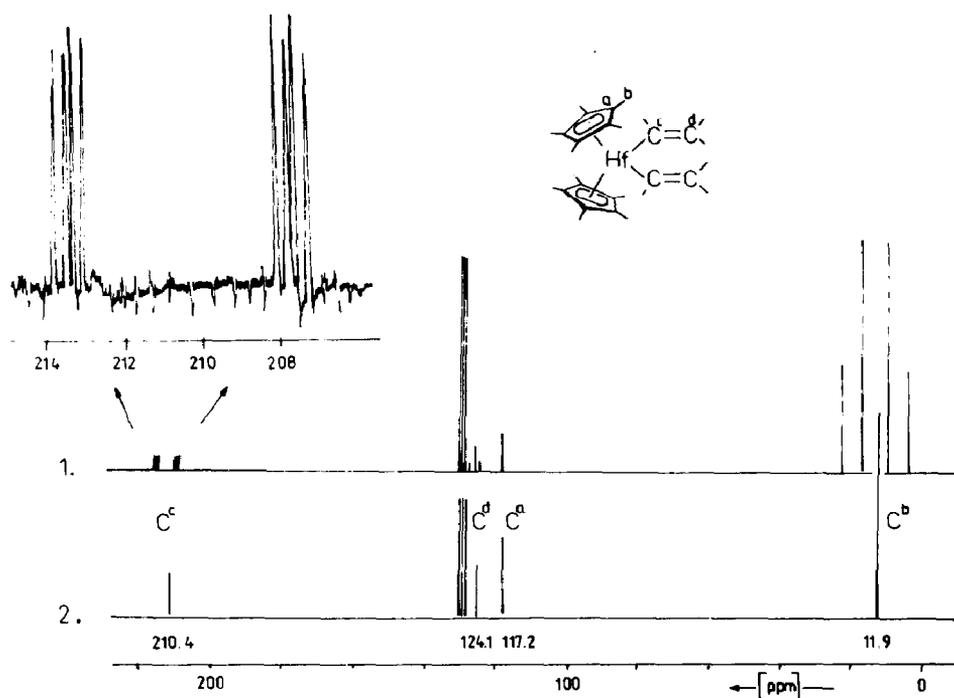
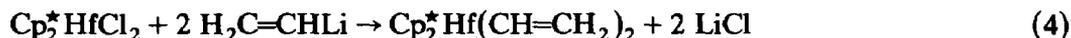


Fig. 3. 50.3-MHz-¹³C-NMR-Spektrum von Cp₂*Hf(CH=CH₂)₂ in C₆D₆, (T: 25°C). 1. Gated-decoupling-¹³C-NMR-Spektrum; 2. ¹H-Breitband-entkoppeltes ¹³C-NMR-Spektrum.

Hauptprodukt (95%) Ethylen gebildet (Tab. 1). Das relativ signalarme ¹³C-NMR-Spektrum (Fig. 3) zeigt das Vorliegen der Divinylverbindung an. Das Signal der Methingruppe (C^c) erscheint bei tiefem Feld (210.4 ppm); es spaltet im gekoppelten Spektrum zunächst durch das α-H-Atom in ein Dublett auf, welches durch die beiden β-H-Atome in die abgebildeten 8 Signale aufspaltet. Die Lage des Signals der terminalen Methylengruppen entspricht mit 124.1 ppm ebenfalls der Erwartung.

Im Unterschied zu den Verhältnissen beim einfachen Hafnocendivinyl Cp₂Hf(CH=CH₂)₂, dessen vorsichtige Thermolyse Cp₂Hf(*s-cis*-η⁴-C₄H₆) ergibt [5], erweist sich die gemäß Gl. 4 darstellbare Divinylverbindung des permethylierten Hafnocens als thermisch wesentlich stabiler.



Diskussion

Die voranstehend beschriebenen Untersuchungen zeigen, daß sich permethylierte Metallocendivinylverbindungen prinzipiell anders verhalten als solche mit einfachen C₅H₅-Resten. Da sich bei der Titanium- und Zirkoniumverbindung die Vinylgruppen in ein C₄-System umwandeln, ohne daß eine Dienkomplexbildung erfolgt, sind unterschiedliche Mechanismen für die Reaktionen anzunehmen.

