

Die Reaktivitätsabstufung von Trimethylsiloxygruppen gegenüber dem Hydrozirconierungsreagenz $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$ *

E. Uhlig *, B. Bürglen,

Sektion Chemie der Friedrich Schiller Universität Jena, DDR - 6900 Jena (D.D.R.)

C. Krüger und P. Betz

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

(Eingegangen den 23. Mai 1989)

Abstract

The trimethylsilyl ethers of unsaturated alcohols yield different compounds on reaction with $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$ (**1**) depending on the length and branching of the alkenyl chain. With the hex-1-en-6-ol derivative the usual product of hydrozirconation is obtained in high yield. The reaction of the silylated 3-methyl-but-1-en-3-ol (**11**) is however, accompanied by hydrogenation of the Si–O bond. The main products are trimethylsilane and the yellow complex $\text{Cp}_2\text{Zr(Cl)CH}_2\text{CH}_2\text{C(CH}_3)_2\text{OZr(Cl)Cp}_2$ (**12**). The molar ratio of the reactants determines the final products of the reaction of allyl trimethylsilyl ethers **3** and **1**. An equimolar preparation yields mainly the usual product of hydrozirconation, whereas an excess of **1** favours the formation of a binuclear five-membered chelate $(\text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ (**5**) and trimethylsilane. CO inserts readily into the Zr–C bond of **12**, but **5** does not react with CO. The binuclear structure of **12** was established by an X-ray diffraction study. The character of the Zr–O and Zr–C bonds is discussed in terms of these results.

Zusammenfassung

In Abhängigkeit von der Länge und der Verzweigung der Alkenylkette ergeben die Trimethylsilyl ether ungesättigter Alkohole mit $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$ (**1**) unterschiedliche Produkte. Mit dem Derivat des Hex-1-en-6-ols wird in hoher Ausbeute das normale Hydrozirconierungsprodukt **2** erhalten. Die Reaktion des silylierten 3-Methyl-but-1-en-3-ols (**11**) ist mit einer hydrierenden Spaltung der Si–O-Bindung verbunden. Hauptprodukte sind der gelbe Komplex $\text{Cp}_2\text{Zr(Cl)CH}_2\text{CH}_2\text{C(CH}_3)_2\text{OZr(Cl)Cp}_2$ (**12**) und Trimethylsilan. Die Verteilung der mit Allyltrimethylsilyl ether **3** erhaltenen

* Professor Dr. G. Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet.

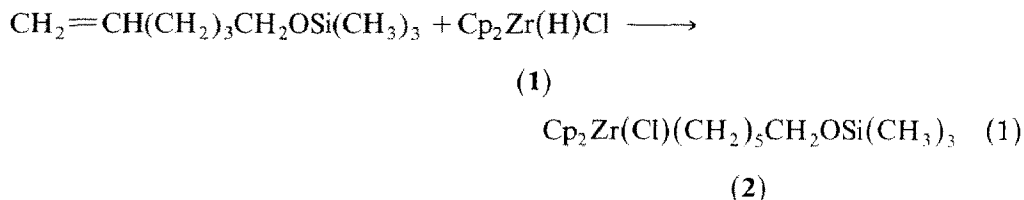
Produkte hängt vom Molverhältnis der Reaktanten ab. Bei äquimolarem Umsatz entsteht vorzugsweise das normale Hydrozirconierungsprodukt **4**, ein überschuss von **1** begünstigt die Bildung eines binuklearen fünfgliedrigen Chelates ($\text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2$) (**5**) und von Trimethylsilan. In die Zr–C-Bindung von **12** kann leicht CO eingeschoben werden, **5** reagiert nicht mit diesem Substrat.

Durch Röntgenkristallstrukturanalyse wurde die binukleare Struktur von **12** nachgewiesen. Auf dieser Basis werden der Charakter der Zr–O- und der Zr–C-Bindung diskutiert.

