

JOM 23361

Synthese und Eigenschaften eines Zirconacyclobutan-Derivates

Uwe Böhme und Karl-Heinz Thiele

Technische Hochschule Merseburg, Institut für Anorganische Chemie, Geusaer Straße, O-42000 Merseburg (Deutschland)

(Eingegangen den 19. Oktober 1992)

Abstract

The zirconacyclobutane derivative $(\text{triox})_2\text{ZrC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$ (triox = $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{CO}$) with exocyclic methylene group is formed unexpectedly from $(\text{triox})_2\text{ZrCl}_2$ and vinylolithium. The compound was characterized by ^1H and ^{13}C NMR spectra. The reaction mechanism is discussed. The ^{91}Zr NMR spectrum of $(\text{triox})_2\text{ZrCl}_2$ is reported.

Zusammenfassung

Bei der Einwirkung von Vinylolithium auf $(\text{triox})_2\text{ZrCl}_2$ (triox = $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{CO}$) entsteht unerwartet das Zirconacyclobutan-Derivat $(\text{triox})_2\text{ZrC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$ mit exocyclischer Methylidengruppe. Die Verbindung wurde durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert. Das ^{91}Zr -NMR-Spektrum von $(\text{triox})_2\text{ZrCl}_2$ wird mitgeteilt.

1. Einleitung

Verbindungen mit Titanacyclobutan-Ringsystemen wurden mehrfach beschrieben und gut untersucht. Vertreter dieser Stoffklasse entstehen bei Umsetzungen von Titanocendihalogeniden mit Di-Grignardverbindungen [1] sowie bei Reaktionen von Tebbe-Reagenz mit Olefinen oder Allenen [2]. Aus permethylierten Titanocendichlorid und Vinylolithium wurde weiterhin vor wenigen Jahren ein Titanacyclobutan-Derivat mit exocyclischer Methylidengruppe erhalten und eingehend untersucht [3]. Bei der entsprechenden Reaktion von permethyliertem Zirconocendichlorid mit Vinylolithium wurde dagegen thermisch labiles Zirconocendivinyll gebildet, das sich unter Umwandlung in das Zirconacyclopent-2-en-Derivat $\text{Cp}_2^*\text{ZrCH}=\text{CHCH}_2\text{-CH}_2$ stabilisiert [3]. Ein ähnliches Reaktionsverhalten weisen auch andere ringsubstituierte Zirconocendichloride $\text{Cp}_2'\text{ZrCl}_2$ bei Reaktionen mit Vinylolithium auf [4]. In diesem Zusammenhang wurde auch die Vinylierung von Bis(triox)zirconiumdichlorid untersucht, wobei ein unerwartetes Reaktionsverhalten beobachtet wurde. Die entsprechenden Versuche wurden aufgrund der sterischen Äquivalenz des Tritox-An-

ions $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{CO}^-$ und des C_5H_5^- -Anions [5] ausgeführt, wobei allerdings in Tritoxverbindungen eine stärkere Elektrophilie des betreffenden Metallzentrums zu verzeichnen ist [6].

2. Ergebnisse und Diskussion

Läßt man Vinylolithium auf eine gekühlte Lösung von Bis(triox)zirconiumdichlorid in Tetrahydrofuran einwirken, so beobachtet man oberhalb einer Temperatur von -20°C die Bildung einer gelben Substanz, die sich als mikrokristalliner Feststoff der Zusammensetzung $(\text{triox})_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)$ (**1**) isolieren ließ.

