

Preliminary communication

Die Bildung von β -C–H agostischen Alkenylzirconocen-Komplexen bei der anormalen Hydrozirconierung von Alkinen

Gerhard Erker*, Roland Zwettler,

Institut für Organische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

Carl Krüger, Rüger Schlund,

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

Isabella Hyla-Kryspin und Rolf Gleiter

Institut für Organische Chemie der Universität, Im Neuenheimer Feld, D-6900 Heidelberg (B.R.D.)

(Eingegangen den 16. Februar 1988)

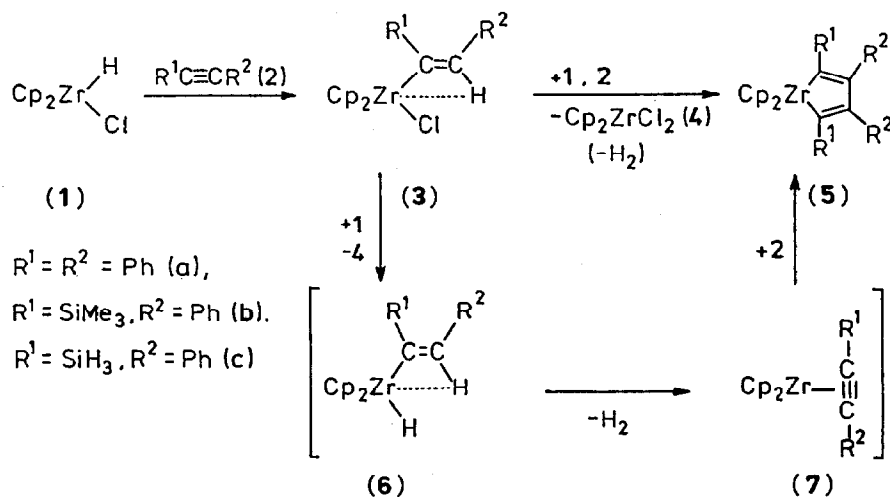
Abstract

Some alkynes $R^1C\equiv CR^2$ bearing bulky substituents undergo "abnormal" hydrozirconation reactions when treated with the reagent $[Cp_2Zr(H)Cl]_x$ (**1**). The products obtained do not contain newly formed C–H bonds. Dicyclopentadienylzirconacyclopentadiene systems (**5**) are formed instead. Extended Hückel calculations as well as the isolation of the product $Cp_2ZrCl[C(SiMe_3)=CPhH]$ (**3b**) in addition to Cp_2ZrCl_2 and $Cp_2Zr[C(SiMe_3)=CPhCPh=C(SiMe_3)]$ (**5b**) from $Me_3SiC\equiv CPh$ and **1** indicate that β -C–H agostic alkenylmetallocene complexes may serve as important intermediates for this variant of hydrozirconation. The molecular structure of **3b** was determined by an X-ray diffraction study. Complex **3b** crystallizes in space group $P2_1/n$ with cell constants a 9.641(2), b 18.066(3), c 11.762(1) Å, β = 92.122(7)°, Z = 4. The Zr–C(1)–C(2) angle is 89.9° and the Zr–H(2) distance is 2.29(2) Å.

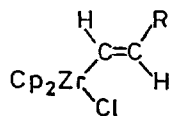
Die Hydrozirconierung von Alkenen und Alkinen ist als eine präparativ nützliche Reaktion beschrieben worden [1]. Mit bestimmten Alkinen wird ein anormaler Reaktionsverlauf beobachtet, bei dem die gebildeten Produkte keine neue C–H Bindung enthalten [2]. So liefert das oligomere (Hydrido)zirconocenchlorid (**1**) mit Diphenylacetylen (**2a**) bei Raumtemperatur [3] als Hauptprodukte ein 1/1 Gemisch von Zirconocendichlorid (**4**) und 1,1-Bis(cyclopentadienyl)zircona-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadien (**5a**) [4a] statt des erwarteten (1,2-Diphenylethenyl)zirconocenchlorids. Mit Acetylen, Phenylacetylen, 2-Butin oder Trimethylsilylacetylen liefert **1** die normalen Additionsprodukte **8a–8d**, während mit den Acetylenen

$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{C}\equiv\text{CR}$ (**9**) (a: $\text{R} = \text{CH}_3$; b: $\text{R} = \text{Ph}$) die Verbindungen **10a** und **10b** mit $\beta\text{-C-H-Zr}$ agostischer Wechselwirkung resultieren [5]. Die Bildung von **3b** neben dem Metallacyclus **5b** und Zirconocendichlorid bei der Reaktion von (Phenyl)trimethylsilylacetylen (**2b**) mit $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]_x$ lässt uns jetzt vermuten, dass die "agostischen" Alkenylmetalocenkomplexe wichtige Zwischenstufen der anormalen Hydrozirconierung sind.

