

RADIKALISCHE REAKTIONSWEGE BEI THERMISCH INDUZIERTEN UMSETZUNGEN VON ZIRCONOCENKOMPLEXEN

G. ERKER* und F. ROSENFELDT

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum, Postfach 102148, D-4630 Bochum, Bundesrepublik Deutschland

(Received in Germany 15 July 1981)

Zusammenfassung—Die Bildung der Produkte 2, 3 und 4 (a-l) sowohl bei der Reaktion von η^2 -Benzophenonzirconocen 1 mit Alkylhalogeniden als auch der unter anchimerer Beteiligung des Metalls verlaufenden Thermolyse des α -(Cp₂ZrCl)-substituierten Benzhydrylmethylethers 9 kann durch einen mehrstufigen Reaktionsweg über radikalische Zwischenstufen verstanden werden. Als ein Intermediärprodukt wird ein Übergangsmetall-Benzophenonketyl 12 nahegelegt, dessen Reaktionsverhalten sich von dem entsprechender Hauptgruppenmetall-Ketyle unterscheidet.

Abstract—The formation of products 2, 3 and 4 (a-l) from both the reaction of η^2 -benzophenone zirconocene 1 with alkyl halides and the thermolysis of the α -(Cp₂ZrCl)-substituted benzhydrylmethylether 9, the latter proceeding with anchimeric assistance of the metal, can be understood assuming a stepwise reaction path through radical intermediates. The proposed intermediate transition-metal benzophenone ketyl 12 exhibits a reaction pattern differing from analogous main-group-metal ketyles.

Die Beteiligung radikalischer Reaktionswege ist heute für zahlreiche "anionische" Reaktionen organometallischer Verbindungen von Hauptgruppenmetallen anzunehmen.¹ Ein ähnliches Reaktionsverhalten darf auch für Komplexe hinreichend elektropositiver Übergangsmetalle vermutet werden. Wir haben bei Umsetzungen der Zirconiumkomplexe 1 und 9 (siehe unten) einen Reaktionsverlauf beobachtet, der eine deutliche Verwandtschaft zu solchen radikalisch verlaufenden Reaktionen, wie z.B. der Wittig-Umlagerung α -metallierter Benzhydrylalkylether² oder der Addition von Grignard-Reagenzien an Arylketone,^{3,4} zeigt.⁵

η^2 -Benzophenonzirconocen 1, eines der vergleichsweise seltenen Beispiele eines Übergangsmetallkomplexes mit einer "side-on" koordinierten organischen Carbonylverbindung als Ligand,⁶ wird bei der Thermolyse des η^2 -Benzoyl(phenyl)zirconocens (70°, 1 h) gebildet und kann in Form eines Dimeren isoliert werden. 1 zeigt ein ambivalentes Reaktionsverhalten. Der Einbau von Alkenen und Alkinen zu metallacyclischen Fünfringverbindungen lässt eine Ähnlichkeit zur Chemie von Olefin-Metall- π -Komplexen erkennen. Dagegen erinnert die Umsetzung mit protonenliefernden Reagenzien an Eigenschaften eines σ -Komplexes-hier eines Metallaoxirans.⁷ Der vermutete Metallalkyl-Charakter des η^2 -Benzophenonzirconocens wird durch den Verlauf der Reaktionen von 1 mit Alkylhalogeniden bestätigt.

ERGEBNISSE

Gegenüber der Adduktbildung mit olefinischen Kohlenwasserstoffen erweist sich die Reaktion von 1 mit Alkylhalogeniden als begünstigt. So kann bei der Umsetzung von 1 im Temperaturbereich von 20–70° mit Gemischen aus Hexin-1 und Methyljodid bzw. *t*-Butylbromid (äquimolar, 10% Überschuss) die Bildung des metallacyclischen Reaktionsproduktes nicht mehr nachgewiesen werden. Die Geschwindigkeit der beobachteten

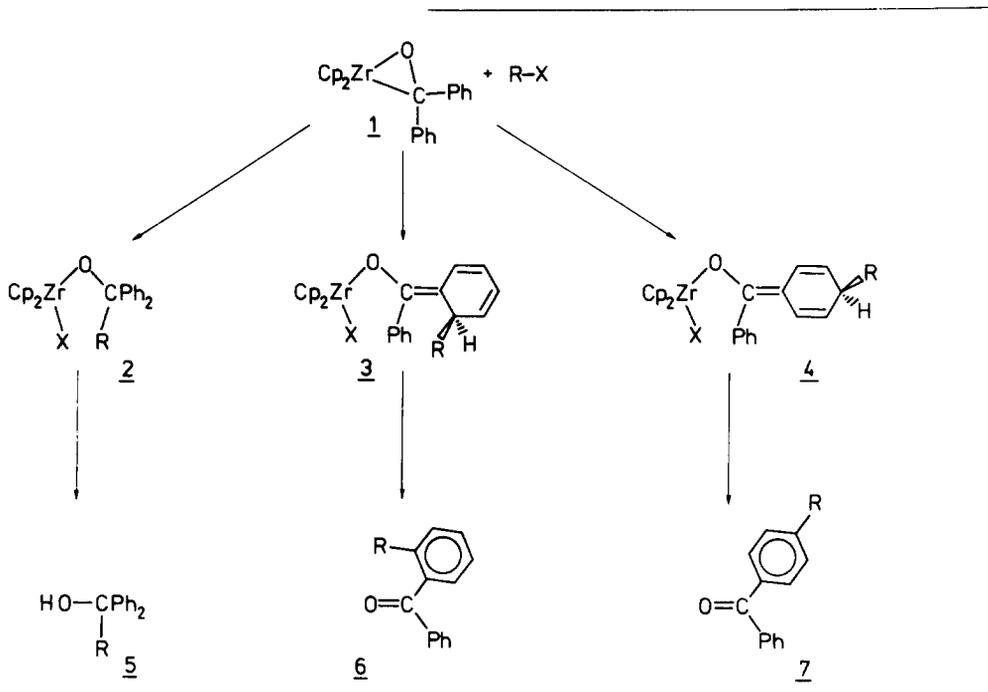
Abreaktion von 1 erweist sich als abhängig von der Natur des Alkylhalogenids. Im Gegensatz zur Reaktion von 1 mit Olefinen, die durch eine erhöhte Alkylsubstitution des organischen Substrats erheblich verlangsamt wird, bewirkt der Einsatz tert. Alkylhalogenide gegenüber sek. und prim. eine deutliche Reaktionsbeschleunigung. Für die Reaktion des η^2 -Benzophenonzirconocens mit Alkylbromiden erhielten wir aus Konkurrenzexperimenten relative Reaktionsgeschwindigkeiten von 1:4:18 entsprechend einer abgestuften Reaktivität der verwendeten Substrate Ethyl- < iso-Propyl- < *t*-Butylbromid.