1 ist in Kohlenwasserstoffen und Ethern gut löslich und zerfällt oberhalb einer Temperatur von 140°C unter Abspaltung von Butenen (70%), Acetylen (22%) sowie geringen Mengen an Methan (6%) und Ethan (2%).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** (Fig. 1) zeigt die drei für den Tritox-Liganden typischen Signale bei 33.5 (e), 45.8 (f) und 112 ppm (g). Weitere Signale treten auf bei 25.4 (b), 67.9 (c), 112 (a) und 189.5 ppm (d). Damit kann das Vorliegen der erwarteten Divinylverbindung oder deren Umlagerung in einen Butadienkomplex, der bei der Reaktion von unsubstituiertem Zirconocendichlorid mit Vinylolithium entsteht [7], ausgeschlossen werden. Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten mit denjenigen des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)(2-meth-

Correspondence to: Prof. Dr. K.-H. Thiele.

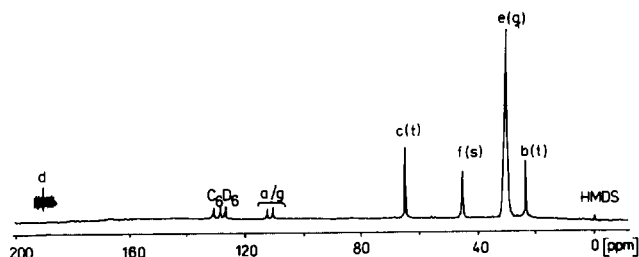


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum von $(\text{triox})_2\text{ZrC}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$ (**1**) (C_6D_6 , 298 K, 20 MHz).

yliden)titanacyclobutans (**2**) [3] (Tab. 1) zeigt an, daß es sich bei **1** um eine Verbindung mit einer analogen Zirconacyclobutanstruktur handelt. Eine gewisse Unsicherheit besteht lediglich hinsichtlich der Zuordnung der Signale der exocyclischen Methylidengruppe (a) und der quarternären C-Atome (g) der Tritox-Liganden, die dicht nebeneinander auftreten und sich wegen einer zu geringen Intensität im C–H-gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum nicht mehr eindeutig nachweisen lassen.

Das C–H-gekoppelte Spektrum von **1** weist entsprechend der Konstitution des C_4 -Liganden für die

Signale der CH_2 -Gruppen (b) und (c) Triplets mit Kopplungskonstanten auf, deren Werte typisch für gespannte Vierringe und mit dem Wert der Kopplungskonstanten im Cyclobutan von $^1J(\text{C},\text{H}) = 133.6$ Hz [8] vergleichbar sind. Die Verschiebung des Signals von b nach hohem Feld ist im Fall von **1** nicht so extrem wie bei der zum Vergleich herangezogenen Titaniumverbindung **2**.

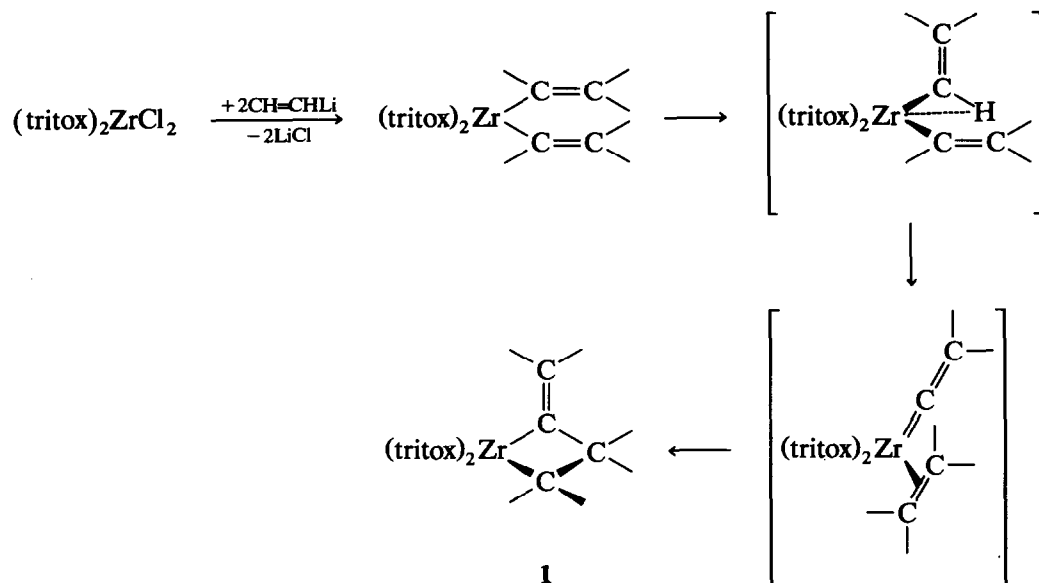
Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** (Tab. 2) zeigt für die Protonen des Tritox-Liganden vier Signale. Die Nichtäquivalenz dieser Protonen dürfte auf eine gehinderte Rotation der Methylgruppen an den sperrigen Tritox-Gruppen zurückzuführen sein. Daneben findet man zwei Singulets gleicher Intensität bei 6.30 und 6.38 ppm für die beiden nicht äquivalenten Protonen b und c der exocyclischen Methylengruppe und mit geringerer Intensität die Signale der Methylengruppen d und e. Die Lage der Protonensignale der Zirconacyclobutan-Einheit ist somit in guter Übereinstimmung mit den Signalen des Titanacyclobutans **2**, dessen Molekülstruktur kürzlich durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse gesichert werden konnte [9]. Die aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum abgeleitete Molekülstruktur

