

*Journal of Organometallic Chemistry*, 401 (1991) C5–C9  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
JOM 21463PC

Preliminary communication

---

## *ansa*-Titanocen- und Zirconocenkomplexe mit asymmetrisch substituierter Kohlenstoffbrücke

Georg S. Herrmann, Helmut G. Alt \*

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30,  
W-8580 Bayreuth (Deutschland)*

und Marvin D. Rausch \*

*Department of Chemistry, University of Massachusetts, Amherst, MA 01003 (USA)*

(Eingegangen den 15. Oktober 1990)

### Abstract

The di-anions of the general type  $[(C_5H_4)CHR(Cp')]^{2-}$  ( $R = Me, ^1Bu$ ;  $Cp' = C_5H_4, C_9H_6, C_{13}H_8$ ) react with  $MCl_4$  ( $M = Ti, Zr$ ) in solution to give the complexes  $[(C_5H_4)CHR(Cp')]MCl_2$ . These complexes were characterized by  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR spectroscopy.

---

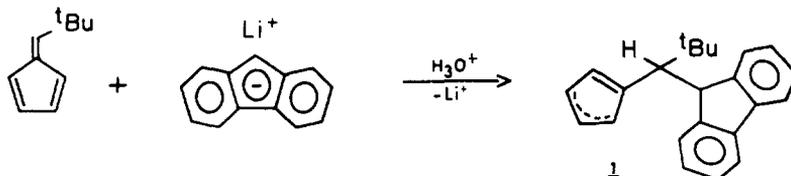
Bis Mitte der achtziger Jahre konnte mit löslichen Ziegler–Natta-Katalysatoren des Typs  $Cp_2ZrCl_2$ /Methylaluminoxan (MAO) lediglich ataktisches Polypropylen (PP) dargestellt werden [1]. Seit der Entdeckung von isotaktischen Polymeren aus den Umsetzungen des  $\alpha$ -Olefins Propen mit chiralen, ethylenverbrückten Metallocendichloriden in Verbindung mit dem Cokatalysator MAO [2,3] ist das Interesse für homogene Ziegler–Natta-Katalysatoren beträchtlich gestiegen. Der Einfluß des Brückenliganden auf die Stereoselektivität des Polymeren wird in neueren Arbeiten besonders betont, wobei neben überwiegend isotaktischem Polypropen [4–6] auch syndiotaktische Polymere [7] und thermoplastische Elastomere [8] erhalten werden können. In dieser Arbeit beschreiben wir die Synthese verschiedener Metallocendichloride mit einer asymmetrisch substituierten  $C_1$ -Brücke. Derartige Komplexe könnten neue potentielle Katalysatoren bei der homogenen Polymerisation von Olefinen darstellen.

Die Reaktion von 6-tert-Butylfulven [9] mit Fluorenyllithium oder Indenyllithium [10] in Tetrahydrofuranlösung liefert nach der Hydrolyse die chiralen

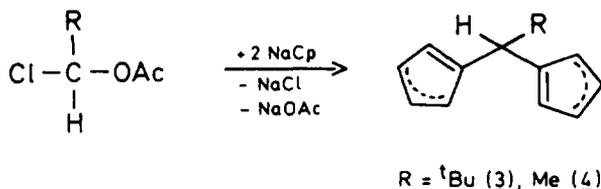
---

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Verbindungen  $[(C_5H_5)CH^tBu(C_{13}H_9)]$  (**1**) [11\*] und  $[(C_5H_5)CH^tBu(C_9H_7)]$  (**2**) in Ausbeuten bis zu 90%, z.B.:

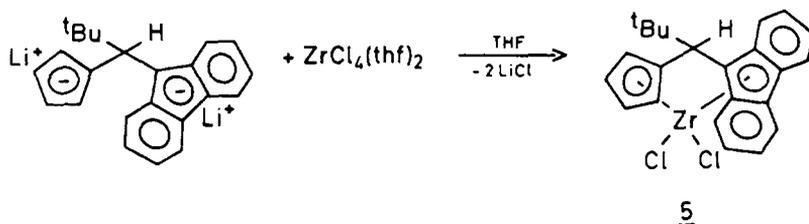


Auf analogem Wege kann mit Cyclopentadienylnatrium das unsymmetrische  $[(C_5H_5)CH^tBu(C_5H_5)]$  (**3**) in einer Ausbeute bis maximal 50% synthetisiert werden. Die Bis-Cyclopentadienylverbindung **3** kann auch wie das ethylenverbrückte Analogon  $[(C_5H_5)CHMe(C_5H_5)]$  (**4**) alternativ durch die Umsetzung der entsprechenden Chloralkylacetate, die bei der Reaktion des jeweiligen Aldehyds mit Acetylchlorid entstehen (vgl. [12]), mit etwas mehr als zwei Äquivalenten NaCp in Anlehnung an die Synthese von  $[(C_5H_5)CH_2(C_5H_5)]$  [13] dargestellt werden (Ausbeuten: **3**: ca. 65%; **4**: ca. 40%).