Einleitung

In einem Übersichtsartikel [1] zur Hydrozirconierung wird der Trimethylsilylrest als Schutzgruppe für die Hydroxyfunktion ungesättigter Alkohole genannt. Wir konnten diese Angabe bei unseren Untersuchungen an n-Alkenyltrimethylsilylethern prinzipiell bestätigen [2], beobachteten aber Nebenreaktionen, die in ihrem Verlauf und ihrem Anteil am Gesamtumsatz von der Länge der Alkenylkette abhängen.

So ergibt (Hex-1-en-6-yl)trimethylsilylether in 80%iger Ausbeute das Erwartungsprodukt **2**:



Die Reaktion von **1** mit Allyltrimethylsilylether (**3**) führt dagegen zu einem Produktgemisch, dessen Zusammensetzung vom vorgegebenen Molverhältnis abhängt. Bei äquimolarem Umsatz dominiert das normale Hydrozirconierungsprodukt **4** (Tab. 1). Dieses reagiert jedoch vollständig ab, wenn **1** im Überschuss (2/1) eingesetzt wird. Dabei entstehen Trimethylsilan, das dimere Chelat **5** (34% bezogen auf **1**) und Cp_2ZrCl_2 (**6**). Diese Stoffe bilden sich in kleineren Mengen auch bei äquimolarem Umsatz. Weiterhin wurden bisher, unabhängig vom Molverhältnis im Reaktionsansatz, die Verbindungen **7** bis **9** identifiziert.

Bei synthetischen Arbeiten an Vitamin D₃-Metaboliten wollten wir deren Seitenkette über die zirconiumorganische Verbindung **10** aufbauen [vgl. 4]:

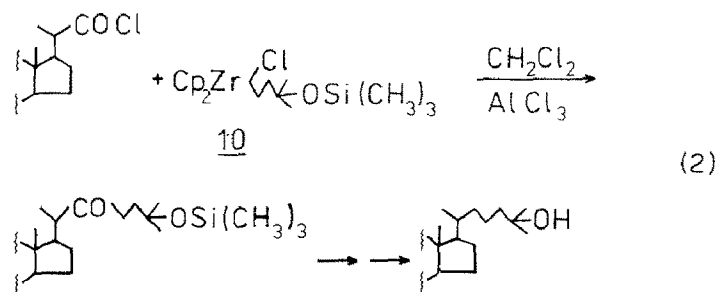
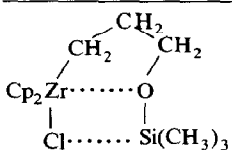
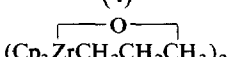


Tabelle 1

Hydrosirconierung von Allyltrimethylsilylether bei Raumtemperatur in THF

Produkt	Ausbeute (%) ^a	¹ H-NMR (C ₆ D ₆) im Reaktionsgemisch δ (ppm)
 (4)	55	Cp 5.83 (s); ZrCH ₂ 0.96 (pseudo-t, J 8 Hz); CH ₂ 1.88(m), CH ₂ O 3.51 (t, J 7 Hz); OSi(CH ₃) ₃ 0.19(s)
 (5)	9	schwerlöslich in C ₆ D ₆ , vgl. [3]
Cp ₂ ZrCl ₂ (6)	9	Cp 5.97 (s)
Cp ₂ Zr(Cl)OSi(CH ₃) ₃ (7)	15	Cp 6.00 (s); OSi(CH ₃) ₃ 0.10 (s)
Cp ₂ Zr(Cl)CH ₂ CH ₂ CH ₃ (8)	5	Cp 5.82 (s); ZrCH ₂ /CH ₃ 1.08 (m)
(Cp ₂ ZrCl) ₂ O (9)	5	Cp 6.09 (s)
HSi(CH ₃) ₃	nicht bestimmt	SiH 4.04 (dz, J 4 Hz), CH ₃ 0.02 (d, J 4 Hz)

^a Zur Fehlergrenze dieser Angaben vgl. Experimenteller Teil

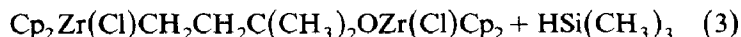
10 sollte dabei auf dem üblichen Wege aus (3-Methyl-but-1-en-3-yl)trimethylsilylether **11** und **1** dargestellt werden. Die Reaktion nahm jedoch einen unerwarteten Verlauf, über den im folgenden berichtet wird.