Zunächst kann in allen Fällen von der nachweislich primären Bildung der Metallocendivinyl-Verbindungen Cp₂*M(CH=CH₂)₂ ausgegangen werden. Im Falle der Titaniumverbindung erfolgt anschließend die Bildung des Metallacyclobutans durch H-Abstraktion aus einer Methingruppe, wodurch ein quaternäres Kohlen-

stoffatom gebildet wird. Im Verlauf dieser α -H-Eliminierung entsteht ein Titanvinyliden-Komplex, der seinerseits mit dem eliminierten, aber noch in der Koordinationssphäre des Metalls befindlichen Ethylen in einer metatheseartigen Cycloaddition zum 1,1-Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titana-2-methyliden-cyclobutan entsprechend Schema 2 reagiert.

Eine vom Titanatom ausgehende aktivierende Wechselwirkung mit einem am α -C-Atom befindlichen Organylrest wurde von Cardin für das $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CPh}=\text{CMe}_2)\text{Cl}$ anhand veränderter Bindungslängen und -winkel nachgewiesen [25]. Diese Wechselwirkung zur α -Position wird offenbar noch durch die Ausbildung partieller Doppelbindungsanteile der Ti-C-Bindung verstärkt. Neben der von Bercaw beschriebenen Bildung eines Tantalvinylidenkomplexes [19] stellt die Umwandlung der Divinylverbindung in ein Metallacyclobutanerivat eines der seltenen Beispiele einer α -Hydrideliminierung an Alkenylgruppe dar.

Eine Wasserstoffabstraktion aus Methylgruppen in Verbindungen des Typs $\text{L}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}^*$) unter Bildung von $\text{L}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ -Intermediaten konnte von Brubaker [26] und Bercaw [27] nachgewiesen werden. Derartige α -H-Aktivierungen finden auch ihren Niederschlag in der Bildung von Komplexen mit agostischen Wasserstoffatomen, wofür das $\text{CH}_3\text{TiCl}_3 \cdot \text{dmpe}$ ein Beispiel darstellt [28].

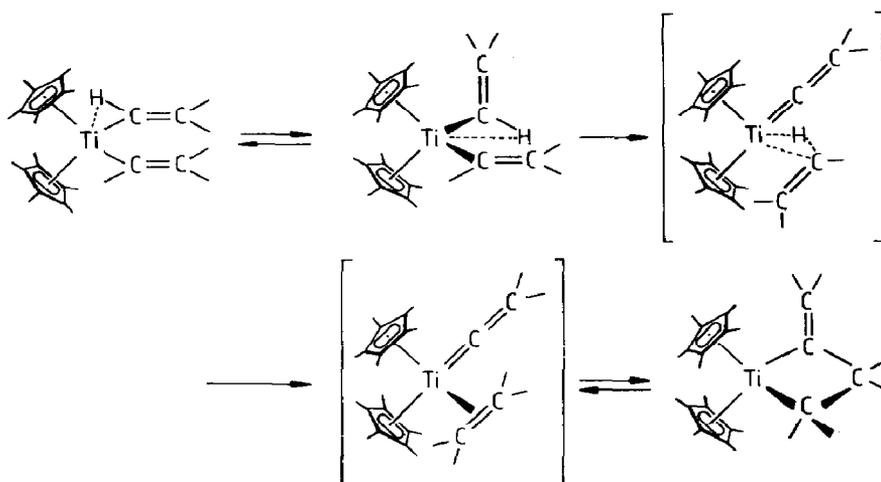
Bereits lange bekannt ist die spontane Bildung des Fulvenkomplexes $(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-H})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{Ti}_2$ aus intermediärem $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$, was die hohe Affinität des Titans zu α -ständigen C-H-Bindungen anzeigt [29].

Die Teilreaktion der Metallacyclobutanbildung durch Addition von Ethylen an den intermediären Titanvinylidenkomplex ist besonders bevorzugt. Dies folgt für die Methylidentitan-Gruppierungen $\text{>Ti}=\text{CH}_2$ einerseits aus MO-Rechnungen für Cycloadditionen, wonach der Metallacyclus um 48.3 kJ/mol stabiler ist und zur Bildung nur eine Aktivierungsenergie von 25.2 kJ/mol erfordert [30]. Andererseits steigt für die intermediäre Vinylideneinheit die Ethylenaffinität, da besonders einkernige Vinylidenkomplexe zu den starken π -Akzeptoren gehören und vorrangig am α -C-Atom nucleophil angegriffen werden [31].

Die Darstellung des Titanacyclobutans via Divinylverbindung stellt eine vorteilhafte Alternative zu den sonst für die Gewinnung von Metallacyclobutanen üblichen Verfahren unter Verwendung von Digignard-Verbindungen [20,32] bzw. des Tebbe-Reagenzes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})\text{CH}_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ [21,22] dar. Durch den vereinfachten Zugang ergeben sich neue Ansatzpunkte für die Untersuchung von Reaktionen des $\text{Cp}_2^*\text{TiC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$ bzw. des $\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2$ welches durch thermische Abspaltung von Ethylen erzeugt werden kann.