Der weiße kristalline Feststoff **1** sowie die farblosen bis gelblichen Öle **2–4** liegen nach den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Befunden als isomere Gemische vor.

Die Reaktion der jeweiligen Dianionen von **1–4** mit der stöchiometrischen Menge von  $TiCl_4(thf)_2$  bzw.  $ZrCl_4(thf)_2$  [14] in Tetrahydrofuranlösung führt zu den entsprechenden Metallocenkomplexen [15\*] in 60–90% Ausbeute, z. B.:



Im Falle der Titanverbindungen ist meist zusätzlich eine Oxidation mit wenig Chlorwasserstoffgas nötig.

Im Vergleich zu den Dienverbindungen **1–4** vereinfachen sich die  $^1H$ -NMR-Spektren der Dianionen durch die Aromatisierung und die Koordination an das Metall. Im Gegensatz zu der methylenverbrückten Titanocenverbindung  $[(C_5H_4)CH_2(C_5H_4)]TiCl_2$  [16], die nur zwei virtuelle Triplettssignale für die Protonen der beiden äquivalenten  $C_5H_4$ -Bausteine aufweist, zeigen sich in den ausgewählten Metallocenkomplexen **5–10** jeweils vier deutlich verschiedene Multiplettsignale für die  $C_5H_4$ -Gruppe (vgl. Tabelle 1), die durch die Asymmetrie in der  $C_1$ -Brücke verursacht werden. Bei weniger anspruchsvollen Substituenten, wie der Methylgruppe in den Komplexen **9** und **10**, ist—im Gegensatz zur tert-Butyleinheit—der Unterschied zwischen den einzelnen Protonensignalen so gering, daß die

Tabelle 1

<sup>1</sup>H-NMR-Daten <sup>a</sup> ausgewählter Metallocenkomplexe

Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$ bzw. $\delta(\text{C}_9\text{H}_6)$ bzw. $\delta(\text{C}_{13}\text{H}_8)$ [ $J(\text{H,H})$ in Hz]	$\delta(\text{CH})$ [ $J(\text{H,H})$ in Hz]	$\delta(^t\text{Bu})$ bzw. $\delta(\text{Me})$ [ $J(\text{H,H})$ in Hz]
$[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CH}^t\text{Bu}(\text{C}_{13}\text{H}_8)]\text{ZrCl}_2$ ( <b>5</b> )	$\text{C}_5\text{H}_4$ : 6.31/6.20/5.86/5.44 <sup>b</sup> $\text{C}_{13}\text{H}_8$ : 7.2–8.3(m,8H)	4.64	<sup>t</sup> Bu: 1.52
$[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CH}^t\text{Bu}(\text{C}_9\text{H}_6)]\text{ZrCl}_2$ <sup>c</sup> ( <b>6</b> )	A: $\text{C}_5\text{H}_4$ : 6.58/6.38/5.81/5.54 <sup>b</sup> $\text{C}_9\text{H}_6$ : 7.0–7.7(m,4H)/6.93(d,1H)[4.0]/ 6.22(d,1H)[4.0]	4.23	<sup>t</sup> Bu: 1.40
	B: $\text{C}_5\text{H}_4$ : 6.53/6.37/5.85/5.64 <sup>b</sup> $\text{C}_9\text{H}_6$ : 7.0–7.7(m,4H)/6.74(d,1H)[4.0]/ 6.03(d,1H)[4.0]	4.26	<sup>t</sup> Bu: 1.43
$[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CH}^t\text{Bu}(\text{C}_5\text{H}_4)]\text{ZrCl}_2$ ( <b>7</b> )	$\text{C}_5\text{H}_4$ : 6.75/6.53/5.82/5.67 <sup>d</sup>	3.84	<sup>t</sup> Bu: 1.30
$[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CH}^t\text{Bu}(\text{C}_5\text{H}_4)]\text{TiCl}_2$ ( <b>8</b> )	$\text{C}_5\text{H}_4$ : 7.04/6.85/5.74/5.49 <sup>d</sup>	3.83	<sup>t</sup> Bu: 1.33
$[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CHMe}(\text{C}_5\text{H}_4)]\text{ZrCl}_2$ ( <b>9</b> )	$\text{C}_5\text{H}_4$ : 6.64/6.61/5.77/5.70 <sup>d</sup>	4.33(q)	Me: 1.76(d)
		[7.2]	[7.2]
$[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CHMe}(\text{C}_5\text{H}_4)]\text{TiCl}_2$ ( <b>10</b> )	$\text{C}_5\text{H}_4$ : 6.96/6.94/5.63/5.56 <sup>d</sup>	4.40(q)	Me: 1.79(d)
		[7.1]	[7.1]

<sup>a</sup> In  $\text{CDCl}_3$ , bei 20 °C,  $\delta$ (ppm), rel. TMS (0 ppm). <sup>b</sup> Alle Werte  $\hat{=}$  m, 1H. <sup>c</sup> Diastereomerenmischung (A : B) im Verhältnis  $\approx$  80 : 20. <sup>d</sup> Alle Werte  $\hat{=}$  m, 2H. d = Dublett, q = Quartett, m = Multipllett.