Wir beobachten bei der Umsetzung von 1 mit Alkylhalogeniden im allgemeinen die konkurrierende Bildung von drei organometallischen Produkten. Diese profitieren sämtlich von der Ausbildung der energetisch günstigen Zirconium-Halogen-Bindung.⁸ Die Bildung einer Mischung strukturell verschiedener Zirconiumkomplexe erklärt sich aus der Möglichkeit der Verknüpfung des Alkylrestes des verwendeten Halogenkohlenwasserstoffs mit unterschiedlichen Positionen des Kohlenstoffgerüsts des Ketonliganden. Die Ausbildung der neuen C–C-Bindung zum "Carbonylkohlenstoff" führt zu 2; die Einbeziehung des aromatischen π -Systems läßt konjugierte Additionsreaktionen zu den Zirconium-Enolat-Komplexen 3 und 4 zu.

In vielen Fällen kann 2 isoliert werden. Die Charakterisierung der meist nur in vergleichsweise geringen Mengen gebildeten Verbindungen 3 und 4 (siehe unten) und damit die Bestimmung der relativen Anteile der gebildeten Komplexe ist schwieriger. An einer Reihe von Beispielen ist jedoch gezeigt worden, dass unter hinreichend milden Bedingungen aus 3 und 4 analogen Enolatkomplexen die entsprechend substituierten Diarylketone in praktisch quantitativer Ausbeute entstehen.^{4,9} Wir erhielten so aus der durch Umsetzung von 1 mit Alkylhalogeniden resultierenden Mischung der organometallischen Verbindungen 2, 3 und 4 ein leicht zu

analysierendes Gemisch der organischen Produkte Alkyldiphenylcarbinol **5** und 2- bzw. 4-Alkylbenzophenon (**6**, **7**) praktisch identischer Zusammensetzung.

mit *t*-Butylbromid schliesslich resultieren vergleichbare Mengen an **2g** und **4g** neben einer geringen Ausbeute des sterisch weniger günstigen Zirconiumolates **3g**.



Das so ermittelte Verhältnis der Produkte der Reaktion von **1** mit einem Alkylhalogenid erweist sich als weitgehend unabhängig von den Reaktionsbedingungen, es variiert jedoch in charakteristischer Weise in Abhängigkeit von der Struktur des Alkylrestes des verwendeten Halogenkohlenwasserstoffes. Die Reaktion des η^2 -Benzophenonzirconocens mit Methylidid (a) und prim. Alkylhalogeniden (b, c) führt zu Produktgemischen mit einem hohen Anteil an **2a-c** und entsprechend niedrigen Ausbeuten der Zirconiumolate **3a-c** und **4a-c** (Tabelle 1). Ein vergleichbares Verhältnis der entsprechenden Verbindungen wird bei der Umsetzung von **1** mit Allylbromid erhalten. Eine Veränderung des Produktverhältnisses zugunsten der Komplexe **3** und **4** wird durch einen zunehmenden Substitutionsgrad des reaktiven Zentrums des organischen Reagenzes hervorgerufen. Dies zeigt sich bereits deutlich bei Verwendung sek. Alkylhalogenide (Tabelle 1); aus der Reaktion von **1**

Die Umsetzungen von **1** mit den in Tabelle 1 aufgeführten Alkylhalogeniden verlaufen sämtlich sehr sauber und einheitlich. Bei allen diesen Reaktionen konnten wir keine Anhaltspunkte für die Bildung nennenswerter Mengen anderer Verbindungen neben den Produkten **2**, **3** und **4** (**a-g**) erhalten. Insbesondere ergaben sich aus den beobachteten Reaktionsprodukten für diese Beispiele keine Hinweise für das Auftreten möglicher Umlagerungen der Alkylgruppierungen im Verlaufe der Reaktion.[†]

Bei Reaktionen von **1** mit einigen besonderen ungesättigten Halogenkohlenwasserstoffen werden jedoch Umlagerungen der Alkylgruppierungen beobachtet. So erhielten wir bei der Umsetzung von Propargylbromid mit η^2 -Benzophenonzirconocens neben den erwarteten "normalen" Reaktionsprodukten **2h**, **3h** und **4h** mit dem Propargylsubstituenten etwa vergleichbare Mengen der isomeren Allenylverbindungen **2h'**, **3h'** und **4h'**. Wie schon beim Einsatz einfacher prim. Alkylhalogenide beobachtet (Tabelle 1), ist aus beiden Produkttraden die bevorzugte Bildung von **2** (bzw. **2'**) durch Verknüpfung der Alkylgruppe mit dem "Carbonylkohlenstoff" des Liganden zu erkennen (Tabelle 2).