Ergebnisse

Aus den Edukten **1** und **11** entsteht in THF oder Benzen bei Raumtemperatur (Molverhältnis 2/1) ein lösliches Produkt, das keine Trimethylsiloxygruppe mehr enthält (Fehlen eines ¹H-NMR-Signals bei 0.24 ppm). Nach Kälteedestillation und Behandlung des öligen Rückstandes mit Ether scheiden sich gelbe Kristalle des binuklearen Komplexes **12** ab. Die Hauptreaktion (85–90% des Gesamtumsatzes) verläuft also gemäss Gleichung 3.



(11)

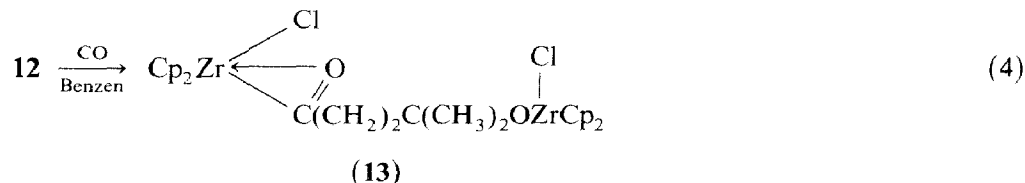


(12)

Ein deutlicher Unterschied wird zwischen **3** und **11** auch schon beim Umsatz mit **1** im äquimolaren Verhältnis sichtbar: Während **3** vorzugsweise das normale Hydrosirconierungsprodukt **4** ergibt (Tab. 1), bleibt im Falle von **11** der trimethylsilylfreie Komplex **12** das Hauptprodukt. In der Reaktionsmischung können die ¹H-NMR-Signale von unumgesetztem Trimethylsilylether **11** neben denen der sich allmählich aufbauenden Verbindung **12** beobachtet werden. Cp₂Zr(Cl)CH₂CH₂C(CH₃)₂OSi-

(CH₃)₃, das normale Hydrozirconierungsprodukt von **11**, bildet sich nur in untergeordneter Masse (ca. 5%). Der Nachweis gelingt ¹H-NMR-spektroskopisch im Pentanextrakt des Rückstandes der Kälte destillation. Als weitere Nebenprodukte, durchweg in geringen Mengen, werden **6**, **7** und **9** identifiziert. Ein zu **5** analoges binukleares Chelat entsteht nicht.

12 reagiert bei Raumtemperatur in Benzen nicht mit Kohlendioxid [1], dagegen glatt mit Kohlenmonoxid zum η²-Acylkomplex **13** (ν(C=O) 1536 cm⁻¹ [4]):



Im Unterschied dazu setzt sich das binukleare Chelat **5** mit Kohlenmonoxid nicht um. Wesentliche Ursache ist wohl die Schwerlöslichkeit der Verbindung. Zudem bedingt die dimere Struktur eine koordinative Sättigung beider Zirconiumatome und unterbindet damit die CO-Addition als Voraussetzung für die Bildung von **13** durch Alkylwanderung.

13 ist im festen Zustand unter Argon thermisch sehr stabil. In Lösung ist jedoch der CO-Einschub umkehrbar [6]: **13** löst sich innerhalb weniger Minuten in siedendem Benzen, in der erkalteten Lösung können **12**, **13** und **9** zu etwa gleichen Teilen ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Der bei der Bildung von **9** eliminierte organische Rest wurde bisher nicht charakterisiert.