Signale kaum mehr aufgelöst werden. Das Asymmetriezentrum in der Kohlenstoffbrücke wirkt sich auch auf den Fluorenylliganden von **5** aus, in dem alle acht Protonen der beiden Sechsringe verschieden sind. Im Diastereomerenmischung von **6** (A : B  $\approx$  80 : 20) sind die Protonen des Sechsrings ebenfalls nur als Multipllett zu erkennen. Die zwei Protonen des Indenylfünfrings zeigen jedoch das für ein typisches AB-Spinsystem charakteristische Dublettmuster in beiden Diastereomeren.

Während die beiden Komplexe des Typs  $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CH}^t\text{Bu}(\text{C}_5\text{H}_4)]\text{MCl}_2$  (M = Ti (**8**), Zr (**7**)) ähnliche Werte für das Proton in der Brücke bzw. den <sup>t</sup>Bu-Substituenten aufweisen, wird in den Zirconverbindungen **5–7** mit zunehmender Ringgröße eine deutliche Verschiebung dieser Signale nach tieferem Feld beobachtet. Vergleichbare Werte für dieses Proton bzw. die Methylgruppe liegen auch in **9** und **10** vor.

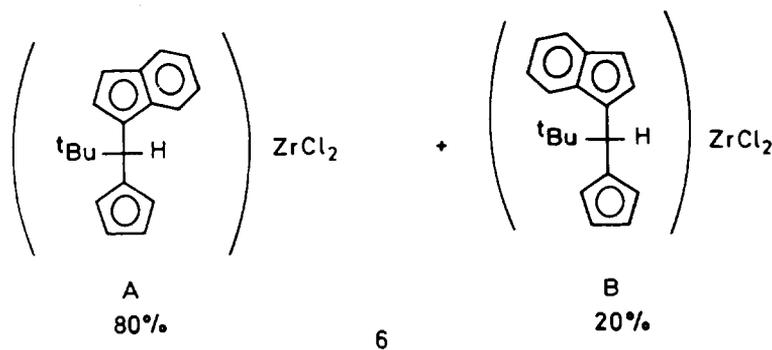


Tabelle 2

 $^{13}\text{C}$ -NMR  $^a$ - und MS-Daten ausgewählter Metallocenkomplexe

Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$ bzw. $\delta(\text{C}_9\text{H}_6)$ bzw. $\delta(\text{C}_{13}\text{H}_8)$	$\delta(\text{CHR})$	$\delta(^1\text{Bu})$ bzw. $\delta(\text{Me})$	MS ( <i>m/e</i> )
$[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CH}^1\text{Bu}(\text{C}_{13}\text{H}_8)]\text{ZrCl}_2$ ( <b>5</b> )	129.5/128.7/126.0/125.7/ 125.2/125.1/124.7/ 123.9/123.2/122.4/ 122.0/120.3/119.8/ 115.8/108.9/108.0/ 102.8 <sup>b</sup>	51.1	<sup>1</sup> Bu: 34.8/ 30.1	n.b.
$[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CH}^1\text{Bu}(\text{C}_9\text{H}_6)]\text{ZrCl}_2$ ( <b>6</b> )	A: 127.1/126.9/125.6/125.0/ 120.4/116.9/114.3/ 112.3/110.6/106.0 <sup>c</sup>	49.9	<sup>1</sup> Bu: 34.5/ 29.1	410
$[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CH}^1\text{Bu}(\text{C}_5\text{H}_4)]\text{TiCl}_2$ ( <b>8</b> )	CH: 134.3/127.7/117.3/ 110.6 C: 109.9	53.3	<sup>1</sup> Bu: 33.8/ 29.0	317
$[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CHMe}(\text{C}_5\text{H}_4)]\text{ZrCl}_2$ ( <b>9</b> )	CH: 122.6/122.3/109.0/ 105.7 C: 117.8	34.7	Me: 15.6	n.b.
$[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CHMe}(\text{C}_5\text{H}_4)]\text{TiCl}_2$ ( <b>10</b> )	CH: 131.2/131.0/113.3/ 110.1 C: 111.0	34.0	Me: 15.1	275