[†]Eine mögliche Allylumkehr kann bei der Reaktion von unmarkiertem Allylbromid mit **1** allerdings nicht erkannt werden.

Tabelle 1. Produktverteilung nach der Umsetzung von η^2 -Benzophenonzirconocens **1** mit Alkylhalogeniden^(a)

Pro- dukte	a	b	c	d	e	f	g
(b)	Methyl	Ethyl	Tetrahydro- furfuryl	Allyl	2-Propyl	2-Octyl	<i>t</i> -Butyl
2	86	88	80	89	67	68	49
3	9	8	10	4	11	13	4
4	5	4	10	7	22	19	47

(a) Methylidid; Alkylbromide . . . (b) Prozentuale Zusammensetzung, bestimmt durch GC-Analyse der Hydrolyseprodukte.^{4,9}

Die Umsetzung von η^2 -Benzophenonzirconocen mit 6-Bromolefinen zeigt, dass im Verlauf der Produktbildung die Umlagerung der Hex-1-en-6-yl- zur (Cyclopentyl)methyl-Gruppierung mit der Bindung dieser Substituenten an das Gerüst des Ketonliganden konkurriert. Die Produkte **2i**, **3i** und **4i** mit dem unversehrten Hex-1-en-6-yl-Substituenten entstehen nur noch zu etwa einem Fünftel der erwarteten Ausbeute bei der Reaktion von **1** mit 6-Bromhexen-1. Drei isomere (Cyclopentyl)methyl-substituierte Komplexe **2i'**, **3i'** und **4i'** machen den Hauptanteil des erhaltenen Produktgemisches aus. Für beide Produktserien wird die bevorzugte Verknüpfung der isomeren prim. Alkylsubstituenten mit dem "Carbonylkohlenstoff" des Liganden beobachtet. Beim Einsatz von 6-Brom-6-methylhepten-1 resultiert eine noch ausgeprägtere Bevorzugung von Produkten mit dem umgelagerten prim. Alkylsubstituenten, hier den (2,2-Dimethylcyclopentyl)methyl-substituierten Komplexen **2k'**, **3k'** und **4k'**. Es wird wieder ein Verhältnis dieser Produkte vergleichbar dem beim Einsatz primärer Alkylgruppen gefunden, ausgezeichnet durch die bevorzugte Bildung von **2k'**. Neben diesen Verbindungen werden Zirconocenkomplexe, die den 6-Methylhept-1-en-6-yl-Rest tragen, nur noch in geringer Menge gebildet. Die niedrige Ausbeute lässt nur eine Abschätzung des Produktverhältnisses zu. Danach ist bei der C-C-Verknüpfung des tert. Zentrums keine besondere Bevorzugung der Bildung des Produktes **2k** über **3k** und **4k** zu erkennen (Tabelle 2).

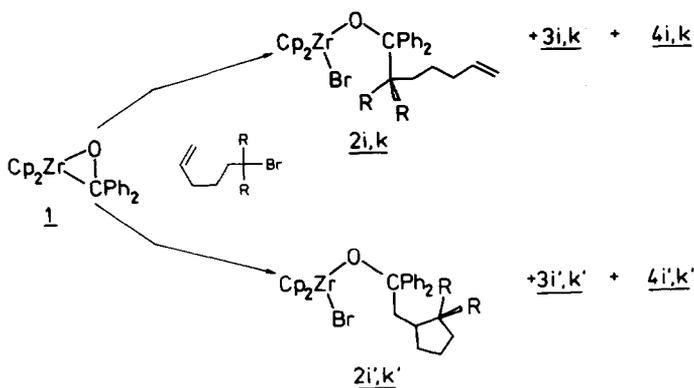
Tabelle 2. Produktverteilung der Reaktion von η^2 -Benzophenonzirconocen **1** mit ungesättigten Halogenkohlenwasserstoffen R-Br

R	Produkte (%) (a)					
	'normale'			umgelagerte		
	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>2'</u>	<u>3'</u>	<u>4'</u>
Propargyl ^(b) (h)	43	3		51 ^(d)	3	
Hex-1-en-6-yl ^(c) (i)	19	1	2	74 ^(e)	1	2
6-Methylhept-1-en-6-yl ^(c) (k)	5	3	3	75 ^(f)	5	9

(a) bestimmt anhand der Hydrolyseprodukte. -
 (b) ¹H-NMR-spektroskopisch (2h/2h') bzw. GC-Analyse (3h/3h'; 4h/4h' nicht aufgetrennt). -
 (c) GC-Analyse. - (d) Allenyl-. - (e) (Cyclopentyl)methyl-. - (f) (2,2-Dimethylcyclopentyl)methyl-.

Reaktion von **8** mit Halogenkohlenwasserstoffen und der Wittig-Umlagerung ist an verschiedenen Beispielen gezeigt worden.^{2,9} Dies legt nahe, geeignete substituierte α -Zirconocenylother zu synthetisieren und ihr Verhalten bei der Thermolyse mit dem Ergebnis der Umsetzung von **1** mit dem entsprechenden Alkylhalogenid zu vergleichen.