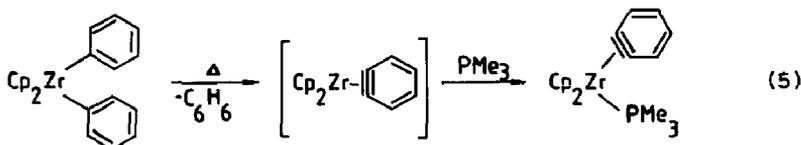
Metallvinylidenverbindungen [31] haben in jüngster Zeit Beachtung erlangt als Zwischenprodukte bei der Polymerisation von Acetylenen [33] und bei petrochemischen Aufbaureaktionen [34].

Der Bildungsmechanismus für den Zirconacyclo-pent-2-en-Ring wurde voranstehend bereits erläutert. Die für die Acetyleneliminierung gemäß Gl. 3 erforderliche Wechselwirkung des Zirconiumatoms mit einem β -H-Atom der Alkenylgruppe wird durch eine zu Reaktionsbeginn stark erniedrigte Kopplungskonstante von $^1J(\text{CH}) = 116$ Hz belegt, was einer Ausbildung von agostischem Wasserstoff entspricht [15]. Die im Verlauf der Reduktion des Zirconiums auftretende formale Disproportionierung der Vinyleinheit in einen Ethylen-Acetylen-Komplex weist deutliche Parallelen zum Verhalten von Metallocendiphenylverbindungen auf. Deren Thermolyse führt zur Bildung von Arinkomplexen entsprechend Gl. 5, wobei sich diese in



Schema 2

Form von Phosphinkomplexen [35], durch Folgereaktionen mit Nitrilen [36] oder durch Reaktion mit Metallcarbonylen [37] nachweisen lassen.



Ausgehend von $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ ergibt die Thermolyse in Gegenwart von PMe_3 oder auch $\text{P}(\text{OMe})_3$ keinen vergleichbaren Acetylenkomplex des Typs $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{HC}\equiv\text{CH})(\text{PR}_3)$, wie es ausgehend von 1-Alkenylzirconocenverbindungen $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{CR}=\text{CR}_2)(\text{CH}_3)$ [38] möglich ist. Offensichtlich ist der Ringschluß des gebildeten Acetylens mit dem noch in der Koordinationssphäre des Zirconiums befindlichen Ethylen bevorzugt.

Die Reaktion des $\text{Cp}_2^*\text{HfCl}_2$ zum vergleichsweise stabilen Hafnocendivinyl $\text{Cp}_2^*\text{Hf}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ entspricht offensichtlich der Erfahrung, daß Hafniumverbindungen im Unterschied zu vergleichbaren Zirconiumkomplexen weniger zur Ausbildung dynamischer Systeme neigen, wie ein Strukturvergleich der Cp_4M -Derivate $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Hf}(\eta^1\text{-Cp})_2$ [39] mit $(\eta^5\text{-Cp})_3\text{Zr}(\eta^1\text{-Cp})$ [40] zeigt. Unterschiede im komplexchemischen Verhalten von Zirconium und Hafnium sind überraschend, da beide Elemente vergleichbare Elektronegativitäten, Ionenpotentiale und Ionenradien aufweisen. Diese Unterschiede werden aber besonders für mehrzählige π -Liganden, z. B. die angegebenen Cyclopentadienylgruppen oder Diene [41], immer häufiger beobachtet.

Experimenteller Teil

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

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an Geräten der Firma Bruker, HX 90 R, AC 80 und WP 200. Zur gaschromatographischen Auswertung diente ein Gerät der Firma VEB Chromatron Berlin. Die verwendeten Ausgangsstoffe wurden entsprechend Literaturangaben synthetisiert und vor Gebrauch NMR-spektroskopisch auf Reinheit untersucht (Cp^*H , [42]; $\text{Cp}_2^*\text{TiCl}_2$, [43]; $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$, [44]; $\text{Cp}_2^*\text{HfCl}_2$, [45]; $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$, [46]).