<sup>a</sup> In  $\text{CDCl}_3$ , bei  $20^\circ\text{C}$ ,  $\delta(\text{ppm})$ , rel.  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$  77.0 ppm). <sup>b</sup>  $\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$  bzw.  $\delta(\text{C}_{13}\text{H}_8)$  sind nicht zu unterscheiden; lediglich 17 Signale sind zu beobachten. <sup>c</sup>  $\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$  bzw.  $\delta(\text{C}_9\text{H}_6)$  sind nicht zu unterscheiden; Lage der vier quartären C-Atome nicht eindeutig:  $\delta = 123.7/118.6/110.5/104.5$  ppm. n.b. = nicht bestimmt.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (vgl. Tabelle 2) bestätigen die  $^1\text{H}$ -NMR-Befunde: Obwohl im Komplex **5** von den erwarteten 18 nur 17 Signale für die aromatischen C-Atome lokalisiert werden konnten, zeigt dies die Verschiedenheit aller Kohlenstoffatome. Im Komplex **6** können nur die 10 wasserstofftragenden C-Atome des Diastereomeren A aufgeführt werden; die Lage der Signale der quartären Kohlenstoffatome können wegen der Signale von B nicht eindeutig bestimmt werden. Auch sind in den beiden Komplexen **5** und **6** die einzelnen Signale für den  $\text{C}_5\text{H}_4$ - und  $\text{C}_9\text{H}_6$ - bzw.  $\text{C}_{13}\text{H}_8$ -Liganden nicht zu unterscheiden. Die Komplexe **8–10** weisen, wie aufgrund der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zu erwarten, jeweils fünf verschiedene Signale für die  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Gruppe auf. Die Lage des Brücken-C-Atoms ist abhängig vom jeweiligen Alkylsubstituenten (<sup>1</sup>Bu:  $\delta \approx 51$  ppm in **5**, **6** und **8**; Me:  $\delta \approx 34$  ppm in **9** und **10**).

**Dank.** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die auch einen Aufenthalt für Georg S. Herrmann an der University of Massachusetts ermöglichte, und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur und Bemerkungen

- (a) H. Sinn und W. Kaminsky, Adv. Organomet. Chem., 18 (1980) 99; (b) W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn und R. Woldt, Makromol. Chem., Rapid Commun., 4 (1983) 417.
- J.A. Ewen, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 6355.

- 3 (a) W. Kaminsky, K. Külper, H.H. Brintzinger und F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 507; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 507; (b) W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem.*, 145/146 (1986) 149.
- 4 J.A. Ewen, L. Haspelslagh, J.L. Atwood und H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6544.
- 5 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spaleck und A. Winter, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1536; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1511.
- 6 W. Röhl, H.H. Brintzinger, B. Rieger und R. Zolk, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 339; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 279.
- 7 J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi und J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6255.
- 8 D.T. Mallin, M.D. Rausch, Y.-G. Lin, S. Dong und J.C.W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 2030.
- 9 K.J. Stone und R.D. Little, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 1849.
- 10 Die Reaktion von Organometallverbindungen mit Fulvenen wurde erstmals beschrieben von K. Ziegler und W. Schäfer, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 511 (1934) 101.
- 11 Elementaranalyse: Gef.: C, 91.63; H, 8.08. Ber.: C, 91.95; H, 8.05%.
- 12 M. Neuenschwander und R. Iseli, *Helv. Chim. Acta*, 60 (1977) 1061 und darin zitierte Literatur.
- 13 H. Schaltegger, M. Neuenschwander und D. Meuche, *Helv. Chim. Acta*, 48 (1965) 955.
- 14 L.E. Manzer, *Inorg. Synth.*, 21 (1982) 135.
- 15 Allgemeine Vorschrift: Eine Tetrahydrofuranlösung der Dianionen von 1–4, die durch die Reaktion mit zwei Äquivalenten n-Butyllithium erhalten wurden, wird jeweils auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Dann wird die stöchiometrische Menge  $\text{TiCl}_4(\text{thf})_2$  bzw.  $\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2$  in Tetrahydrofuran zugetropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung noch wenige Stunden am Rückfluß erhitzt. Abziehen des Lösungsmittels, Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Filtration sowie Abziehen des Methylchlorids liefert die Metallocene als Rohprodukte. Bei der anschließenden Umkristallisation mit einem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan-Gemisch fallen die Produkte in der Kälte in reiner Form aus. Die von den Komplexen 6, 8 und 10 angefertigten Molmassenbestimmungen bestätigen neben der für 9 durchgeführten Elementaranalyse (Gef.: C, 45.51; H, 3.88. Ber.: C, 45.27; H, 3.80%) die jeweilige Molekülzusammensetzung.
- 16 T.J. Katz und N. Acton, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 2497.