Es gelang uns, den α -(Cp₂ZrCl)-substituierten Benzhydrylmethyl-ether **9** durch Umsetzung von Zircono-



Die Suche nach unabhängigen Zugängen zu einem System konkurrierender Wege der Produktbildung hat oft zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen entscheidend beigetragen. Im Idealfall kann beispielsweise ein gemeinsames produktbildendes Intermediat durch eine alternative Generierungsmethode erkannt und in seinen Eigenschaften beschrieben werden.¹⁰ Einen möglichen Weg zur Realisierung eines solchen neuen Zugangs zu dem betrachteten System weist die formale Ähnlichkeit des Reaktionsverhaltens von η^2 -Benzophenonzirconocen **1** und Lithiumbenzophenonketyl (**8**) gegenüber Alkylhalogeniden.⁹ Die Verwandtschaft der

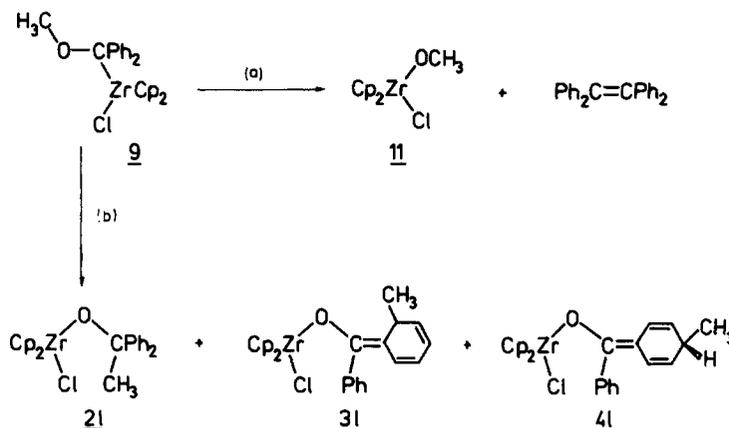
cendichlorid mit α -lithiertem Benzhydrylmethyl-ether **10**⁹ herzustellen. Die Reaktion wurde unterhalb -20° durchgeführt, um die Wittig-Umlagerung des Eduktes zu vermeiden. **9** wurde in Form eines gelben kristallinen Festkörpers nach Umkristallisieren aus Chloroform in 30% iger Ausbeute isoliert.[†]

Schon bei Raumtemperatur wird die langsame ($\tau_{1/2} = 48$ h) thermisch induzierte Bildung von Cp₂Zr(OCH₃)Cl (**11**) und Tetraphenylethylen aus **9** beobachtet. Bei Temperaturerhöhung konkurriert mit diesem Prozess der α -Eliminierung (a) die zunehmende Bildung eines Gemisches der organometallischen Produkte **2i**, **3i** und **4i** im weitgehend temperaturunabhängigen Verhältnis von 87:8:5 (b). Die Geschwindigkeit der thermisch induzierten Abreaktion von **9** wird nur geringfügig von der Lösungsmittelpolarität beeinflusst. Bei 100° resultiert eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 2 bei Wechsel von Toluol zum polareren Medium 1,2-Dichlorethan. Mit zunehmender Solvenspolarität wird eine leichte Zunahme des Anteils des Reaktion-

[†]Die Wittig-Umlagerung von **10** verläuft im Vergleich zu anderen α -Lithiobenzhydrylalkylethern so langsam,¹¹ dass die Reaktion mit Cp₂ZrCl₂ zu **9** mit der Umlagerung konkurrieren kann. Die gegenüber **10** wesentlich rascher verlaufende Wittig-Umlagerung α -lithierter Benzhydrylisopropyl- und -*t*-butylether verhinderte die Synthese der analogen Zirconocenkomplexe.

sweges (a) beobachtet [(a)/(b); Toluol: 60/40, Tetrahydrofuran: 70/30; 1,2-Dichlorethan: 77/23]. Eine Beeinflussung des Verhältnisses der Produkte 21, 31 und 41 des Reaktionsweges (b) durch diese Lösungsmittelvariation kann nicht erkannt werden.

Ausbeuten an Propargyl- und Allenylderivaten;¹² beim Einsatz von 6-Halogenalkenen trägt ein hoher Anteil der resultierenden Komplexe den (Cyclopentyl)methyl-Substituenten, ein ebenfalls typisches Produkt einer radikalischen Umlagerung.¹³



Die Thermolyse von **9** wurde auch in Gegenwart von überschüssigem (~10-fach) Ethyl- und *t*-Butylbromid durchgeführt. Es resultieren Produktgemische verhältnismässig komplexer Zusammensetzung, da sich das Ausgangsmaterial unter den drastischen Reaktionsbedingungen als nicht völlig inert gegen die reaktiven Alkylhalogenide erweist. Wir konnten jedoch die Bildung der Produkte **2b** und **2g** ausschliessen. Diese Verbindungen hätten jedoch in Konkurrenz zu den beobachteten Komplexen **21**, **31** und **41** in Gegenwart der "Abfänger" Ethyl- und *t*-Butylbromid erhalten werden sollen, wenn η^2 -Benzophenonzirconocen **1** als ein Intermediat an der Produktbildung bei der Pyrolyse von **9** beteiligt wäre. Damit erscheint sichergestellt, dass durch die Thermolyse von **9** tatsächlich ein unabhängiger Zugang zu den betrachteten Reaktionssystemen eröffnet wurde.