Darstellung von $\text{Cp}_2^\text{Ti}(\overline{\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2}$*

Zu einer Lösung von 4 g (10.3 mmol) $\text{Cp}_2^*\text{TiCl}_2$ in 70 ml THF als Lösungsmittel gibt man unter Rühren bei einer Temperatur von -78°C im Verlauf von 30 min tropfenweise 20.6 mmol einer ca. 1.5 M $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$ -Lösung in Diethylether. Anschließend läßt man die Temperatur auf -25°C ansteigen und rührt so lange, bis alles $\text{Cp}_2^*\text{TiCl}_2$ umgesetzt ist. Die dunkelviolette Reaktionslösung färbt sich dabei dunkelrot. Nach anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum bis zur völligen Trockene abdestilliert und der erhaltene Rückstand in 60 ml Pentan aufgenommen, wonach das verbleibende LiCl abfiltriert wird. Durch vollständiges Einengen des Filtrates erhält man 3.4 g (9.1 mmol = 88%) $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\overline{\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2}$ als feinteiliges orangerotes Kristallpulver. (Gef.: C, 77.04; H, 9.63; Ti, 12.92; $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Ti}$ ber.: C, 77.39; H, 9.75; Ti, 12.86%); $T_{\text{Zers.}}$: 170°C ; 200-MHz- ^1H -NMR (C_6D_6 , 25°C): δ 5.94 (s, 1H); 5.01 (s, 1H); 1.66 (s, 30H); 0.20 (m, 2H); 0.15 (m, 2H).

Darstellung von $\text{Cp}_2^\text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2 / \text{Cp}_2^*\text{Zr}(\overline{\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2}$*

Zu einer Lösung von 3 g (6.94 mmol) $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ in 70 ml Tetrahydrofuran gibt man unter Rühren bei einer Temperatur von -78°C tropfenweise 13.9 mmol einer ca. 1.5 M Lösung von $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$ in Diethylether. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur setzt die Reaktion oberhalb von -10°C ein, erkennbar an einem Farbwechsel der elfenbeinfarbenen Suspension nach Gelb. Sobald alles $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ verbraucht ist, wird zur Trockene eingeeengt, der Rückstand in Pentan aufgenommen, das verbleibende LiCl abfiltriert und das Filtrat erneut fast zur Trockene eingeeengt. Beim Kühlen auf -78°C und Dekantieren letzter Tropfen des Lösungsmittels erhält man 2.4 g (5.77 mmol = 83%) eines leuchtend gelben Produktes bestehend aus 55% $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ und 45% $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\overline{\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2}$, bestimmt durch Integration der Cp^* -Signale im ^1H -NMR-Spektrum. (Gef.: C, 68.94; H, 8.69; Zr, 21.87; $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Zr}$ ber.: C, 69.33; H, 8.73; Zr, 21.94%); $T_{\text{Zers.}}$: 180°C .

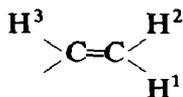
90-MHz- ^1H -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$: δ 1.80 s (Cp^*); 6.32, 6.18, 5.20 (CH, CH_2). $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\overline{\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2}$: δ 1.82 s (Cp); 1.15 t (CH_2); 0.75 t (CH_2).

Darstellung von $\text{Cp}_2^\text{Hf}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$*

Zu einer Suspension von 3.5 g (6.83 mmol) $\text{Cp}_2^*\text{HfCl}_2$ in 70 ml Tetrahydrofuran gibt man unter Rühren bei einer Temperatur von -78°C 20 mmol einer ca. 1.5 M Lösung von $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$ in Diethylether und läßt danach die Temperatur der Reaktionslösung allmählich auf Raumtemperatur ansteigen. Oberhalb einer Temperatur von 0°C setzt die Reaktion ein, wobei sich bei weiterem Rühren über Nacht eine blaßrote Lösung bildet. Man engt anschließend zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in 60 ml Pentan auf, filtriert das ausgeschiedene LiCl ab und engt das

Filtrat zur Trockene ein, wobei man 1.9 g (3.7 mmol = 55%) $\text{Cp}_2^*\text{Hf}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ als elfenbeinfarbenes Kristallpulver erhält. (Gef.: C, 56.48; H, 7.13; Hf, 35.29; $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Hf}$ ber.: C, 57.30; H, 7.21; Hf, 35.48%); $T_{\text{Zers.}}$: 205 °C.

80-MHz- ^1H -NMR (C_6D_6 , 25 °C): δ 1.79 (s, 30H); 5.09 (dd, H^1); 6.38 (dd, H^2); 6.22 (dd, H^3); $J_{(1,2)} = 5.0$; $J_{(1,3)} = 20.3$; $J_{(2,3)} = 16.8$ Hz.