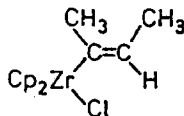
Das Reagenz $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]_x$ reagiert mit $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$ in Toluol zu einem Gemisch von $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{CHPh}]\text{Cl}$ (**3b**), Cp_2ZrCl_2 (**4**) und $\text{Cp}_2\text{Zr}[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}_2\text{Ph}]_2$ (**5b**) [4b]. Die Verbindungen **4** und **5b** werden stets in äquimolaren Mengen erhalten. Das Produktverhältnis **3b/5b** variiert mit den Reaktionsbedingungen. Höhere $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ -Konzentrationen und höhere Reaktionstemperatur begünstigen die Bildung von **5b** gegenüber **3b**. In einem typischen Experiment werden ausgehend von 2.3 g (8.9 mmol) **1** und 1.7 g (9.8 mmol) **2b** bei 20°C in 25 ml Toluol nach 17 Std. **3b**, **4** und **5b** im Molverhältnis 66/16/18 gebildet. Die Produkte werden durch Extraktion mit Pentan und fraktionierte Kristallisation aus Toluol getrennt (33% **3b** isoliert). Zusammensetzung und Substitutionsmuster von **5b** (SiMe_3 nur an den C-Atomen α -ständig zum Metall) ergeben sich aus einer Röntgenstrukturanalyse [6]. Die agostische $\beta\text{-C-H-Metall}$ Wechselwirkung von **3b** folgt aus den NMR-Spektren [7,8] sowie dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse (Fig. 1) [9].



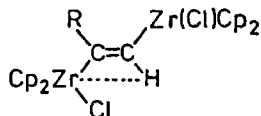
(1)

 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$ (a), $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3, \text{R}^2 = \text{Ph}$ (b), $\text{R}^1 = \text{SiH}_3, \text{R}^2 = \text{Ph}$ (c)

(8)

 $\text{R} = \text{-H}$ (a), -Ph (b), -SiMe_3 (c),

(8d)



(10)

 $\text{R} = \text{-CH}_3$ (a), -Ph (b), -H (c).

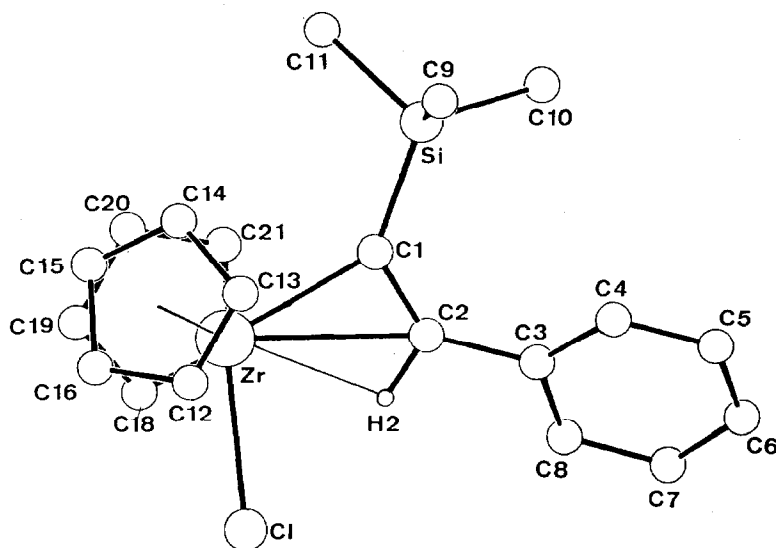


Fig. 1. Röntgenstrukturanalyse von **3b**. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°): Zr-Cl 2.550(1); Zr-C(1) 2.258(2); Zr-C(2) 2.623(2); Zr-H(2) 2.29(2); C(1)-C(2) 1.339(3); C(2)-H(2) 1.05(3); C(2)-C(3) 1.485(3); C(1)-Si 1.867(2); Zr,C(1),C(2) 89.9(2) ($=\psi_1$); C(1),C(2),H(2) 119(1) [$=\psi_2$]; C(1),C(2),C(3) 135.0(2); Si,C(1),C(2) 130.9(2); C(1),Zr,Cl 114.9(1).