DISKUSSION

Zum Verständnis der Reaktion des η^2 -Benzophenonzirconocens mit Alkylhalogeniden ist ein Vergleich mit bekannten, in ihrem Ablauf verwandten Reaktionen von Nutzen. Die in Tabelle 3 aufgeführten Beispiele verdeutlichen, dass beim Einsatz geeigneter strukturierter Substrate bei einer Reihe auf den ersten Blick sehr unterschiedlicher Reaktionen neben dem erwarteten organischen Reaktionsprodukt **5** nach üblicher Aufarbeitung auch die substituierten Benzophenone **6** und **7** in wechselnden Ausbeuten erhalten werden. Die Bildung dieser zusätzlichen Verbindungen wird heute allgemein als ein Ausdruck der Beteiligung von Reaktionswegen über intermediäre Radikale an der Produktbildung angesehen.^{3,4,9} Das unerwartete Auftreten wechselnder Mengen der entsprechenden organometallischen Produkte **3** und **4** neben **2** lässt daher einen radikalischen Verlauf der Reaktion des η^2 -Benzophenonzirconocens **1** mit verschiedenen Alkylhalogeniden vermuten. Damit übereinstimmend wird eine deutliche Zunahme der relativen Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang von prim. zu sek. und tert. Alkylhalogeniden beobachtet. Die Umsetzung mit Propargylbromid führt zu etwa gleichen

Bei einem radikalischen Reaktionsmechanismus kann die Reaktionsverzweigung zu den beobachteten organometallischen Endprodukten prinzipiell das Resultat zweier mechanistisch verschiedener produktbestimmender Schritte sein, entweder der Reaktion eines Radikals mit einem als Ausgangsmaterial eingesetzten Substrat, z.B. als ein Kettenfortpflanzungsschritt einer Radikalkettenreaktion, oder der Kombination zweier unterschiedlicher freier Radikale. Die hohe Reaktivität des η^2 -Benzophenonzirconocens macht "klassische" Methoden,¹⁴ etwa die Bestimmung des Einflusses von Radikalfängern auf die Kinetik der Reaktion, zur Unterscheidung ungeeignet. Ein Radikalkettenmechanismus kann somit zwar nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden, ist jedoch im Hinblick auf das Ergebnis der Thermolyse des Zirconocenylethers **9** wenig wahrscheinlich. Die Tatsache, dass aus diesem unabhängigen Zugang die organischen Produkte **5**, **6** und **7** im praktisch

Tabelle 3. Verteilung der Produkte Alkyldiphenylcarbinol (**5**), 2-Alkylbenzophenon (**6**) und 4-Alkylbenzophenon (**7**) verschiedener organometallischer Reaktionen

Reaktion Lit)	Produkte (%) (a)		
	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
$\text{CH}_3\text{Li} + \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ 9)	100	-	-
$\text{CH}_3\text{MgBr} + \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ 3)	100	-	-
$[\text{R} \text{Ph}_2\text{C}^{\cdot-} \text{O}^- \text{Li}^+]$ (b) 9)	85	10	5
$\text{R}^{\cdot} + \text{Ph}_2\text{C}^{\cdot-} \text{O}^- \text{Li}^+$ 9)	44	9	47
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr} + \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ 3)	44	"Spur"	50
<u>1</u> + $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (c)	88	8	4
+ $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$	67	11	22
+ $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$	49	4	47

(a) Nach Hydrolyse und oxidativer Aufarbeitung^{4,9}, (b) Reaktion im Solvenskäfig,

(c) diese Arbeit.

Die im Vergleich zu einfachen Alkylethern deutlich erniedrigte Aktivierungsbarriere der Umlagerung von **13** wurde als Ausdruck der Beteiligung der Trimethylsilyl-Einheit als Nachbargruppe bei der Homolyse der C–O-Bindung interpretiert. Die Umlagerung des (Tri-methylsilyl)-substituierten Ethers stellt damit eines der wenigen Beispiele anchimerer Beschleunigung bei einem radikalbildenden Prozess dar. Die bei noch wesentlich niedrigeren Temperaturen verlaufende Umlagerung von **9** deutet an, dass die Zirconocenyleinheit die Spaltung der benachbarten C–O-Bindung noch effektiver unterstützt.[†] Es ist anzunehmen, dass die Höhe der Barriere von der sich entwickelnden energetisch günstigen Metall-Sauerstoff-Bindungsbeziehung abhängt. Da die Bindungsstärken der beiden Metalle Silicium und Zirconium zu Sauerstoff und Kohlenstoff sehr ähnlich sind,^{1,8} scheinen neben der Stabilität der zu bildenden Bindung Lage und geometrische Eigenschaften des Akzeptororbitals des Metallzentrums weitere bedeutende Faktoren darzustellen, die die Zirconocenyleinheit zu einer so geeigneten Nachbargruppe machen.⁵

Es ist wenig wahrscheinlich, dass die Reaktion von η^2 -Benzophenonzirconocen mit Alkylhalogeniden vergleichbar der anderer Bis-(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(II)-Komplexe unter oxidativer Addition zu Alkylzirconiumhalogeniden **14** und Benzophenon führt,¹⁸ die sich ihrer Isolierung unter den Reaktionsbedingungen durch Abreaktion zu den schliesslich beobachteten Verbindungen **2**, **3** und **4** entziehen. Entsprechend den bekannten Eigenschaften sollte sich intermediär gebildetes **14** wegen der Möglichkeit sehr schnell verlaufender spezifischer Umlagerungen¹⁹ durch das Auftreten veränderter Verknüpfungen der Alkyleinheiten in den Produkten zu erkennen geben. Bei der Reaktion von **1** mit gesättigten sek. und tert. Alkylhalogeniden haben wir in keinem Falle Produkte gefunden, die solche Umlagerungen innerhalb der Alkyleinheiten erkennen lassen. Die Tetrahydrofurfuryleinheit ist eine sehr empfindliche Sonde, die die Ausbildung auch vergleichsweise geringer carbanionischer Eigenschaften am Kohlenstoff der Seitenkette durch die Bildung ringgeöffneter Verbindungen anzeigt.²⁰ Produkte aus dieser Umlagerung werden bei der Umsetzung von **1** mit Tetrahydrofurfurylbromid nicht gefunden.