TABELLE 1. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der Metallacyclobutan-Verbindungen **1** und **2** in ppm ($^1J(\text{C}, \text{H})$ (Hz))

Signalzuordnung	1	2
a	25.4 (t, 133.5)	107.9 (t, 152)
b	67.9 (t, 145)	4.4 (t, 138)
c	189.5 (s)	64.6 (t, 132)
d	33.5 (q, 125)	232.3 (s)
e	45.8 (s)	115.1 (s)
f	112.6	11.8 (q, 126)
g	–	–

TABELLE 2. ^1H -NMR-chemische Verschiebungen der Metallacyclobutan-Verbindungen **1** und **2** in ppm (C_6D_6 , 298 K)

Signalzuordnung	1	2
a	1.39, 1.32, 1.29, 1.22	1.66 (s)
b, c	6.38 (s), 6.30 (s)	5.94 (s), 5.01 (s)
d	0.19 (m)	0.20 (m)
e	2.36 (m)	2.40 (m)



Schema 1.

von 1 wird damit durch das ^1H -NMR-Spektrum bestätigt.

Man kann in Analogie zur Bildung von $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ und $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ davon ausgehen, daß auch bei der Reaktion von $(\text{tritox})_2\text{ZrCl}_2$ mit Vinylolithium zunächst die Divinylverbindung $(\text{tritox})_2\text{Zr}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ entsteht. Diese geht jedoch selbst bei einer Temperatur von -78°C sofort Folgereaktionen ein und war deshalb nicht nachweisbar. Offensichtlich erfolgt gemäß Schema 1 eine α -H-Eliminierung aus einer Vinylgruppe und Übertragung des H-Atoms auf die andere Vinylgruppe unter Bildung eines Zirconiumvinyliden-Ethylen-Komplexes, der seinerseits in einer Cycloadditionsreaktion zum 1,1-Bis(tritox)zircona-2-methyliden-cyclobutan reagiert.

Mit der Bildung von 1 wurde gezeigt, daß die bisher nur bei der Reaktion von $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{TiCl}_2$ mit Vinylolithium beobachtete Bildung eines Metallacyclobutan-Derivates mit exocyclischer Methylidengruppe nunmehr auch bei einem Zirconiumsystem bei Verwendung des Bis(tritox)zirconiumdichlorids als Ausgangsstoff realisiert werden konnte. Die Ursache für das von allen bisher untersuchten Zirconocenchloriden abweichende Reaktionsverhalten von $(\text{tritox})_2\text{ZrCl}_2$ ist offensichtlich in den Eigenschaften der Tritox-Liganden zu suchen. Bei einer ähnlichen Raumerfüllung sind sie als Alkoxidreste wesentlich elektrophiler als Cyclopentadienylgruppen. Die ungewöhnlich starke Verschiebung des ^{91}Zr -NMR-Signals von $(\text{tritox})_2\text{ZrCl}_2$ nach tiefem Feld von $\delta = 145.0$ ppm bestätigt diese Annahme. Die Reaktion von $(\text{tritox})_2\text{ZrCl}_2$ mit Vinylolithium zeigt damit, daß die $(\text{tritox})_2\text{Zr}$ - und die

$(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ti}$ -Einheit vergleichbare Eigenschaften aufweisen.