Extended Hückel Rechnungen geben die unterschiedlichen Strukturen der $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ /Alkinaddukte in Abhängigkeit der verwendeten Substituenten korrekt wieder [10]. Für die Verbindungen **8a–8c** werden als Minima "offene" Alkenylmetallocenstrukturen gefunden (z.B. berechnete Winkel ψ_1 [Zr,C(1),C(2)] 120° , ψ_2 [C(1),C(2),H] 120° , für **8a**), dagegen werden für **10a** (ψ_1 94° , ψ_2 120°), **10c** (ψ_1 104° , ψ_2 120°) und **3c** (ψ_1 83° , ψ_2 110°) begünstigte Strukturen mit agostischer β C-H-Zr Wechselwirkung errechnet. Als Hauptursache ist für diesen deutlichen Substituenteneffekt eine sterische Abstoßung der in der Hauptebene des gewinkelten Metallocens angeordneten raumerfüllenden Gruppen anzunehmen. Nach der EHMO-Rechnung ist auch für das experimentell bisher nicht beobachtete $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ /Tolan-Addukt eine analoge β -agostische Struktur **3a** mit $\psi_1(\text{calc})$ 88° , $\psi_2(\text{calc})$ 110° wahrscheinlich.

Wir nehmen an, dass hier wie bei **3b** H/Cl-Ligandaustausch mit dem Hydrozirconierungsreagenz zu **4** und dem Hydridkomplex **6a,6b** führt. Anders als bei den nicht-agostischen Systemen ist hier nicht reduktive Eliminierung unter Alkenbildung [11] sondern H_2 -Abspaltung begünstigt. Somit wäre die Bildung von **5** (über **6** und **7**) als Konsequenz der Reaktion einer durch agostische Wechselwirkung aktivierten C-H Bindung mit der Metallhydrid-Funktionalität aufzufassen.

Dank. Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung (G.E.) gefördert.

Literatur und Bemerkungen

- 1 B. Kautzner, P.C. Wailes, H. Weigold, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1969) 1105. Zusammenfassungen: J. Schwartz, J.A. Labinger, Angew. Chem., 88 (1976) 402; E. Negishi, Pure Appl. Chem., 53