[†]Der entsprechende Radikalprozess wird ausgehend von **13** nur dann beobachtet, wenn das stabilisierte Benzylradikal gebildet wird, findet jedoch nicht mehr beim analogen Methylether **13a** statt.

Es ist vielmehr aus unseren Experimenten zu vermuten, dass die Bildung von Radikalen aus **1** und Alkylhalogeniden auf einem "direkten" Weg erfolgt. Nach dem mechanistischen Ablauf kann eine solche Radikalbildung prinzipiell einstufig durch Halogenatomtransfer oder mehrstufig nach einleitendem Elektronentransfer über intermediäre Radikalkation/Radikalanionpaare erfolgen.¹ Da der Radikalcharakter für diese Alternativen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unterschiedlich ausgeprägt ist, kann aus dem Einfluss der Struktur z.B. der verwendeten Alkylgruppierung die tatsächliche Beteiligung dieser beiden verschiedenen Reaktionswege abgeschätzt werden. Ein Vergleich mit typischen Beispielen (Tabelle 5) zeigt nur eine geringe Variation der relativen Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Verzweigung der verwendeten Alkylgruppen, deutet also an, dass Elektronentransfer vom η^2 -Benzophenonzirconocen-Komplex **1** zum Halogenalkan im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt.^{9,21}

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Reaktionen metallorganischer Verbindungen wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt (Schlenk-Technik). Es wurden nach den üblichen Methoden absolvierte, mit dem Schutzgas gesättigte Lösungsmittel verwendet.—¹H-NMR-Spektren (TMS, $\delta = 0$): Varian A-60 D- und NV 14-Spektrometer (60 MHz).—Massenspektren: CH 5 MAT-Varian, Elektronenstoss 70 eV.—Gaschromatographie: Hewlett Packard 5750 G Research Chromatograph, Perkin-Elmer M-2 Calculating Integrator, Varian-Aerograph 90 P (präparative Trennungen).—Elementaranalyse: Fa. Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim/Ruhr.

Reaktionen von η^2 -Benzophenonzirconocen **1** mit Halogenkohlenwasserstoffen

Ausser dem isolierten η^2 -Benzophenonzirconocen-Komplex wird auch η^2 -Benzoyl(phenyl)zirconocen als äquivalentes Ausgangsmaterial eingesetzt. Es zeigt sich, dass die Thermolyse beider Substrate in Gegenwart von Alkylhalogeniden zu identischen Produktmischungen führt. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte kann in einigen Fällen anhand der isolierten Komplexverbindungen erfolgen. Ist eine Abtrennung dieser Substanzen nicht möglich, werden die organischen Hydrolyseprodukte untersucht. Die Zuordnung der erhaltenen Abbauprodukte erfolgt entweder durch Vergleich isolierter Bestandteile der erhaltenen Gemische mit authentischem Material oder durch die Analyse von Substanzgemischen nach den von Garsi⁹ sowie Holm⁴ angegebenen Methoden. Als repräsentatives Beispiel sei die Umsetzung von **1** mit 2-Brompropan beschrieben.

Eine Suspension von 5.15 g (12.8 mmol) η^2 -Benzophenonzirconocen in 100 ml Toluol wird mit 1.6 g 2-Brompropan 3 h bei 70° erhitzt. Man konzentriert die resultierende klare dunkelrote Lösung auf 30 ml und gibt bis zur einsetzenden Trübung Pentan zu. Durch Kristallisation bei –34° werden 2.1 g (31%) **2e** erhalten.

Tabelle 5. Relative Geschwindigkeiten der Reaktion verschiedener Metallkomplexe mit Alkylhalogeniden

	k_{rel} :	CH ₃	1°	2°	3°-Alkyl	Lit.
$R-J + Co^{II} \rightarrow J-Co^{III} + R^{(a)}$		1.0	5.6	120	920	22)
$R-Br + Cr^{II} \rightarrow Br-Cr^{III} + R^{(a)}$			1.0	110	580	23)
$R-J + Ph_2\dot{C}OLi \rightarrow RJ^{\cdot-}Li^+ + Ph_2CO^{(b)}$		1.0		2.6	4.5	9)
$R-Br + Na(C_4H_9O) \rightarrow RBr^{\cdot-}Na^+ + C_4H_9O^{(b)}$			1.0	3.9	9.9	21)
$R-Br + Cp_2Zr(Ph_2CO)$			1.0	4	18	diese Arbeit

(a) Halogenatom-Transfer. - (b) Elektronen-Transfer.