Literatur

- 1 G. Erker, C. Krüger und G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 1.
- 2 G. Erker, U. Dorf, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2251.
- 3 J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- 4 J. Scholz und K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 7.
- 5 R. Beckhaus und K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 23.
- 6 R. Beckhaus und K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) C7.
- 7 R.R. Burch, A.J. Shusterman, E.L. Muetterties, R.G. Teller und J.M. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 108 (1983) 3546.
- 8 S.B. Jones und J.L. Petersen, *Organometallics*, 4 (1985) 966.
- 9 G.J.J. Chen, J.W. McDonald und W.E. Newton, *Organometallics*, 4 (1985) 422.
- 10 D.M. Haddleton und R.N. Perutz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1734.
- 11 M.V. Baker und L.D. Field, *J. Amer. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7433.
- 12 R.D. Adams und J.E. Babin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6872.
- 13 E. Negishi, *Acc. Chem. Res.*, 20 (1987) 65.
- 14 H.M. Walborsky, R.B. Banks, M.I.A. Banks und M. Duraisamy, *Organometallics*, 1 (1982) 667; E. Negishi, T. Takahashi und K. Akiyoshi, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) 181.
- 15 G. Erker, W. Frömberg, K. Angermund, R. Schlund und C. Krüger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 372.
- 16 C. McDade und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) 281.
- 17 D.C. Brower, K.R. Birdwistell und J.L. Templeton, *Organometallics*, 5 (1986) 94.
- 18 S.R. Allen, R.G. Beevor, M. Green, N.C. Norman, A.G. Orpen und I.D. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 435; M. Green, N.C. Norman und A.G. Orpen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1267.
- 19 A. v. Asselt, B.J. Burger, V.C. Gibson und J.E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 108 (1986) 5347.
- 20 J.W.F.L. Seetz, B.J.J. Van De Heistee, G. Schat, O.S. Akkerman und F. Bickelhaupt, *J. Mol. Catal.*, 28 (1985) 71.
- 21 T.R. Howard, J.B. Lee und R.H. Grubbs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6876; K.C. Ott und R.H. Grubbs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5922; J.B. Lee, G.J. Gajda, W.P. Schaefer, T.R. Howard, T. Ikariya, D.A. Straus und R.H. Grubbs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7358, K.C. Ott und R.H. Grubbs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2942.
- 22 S.L. Buchwald und R.H. Grubbs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5490.
- 23 R. Beckhaus und K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- 24 R. Beckhaus und K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 315.
- 25 C.J. Cardin, D.J. Cardin, D.A. Morton-Blake, H.E. Parge und A. Roy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 1641.
- 26 B.-H. Chang, H.-S. Tung und C.A. Brubaker Jr., *Inorg. Chim. Acta*, 51 (1981) 143.
- 27 C. McDade, J.C. Green und J.E. Bercaw, *Organometallics*, 1 (1982) 1629.
- 28 D. Zain, M.L.H. Green, V.S.B. Mtetwa und K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1410.
- 29 H.H. Brintzinger und J.E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6182.
- 30 A.K. Rappe und T.H. Upton, *Organometallics*, 3 (1984) 1440; A.K. Rappe, *Organometallics*, 6 (1987) 354.
- 31 M.I. Bruce und A.G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 59; M.I. Bruce, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 553.

- 32 F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1020.
- 33 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, M.D. Rausch und L.B. Kool, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 61.
- 34 T. Albiez und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 561.
- 35 S.L. Buchwald, B.T. Watson und J.C. Huffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7411.
- 36 S.L. Buchwald, B.T. Watson, R.T. Lum und W.A. Nugent, *J. Amer. Chem. Soc.*, 109 (1987) 7137.
- 37 G. Erker, U. Dorf, R. Mynott, Y.-H. Tsay und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 572; G. Erker, U. Dorf, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Organometallics*, 6 (1987) 680.
- 38 S.L. Buchwald, B.T. Watson und J.C. Huffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2544; S.L. Buchwald, R.T. Lum und J.C. Dewan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7441.
- 39 R.D. Rogers, R.V. Bynum und J.L. Atwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 692.
- 40 R.D. Rogers, R.V. Bynum und J.L. Atwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5238.
- 41 H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee und A. Nakamura, *Organometallics*, 1 (1980) 388; C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf und K. Engel, *Organometallics*, 3 (1985) 215.
- 42 F.X. Kohl und P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 119.
- 43 J.E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5087.
- 44 J.M. Manriquez, D.R. McAllister, S.I. Chan und J.E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3078.
- 45 D.M. Roddick, M.D. Fruzuk, P.F. Seidler, G.L. Hillhouse und J.E. Bercaw, *Organometallics*, 4 (1985) 97.
- 46 C.S. Johnson, M.E. Weiner, J.S. Waugh und D. Seyferth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1306.