3. Experimenteller Teil

Sämtliche beschriebenen Operationen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter gereinigtem Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden auf bekannte Weise vorgetrocknet und anschließend mit Benzophenon-natrium bzw. Diethylaluminiumbutoxid von Luft- und Feuchtigkeitsspuren befreit.

Die Darstellung von Bis(tritox)zirconiumdichlorid erfolgte gemäß Literaturangaben [5]; ^{91}Zr -NMR (C_6D_6): 145.0 ppm.

Die Aufnahme der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte an einem Gerät der Firma Tesla BS 587A 80 MHz mit HMDS als Bezugssubstanz. Das ^{91}Zr -NMR-Spektrum wurde an einem Spektrometer der Firma Bruker vom Typ WH 300 mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrBr}_2$ in $\text{THF-}d_8$ ($\delta = 0$ ppm) als externem Standard aufgenommen. Für die in $\text{Benzol-}d_6$ gemessene Probe ergab sich damit ein Lösungsmittel-Korrekturfaktor ($\delta_{\text{kor.}} = \delta_{\text{Benzol}} - 5.4$ ppm). Die gaschromatographischen Analysen wurden mit einem Gerät der Firma Chromaton vom Typ GCHF 18,3-4 durchgeführt.

3.1. Darstellung von $(\text{tritox})_2\text{ZrC}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$

Zu einer Lösung von 3 g (5.35 mmol) $(\text{tritox})_2\text{ZrCl}_2$ in 70 ml Tetrahydrofuran als Lösungsmittel tropft man unter Rühren bei einer Temperatur von -78°C 0.364 g (10.7 mmol) Vinylolithium, gelöst in 25 ml Diethylether. Beim anschließenden Erwärmen auf Raumtemperatur

setzt die Reaktion ein, erkennbar an einer zunehmenden Gelbfärbung des Kolbeninhaltes. Nach beendeter Reaktion engt man das Reaktionsgemisch im Vakuum bis zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit 50 ml n-Pentan auf, filtriert das zurückbleibende Lithiumchlorid ab und engt das Filtrat bis auf ein Volumen von etwa 10 ml ein. Beim Abkühlen der erhaltenen Lösung auf eine Temperatur von -78°C scheidet sich die gesuchte Verbindung in Form gelber Kristalle aus. Ausbeute 2.5 g (85%). (Gef.: C, 68.22; H, 12.89. $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2\text{Zr}$ ber.: C, 66.23; H, 11.12%.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.*, **99** (1987) 1020.
- 2 S. Buchwald und R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 5490.
- 3 R. Beckhaus, K.-H. Thiele und D. Ströhl, *J. Organomet. Chem.*, **369** (1989) 43.
- 4 U. Böhme und K.-H. Thiele, unveröffentlichte Ergebnisse
- 5 T. V. Lubben, P. T. Wolczanski und G. D. Van Duyne, *Organometallics*, **3** (1984) 977.
- 6 C. Baudin, D. Baudry, M. Ephritikine, M. Lance, A. Navaza, M. Nierlich und J. Vigner, *J. Organomet. Chem.*, **415** (1991) 59.
- 7 R. Beckhaus und K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, **268** (1984) C7.
- 8 H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *^{13}C -NMR-Spektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
- 9 R. Beckhaus, S. Flatau, S. Trojanov und P. Hofmann, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 291.