Tabelle 6. Hydrolyseprodukte aus der Umsetzung von 1 mit Halogenkohlenwasserstoffen (RX)

R ^(a)	T _s ^(b)	5:t _R ^(c)	m/e	6:t _R m/e	7:t _R m/e ^(d)		
<u>a</u>	190	3.3	180	5.6	196	7.6	196
<u>b</u>	190	4.7	194	7.7	210	11.6	210
<u>c</u>	220	3.7	180	11.2	206	13	206
<u>d</u>	220	2.2	206	6.5	222	17.7	222
<u>e</u>	200	3.8	208	6	224	10	224
<u>f</u>	250	3.5	278	5.2	294	9.1	294
<u>g</u>	200	4.2	220	7.3	238	12	238
<u>h</u> ^(e)	220	2.3	222	5.2	205	12.2	205
<u>i</u>	220	4.7	248	7.0	-	10.2	-
<u>i'</u>		5.9	248	7.4	-	12.2	-
<u>j</u>	240	5.5	-	7.1	-	10.5	-
<u>j'</u>		6.1	276	7.7	292	11.0	292

(a) Substituenten und Produktverhältnisse: siehe Tab. 1 und 2, (b) Säulentemperatur (°C), Silicon DC 200, 3 % auf Chromosorb P, 2 m, Injektortemperatur: 240°C, (c) Retentionszeit (Min), (d) MS: angegeben ist jeweils das Signal mit größtem m/e; GC/MS-Kopplung, unter den GC-Bedingungen dehydratisieren die Carbinole 5 zu den entsprechenden Olefinen (Ausn.: R=Propargyl); (e) unter diesen GC-Bedingungen wurde keine Auftrennung in Allenyl- bzw. Propargyl-substituierte Produkte beobachtet.

Durch weitere Pentanzugabe wird aus der Mutterlauge restliches **2e** ausgefällt. Nach Filtration werden aus dem Filtrat 2.5 g des Gemisches der Komplexe **3e** und **4e** erhalten. Zur weiteren Charakterisierung werden diese organometallischen Produkte hydrolysiert (10% ige wäss. HCl). Der aus 1.7 g (3.2 mmol) **2e** erhaltene Alkohol **5e** (0.6 g, 82%) wird zur Sicherung der Struktur mit Iod zu 1,1-Diphenyl-2-methylpropen (91%) dehydratisiert.

Die Hydrolyse der Enolat-Komplexe **3e** und **4e** erfolgt unter oxidativen Bedingungen. In Anwesenheit von Luftsauerstoff oder Iod⁴ wird nach üblicher chromatographischer Reinigung ein Gemisch der entsprechenden Diarylketone **6e** und **7e** erhalten (0.72 g, 85%). Die Trennung dieser Verbindungen erfolgt gaschromatographisch [Apiezon L, 10%, auf Chromosorb P, 2m, 200°: t_R = 7.7 Min (**6e**), 16.2 Min (**7e**)]. — **2e**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.92 (d, 6H, CH₃), 2.75 (sept., 1H, CH), 5.87 (s, 10H, Cp), 7.15 (m, 10H, Ph). **3e/4e**-Gemisch: ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.72 (d, CH₃), 2.55 und 2.75 (m, CH), 5.72 und 5.78 (s, Cp), 6.9 (m, Ph).

Bestimmung der Produktverhältnisse 5:6:7

Ca. 100 mg **1** werden in 3 ml Toluol mit 100 µl des jeweiligen Halogenkohlenwasserstoffes in einer abgeschmolzenen Glasampulle 1 h bei 75° thermolysiert. Man hydrolysiert anschließend durch Zugabe von 100 µl 3% iger HCl und leitet 10 Min Luft durch die Hydrolysemischung. Das Lösungsmittel wird abgezogen, man extrahiert mit Ether und engt nach dem Trocknen auf ein Volumen von ca 0.5 ml ein. Die Mischung der Hydrolyseprodukte **5**, **6** und **7** wird gaschromatographisch analysiert. Die Umsetzungen verlaufen sehr sauber. Neben geringen Mengen an Benzophenon und Benzhydrol treten nur die in Tabelle 6 aufgelisteten Verbindungen auf.

Relative Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von 1 mit Alkylhalogeniden

Etwa 100 mg **1** in 3 ml Toluol werden in Gegenwart eines 50fachen Überschusses der Alkylhalogenidmischung (Molverhältnis 1:1:1) bei 70° thermolysiert. Nach der Hydrolyse werden die erhaltenen relativen Ausbeuten an **5** gaschromatographisch ermittelt. Unter Berücksichtigung des Anteils von **5** am Produktgemisch (Ethylbromid: 0.88, *i*-Propylbromid: 0.67, *t*-Butylbromid: 0.49, Tabelle 1) ergeben sich relative Geschwindigkeitskonstanten k_{rel.} für die Reaktion von **1** mit den verwendeten verschiedenen Alkylbromiden.

α-Zirconocenybenzhydrylmethylether **9**

31 ml einer 1.6M *n*-Butyllithium-Lösung werden zu 10 g (50.5 mmol) Benzhydrylmethylether in 150 ml Ether bei -20° getropft. Nach einstündigem Nachrühren gibt man zu der intensiv rotbraun gefärbten Lösung 14.8 g fein pulverisiertes Zirconocendichlorid. Man rührt 6 h bei -15°. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt; der Rückstand wird in 200 ml Toluol aufgenommen und filtriert. Man konzentriert das Filtrat auf ein Volumen von 40 ml. Durch Zugabe von Pentan wird ein ockerfarbener Niederschlag des Produktes **9** ausgefällt. Es werden 9.6 g (42%) an Rohprodukt gewonnen. Man kristallisiert aus wenig heissem Chloroform um und erhält 4.3 g **9**, Schmp. 153°. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ 4.15 (s, 3H, CH₃), 5.8 (s, 10H, Cp), 7.25 (m, 10H, Ph). — UV: λ_{max} = 287 nm (ε = 26000). — MS: m/e = 437 (M⁺-CH₃), 255 (M⁺-Ph₂CO), 220 (Cp₂Zr⁺). — Elementaranalyse, C₂₄H₂₃ClOZr, ber. C, 63.48; H, 5.11; gef. C, 63.49; H, 5.29%. — Hydrolyse: 0.5 g (1.1 mmol) **9** wurden in 10 ml Ether mit 1 ml 3% iger HCl und einer Spatelspitze Kieselgel 30 Min gerührt. Vom entstandenen Niederschlag wurde über eine Kieselgelsäule (10 cm) abfiltriert und mit 40 ml Ether nachgewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingedampft. Im ¹H-NMR-Spektrum des Rückstandes wurden Benzhydrylmethylether sowie Zirconocendichlorid durch Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material zugeordnet. Bei der gaschromatographischen Analyse wurden ausser Benzhydrylmethylether (DC 200, 210°, t_R = 3.8 Min) keine weiteren organischen Produkte gefunden.