Röntgenographische Untersuchungen *

Die Molekülstruktur der Verbindung **12** nebst Numerierung ist in Fig. 1 dargestellt. In Tab. 2 sind die experimentellen Daten der Röntgenstrukturanalyse zusammengefasst; Tab. 3 gibt die intramolekularen Abstände und Winkel, Tab. 4 die gefundenen Atomkoordinaten an.

Die beiden Cp₂Zr-Rümpfe von **12** sind über eine CH₂CH₂C(CH₃)₂O-Kette verbunden. Beide Cp₂Zr(Cl)X-Bausteine (X = O, C) sind annähernd tetraedrisch gebaut, wobei der Valenzwinkel O–Zr1–Cl1 mit 99.0(1)° um etwa 5° grösser ist als C5–Zr2–Cl2 (94.3(1)°). Der Zr–O-Abstand in **12** ist mit 1.921(4) Å kürzer als in Komplexen mit Zr–O–Zr-Brücken (vgl. z.B. Ref. 3 und **11**), der Winkel Zr1–O–Cl1 ist mit 165.9(4)° bemerkenswert gross. Hier wirken wohl mehrere Faktoren zusammen: die π-Donatorfunktion des Sauerstoffs [9,11], die elektrostatische Abstoßung innerhalb des Zr(δ⁺)–O(δ[–])–C(δ⁺)-Ausschnittes und die sterische Hinderung zwischen den Cyclopentadienylliganden und der CMe₂-Gruppe. Das Strukturelement Cp₂Zr(X)OCMe₂ ist auch in dem kürzlich beschriebenen dreikernigen Komplex Cp₂Zr(μ-OC)Mo(CO)₂Cp(μ-η², η²-OCCMe₂O)Zr(Me)Cp₂ [5] enthalten, dessen Bindungsparameter mit denen von **12** im wesentlichen übereinstimmen. Darüberhinaus bietet sich für eine Beurteilung der Bindungsverhältnisse

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von **12** können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD53884 des Autors (C.K.) und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

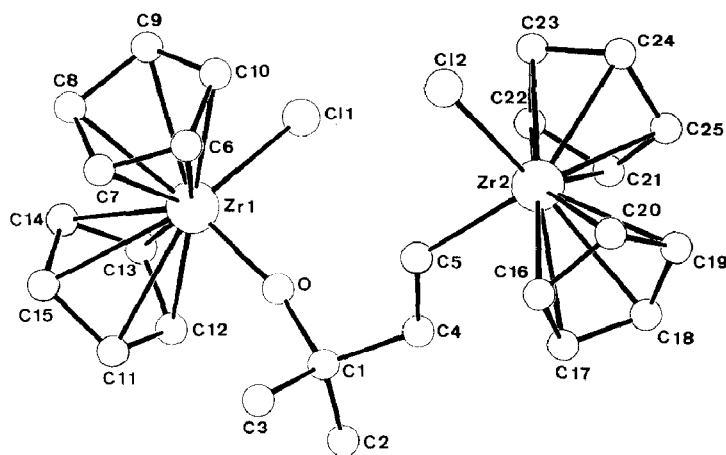


Fig. 1. Molekülstruktur und Numerierung der Verbindung **12**.

am Zr2–C5–C4–C1-Ausschnitt von **12** die Zr–C–C′–C″-Gruppierung von Cp₂Zr(CH₂CMe₃)₂ (**14**) [7] zum Vergleich an. **12**: Zr2–C5 2.243(7) Å; Zr2–C5–C4 130.0(5)°; C5–C4–C1 119.7(6)°; C5–C4 1.46(1) Å. **14**: Zr–C 2.294 Å; Zr–C–C 142.7°; C–C′–C″ 109–112°; C–C′ 1.52 Å. Von den korrespondierenden σ -Bindungen C–C′ und C5–C4 ist die letztere um 0.06 Å kürzer, zudem ist der Valenzwinkel C5–C4–C1 auf 119.7° aufgeweitet. Das kann ein Hinweis auf höheren *s*-Anteil der Hybridorbitale an C5 and C4 sein. Die beiden Neopentylliganden von **14** haben einen anionoiden Charakter; den Orbitalen an den jeweiligen α -Kohlen-