- (1981) 2333; D.J. Cardin, M.F. Lappert, C.L. Raston, *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*, Wiley, New York, 1986, loc. cit. Einige aktuelle allgemeine Anwendungsbeispiele: T. Kunieda, T. Mori, T. Higuchi, M. Hirobe, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 1977; S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 6278; D. Männig, H. Nöth, M. Schwarz, S. Weber, U. Wietelmann, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 979; N.K. Kochetkov, A.F. Sviridov, D.V. Yashunskii, M.S. Ermolenko, V.S. Borodkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1986) 441; *Chem. Abstr.*, 106 (1987) 120150c; E.N. Jacobsen, M.K. Trost, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 8092; T. Gibson, *Organometallics*, 6 (1987) 918; F.M. Hartner, Jr., S.M. Clift, J. Schwartz, T.H. Tulip, *ibid.*, 6 (1987) 1346.
- 2 Eine ähnliche Reaktion wurde z.B. bei der Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_x$ mit Diphenylacetylen beobachtet: P.C. Wailes, H. Weigold, A.P. Bell, *J. Organomet. Chem.*, 27 (1971) 373; S.B. Jones, J.L. Petersen, *Organometallics*, 4 (1985) 966; D.G. Bickley, N. Hao, P. Bougeard, B.G. Sayer, R.C. Burns, M.J. McGlinchey, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 257.
- 3 Für die Reaktion bei 100°C wird dagegen ein anderer Verlauf beschrieben: P. Meunier, B. Gautheron, S. Couturier, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) C1.
- 4a5a: ^1H NMR (Benzol- d_6): δ 7.10–6.65 (Ph), 6.00 (Cp); ^{13}C NMR (CDCl_3): quart. C: δ 194.0, 147.8, 141.9, 141.1, arom. CH: 130.7, 127.4, 127.1, 126.3, 124.2, 122.7, Cp: 111.9; vergl.: H.G. Alt, M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5936; B. Demerseman, G. Bouquet, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 233; S. Thanedar, M.F. Faron, *ibid.*, 235 (1982) 65; (b) 5b: Fp $124\text{--}126^\circ\text{C}$ (Zers.); Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{Si}_2\text{Zr}$ ber.: C, 67.42; H, 6.71%; Gef.: C, 67.59; H, 6.83%. ^1H NMR (Benzol- d_6): δ 6.65–6.95 (Ph), 6.15 (Cp), -0.17 (SiMe_3); ^{13}C NMR (Benzol- d_6): quart. C: δ 204.6, 150.1, 146.0 CH: 130.0, 126.8, 125.0, Cp: 111.4, SiMe_3 : 2.9.
- 5 G. Erker, W. Frömberg, K. Angermund, R. Schlund, C. Krüger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 372; experimentell bestimmte Vergleichswerte für 10a: $\psi_1 = 90.4(2)^\circ$, $\psi_2 = 115.8(4)^\circ$.
- 6 C. Krüger, R. Zwettler, G. Erker, unveröffentlicht; über Details der Kristallstrukturanalyse von 5b wird gesondert berichtet. (b) Die Bildung von Alkenyl-metalloccen-Komplexen mit dem sperrigen Substituenten am α -ständigen C-Atom ist nicht ungewöhnlich; vergl. z.B. M. Yoshifuji, K.I. Gell, J. Schwartz, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1978) C15; J.J. Eisch, A.M. Piotrowski, S.K. Brownstein, E.J. Gabe, F.L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7219.
- 7 3b: Fp 136°C (Zers.); Elementaranalyse: Gef.: C, 58.36, H 6.20. $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{ClSiZr}$ ber.: C, 58.36; H, 5.83%. NMR (^1H in Benzol- d_6 / ^{13}C in CDCl_3): δ 5.80/111.6 (Cp); 0.17/1.6 (SiMe_3); 7.47–7.40, 7.16–6.95/127.5, 128.2, 129.0, 136.0 (Ph); $^{\alpha}\text{C}(\text{R})=\beta\text{CHR}'$: 8.59/206.8, 113.3 ($^1\text{J}(\text{CH})$ 123 Hz); vergl. 10a (R = Me, R' = Cp_2ZrCl), $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ in Benzol- d_6 : 8.33/215.4, 124.1 ($^1\text{J}(\text{CH})$ 112 Hz); 10b (R = Ph, R' = Cp_2ZrCl), $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ in Benzol- d_6 : 8.11/216.2, 135.9 ($^1\text{J}(\text{CH})$ 104 Hz); siehe dagegen 8b (R = H, R' = Ph), $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ in Benzol- d_6 : 7.90, 6.92 ($^3\text{J}(\text{HH})$ 19.0 Hz) 178.2 ($^1\text{J}(\text{CH})$ 123 Hz), 140.9 ($^1\text{J}(\text{CH})$ 152 Hz); 8c (R = H, R' = SiMe_3), $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ in Benzol- d_6 : 8.03, 6.63 ($^3\text{J}(\text{HH})$ 22.5 Hz)/202.7 ($^1\text{J}(\text{CH})$ 128 Hz), 143.3 ($^1\text{J}(\text{CH})$ 136 Hz); 8d (R = Me, R' = Me), $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ in CDCl_3 : 5.70/190.4, 115.2 ($^1\text{J}(\text{CH})$ 146 Hz).
- 8 Die beobachtete Tieffeldverschiebung der $^1\text{H}\text{--}\text{C}^\beta$ -Resonanz stimmt mit der Ausbildung eines Komplexes mit Zirconium-Hydrid Charakter überein. Vergl.: J. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6733.
- 9 Kristallstrukturanalyse von 3b: $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{ClSiZr}$; $P2_1/n$ (Nr. 14), a 9.641(2), b 18.066(3), c 11.762(1) Å, β 92.122(7)°, $Z = 4$, D_{ber} 1.40 g cm $^{-3}$, μ 7.17 cm $^{-1}$. Enraf-Nonius CAD 4 Diffraktometer; 4995 gemessene Reflexe, gemittelt zu 4620, davon 3597 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$): $R = 0.027$, $R_w = 0.031$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$) für 317 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD52821, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- 10 Extended Hückel Rechnung: für die Atome H, C, Si, Cl wurden Standard-Parameter benutzt. Für Zr wurde der Parametersatz von P. Hofmann, P. Stauffert und N.E. Shore, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2153 angewandt.
- 11 So wird z.B. aus $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CHPh}$ mit $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]_x$ nach Cl/H Austausch und reduktiver Eliminierung von Styrol in situ Zirconocen generiert, das vom Ausgangsmaterial sehr effektiv unter Bildung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH}=\text{CHPh})\text{Cp}_2\text{Zr}$ abgefangen wird: G. Erker, K. Kropp, J.L. Atwood, W.E. Hunter, *Organometallics*, 2 (1983) 1555.