Thermolyse von **9** und Produktanalyse

1.5 g (3.3 mmol) **9** wurden in 5 ml Chloroform gelöst und eine Woche bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert (5 × 10 ml). Beim Abdunsten des Lösungsmittels schied sich kleine zerfliessende Kristalle von Tetraphenylethylen ab, die aus wenig Hexan umkristallisiert wurden, Fp. 215°. Der Extraktionsrückstand wurde zur spektroskopischen Charakterisierung aus wenig warmem Toluol umkristallisiert und durch spektroskopischen Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material als Methoxyzirconocenchlorid identifiziert, Ausb. 0.5 g (53%).

Zur Thermolyse von **9** bei erhöhter Temp. in verschiedenen Lösungsmitteln wurden etwa je 50 mg der Substanz gelöst und im abgeschmolzenen ¹H-NMR-Röhrchen erhitzt. Zur Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde nach definierten Thermolysezeiten der Gehalt an Edukt durch Integration des Cp-Signals von **9** gegen TMS als internem Standard ermittelt. Nach vollständigem Umsatz wurde hydrolysiert und gaschromatographisch analysiert. Durch Vergleich der Retentionszeiten mit unabhängig synthetisiertem Material wurden Tetraphenylethylen, (Methyl)diphenylcarbinol (**5a**) (als 1,1-Diphenylethen), 2-Methylbenzophenon (**6a**) und 4-Methylbenzophenon (**7a**) identifiziert.

Danksagung—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

- J. W. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York (1978).
- U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **82**, 795 (1970).
- C. Blomberg und H. S. Mosher, *J. Organometal. Chem.* **13**, 519 (1968); E. C. Ashby und T. L. Wiesemann, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 189 (1978).
- T. Holm und I. Crossland, *Acta Chem. Scand.* **25**, 59 (1971).
- F. Rosenfeldt und G. Erker, *Tetrahedron Letters* **21**, 1637 (1980); G. Erker und F. Rosenfeldt, *Ibid.* **22**, 1379 (1981).
- F. G. A. Stone, *Pure Appl. Chem.* **30**, 551 (1972); S. D. Ittel, *J. Organometal. Chem.* **137**, 223 (1977); D. Walter, *Z. Chem.* **15**, 490 (1975); M. M. Hunt, R. D. W. Kemmitt, D. R. Russel und P. A. Tucker, *J. Chem. Soc. Dalton* **1979**, 287; T. T. Tsou, J. C. Huffman und J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **18**, 2311 (1979); G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und c. Guas-

- tini, *Ibid.* **17**, 2995 (1978); C. D. Wood und R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5421 (1979); H. Brunner, J. Wachter, I. Bernal und M. Creswick, *Angew. Chem.* **91**, 920 (1979); K. L. Brown, G. R. Clark, C. E. L. Headford, K. Marsden und W. R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 503 (1979).
- ⁷F. Rosenfeldt, Dissertation, Univ. Bochum 1981; F. Rosenfeldt und G. Erker, *J. Organometal. Chem.* **224**, 29 (1982).
- ⁸J. A. Conner, *Topics Curr. Chem.* **71**, 71 (1977).
- ⁹J. F. Garst und C. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1520, 1526 (1976).
- ¹⁰R. W. Hoffmann, *Aufklärung von Reaktionsmechanismen*. Thieme, Stuttgart (1976).
- ¹¹M. T. Reetz, M. Klimont und N. Greif, *Chem. Ber.* **111**, 1083, 1095 (1978).
- ¹²J. K. Kochi und P. J. Krusic, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4110 (1970).
- ¹³R. A. Sheldon und J. K. Kochi, *Ibid.* **92**, 4395 (1970).
- ¹⁴W. A. Pryor, *Free Radicals*. McGraw-Hill, New York (1966).
- ¹⁵Th. Koenig und H. Fischer, *Free Radicals*, Vol. I, 5.157. (Edited by J. K. Kochi) Wiley, New York (1973); J. P. Lorand in *Progress in Inorganic Chemistry* (Edited by J. O. Edwards), Vol. 17, Part II, S. 207, Wiley, New York (1972).
- ¹⁶D. Lal, D. Griller, S. Husband und K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6355 (1974).
- ¹⁷M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **91**, 185 (1979).
- ¹⁸B. Demerseman, G. Bouquet und M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.* **132**, 223 (1977); M. Yoshifuji, K. I. Gell und J. Schwartz, *Ibid.* **153**, C 15 (1978).
- ¹⁹J. Schwartz und J. A. Labinger, *Angew. Chem.* **88**, 402 (1976).
- ²⁰L. A. Brooks und H. R. Snyder in *Org. Synth. Coll.* (Edited by E. C. Horning), Vol. III, S. 698, Wiley, New York (1955).
- ²¹S. Bank und J. F. Bank, *ACS Sym. Ser.* **69**, 343 (1978).
- ²²J. Halpern, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **239**, 2 (1974).
- ²³J. K. Kochi und J. W. Powers, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 137 (1970).