Tabelle 2

Daten zur Kristallstrukturanalyse von **12**

Formel:	C ₂₅ H ₃₀ OCl ₂ Zr ₂
Mol. Gewicht:	599.9
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i>	25.378(3) Å
<i>b</i>	8.254(1) Å
<i>c</i>	25.831(4) Å
β	106.78(1)°
<i>V</i>	5180.4 Å ³
<i>d</i> _{ber}	1.54 g cm ⁻³
μ	10.14 cm ⁻¹
<i>Z</i>	8
λ	0.71069 Å
Gemessene Reflexe	6254 ($\pm h, \pm k, \pm l$)
$\sin \theta / \lambda_{\max}$	0.65
Unabhängige Reflexe	5846
Beobachtete Reflexe	3621
Verfeinerte Parameter	271
<i>R</i>	0.057
<i>R</i> _w	0.050
max. Restelektronendichte	1.4 eÅ ⁻³

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen in (Å) und Bindungswinkel in (°)

Zr1–C11	2.475(2)	Zr2–C12	2.460(2)
Zr1–O	1.921(4)	Zr2–C5	2.243(7)
Zr1–Cp(Z)	2.260	Zr2–Cp''(Z)	2.21
Zr1–Cp'(Z)	2.251	Zr2–Cp'''(Z)	2.20
O–C1	1.428(7)	C1–C4	1.53(1)
C1–C2	1.526(9)	C4–C5	1.46(1)
C1–C3	1.499(9)		
O–Zr1–C11	99.0(1)	C5–Zr2–C12	94.3(2)
C1–O–Zr1	165.9(4)	C4–C5–Zr2	130.0(5)
C4–C1–C3	114.0(6)	C4–C1–O	107.1(5)
C4–C1–C2	107.8(6)	C3–C1–C2	110.1(5)
C3–C1–O	108.7(5)	C2–C1–O	109.1(5)
C5–C4–C1	119.7(6)		
Cp≡C6–C7–C8–C9–C10		Cp'≡C11–C12–C13–C14–C15	
Cp''≡C16–C17–C18–C19–C20		Cp'''≡C21–C22–C23–C24–C25	

Tabelle 4

Atomkoordinaten von **12**

Atom	x	y	z
Zr(1)	0.1335(1)	0.1258(1)	0.1325(1)
Zr(2)	0.3833(1)	0.1558(1)	0.1317(1)
Cl(1)	0.1327(1)	0.3689(2)	0.0762(1)
Cl(2)	0.4058(1)	0.2217(3)	0.2285(1)
O	0.1838(2)	–0.0057(4)	0.1078(1)
C(1)	0.2145(3)	–0.1352(7)	0.0939(2)
C(2)	0.1811(3)	–0.2090(8)	0.0404(3)
C(3)	0.2254(3)	–0.2603(8)	0.1378(3)
C(4)	0.2667(3)	–0.0608(9)	0.0853(3)
C(5)	0.3061(3)	0.0208(8)	0.1299(3)
C(6)	0.2142(3)	0.135(1)	0.2177(3)
C(7)	0.1700(4)	0.076(1)	0.2320(3)
C(8)	0.1339(4)	0.199(2)	0.2285(4)
C(9)	0.1538(6)	0.335(1)	0.2091(4)
C(10)	0.2044(5)	0.290(1)	0.2028(3)
C(11)	0.0691(3)	–0.1125(9)	0.1042(4)
C(12)	0.0574(3)	–0.015(1)	0.0605(3)
C(13)	0.0341(3)	0.124(1)	0.0720(4)
C(14)	0.0314(3)	0.116(1)	0.1248(5)
C(15)	0.0536(3)	–0.035(1)	0.1450(3)
C(16)	0.4378(5)	–0.100(1)	0.1620(4)
C(17)	0.4062(3)	–0.1254(8)	0.1100(5)
C(18)	0.4234(4)	–0.027(1)	0.0768(3)
C(19)	0.4659(4)	0.061(1)	0.1074(6)
C(20)	0.4755(4)	0.020(1)	0.1593(4)
C(21)	0.3393(6)	0.300(1)	0.0460(4)
C(22)	0.3090(3)	0.347(1)	0.0799(4)
C(23)	0.3438(5)	0.4374(9)	0.1205(4)
C(24)	0.3928(5)	0.443(1)	0.1099(6)
C(25)	0.3924(7)	0.363(2)	0.0671(7)

stoffatomen, die an der Bindung an das Zentralatom beteiligt sind, ist daher ein höherer *s*-Anteil zuzuordnen [12].

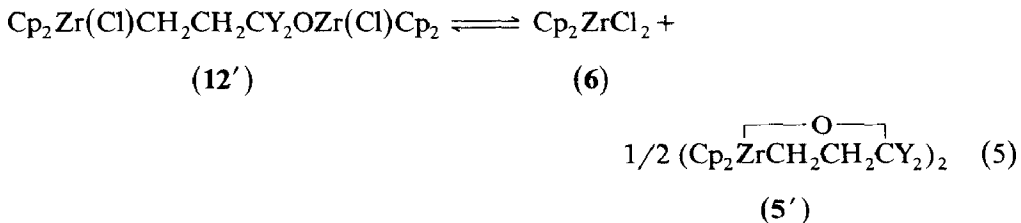
Wenn beim α -Kohlenstoffatom C5 in **12** das bindende Orbital zum β -Kohlenstoffatom einen höheren *s*-Anteil besitzt als im Falle von **14**, so muss umgekehrt das bindende Orbital zum Zirkonium mehr *p*-Charakter haben. Daraus resultiert eine erhöhte Bindungsstärke [13], die sich in dem relativ kurzen Abstand Zr2–C5 (2.243(7) Å) äussert. Die "Umhybridisierung" am α -Kohlenstoffatom erklärt wahrscheinlich auch die Verkleinerung des Winkels Zr2–C5–C4 (119.9(6)°) um etwa 13° gegenüber dem entsprechenden Winkel in **14**.

Die Zr–Cp(Z)-Abstände von **12** ordnen sich in den üblichen Bereich ein, jedoch sind sie im Cp₂Zr(Cl)C-Fragment gegenüber dem Cp₂Zr(Cl)O-Baustein um etwa 0.05 Å kürzer. Das ist auch der Grund für die Teiffeldverschiebung der ¹H-NMR-Signale bei Cp₂Zr(Cl)O (5.94 → 6.09); (Cp₂ZrCl)₂O (6.09).

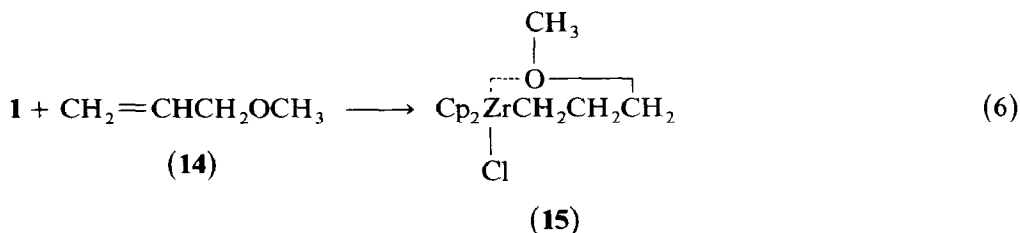
Diskussion

Chelatbildung bei Hydrozirkonierungsprodukten von Alkenylalkyl- und Alkenylsilylethern

Zwischen den Verbindungstypen **5'** und **12'** besteht ein formaler Zusammenhang:



Für ein System mit Y = CH₃ konnte bisher nur die offene Struktur **12'**, bei Y = H dagegen nur das binukleare Chelat **5'** nachgewiesen werden. **12'** enthält das Strukturelement Cp₂Zr(Cl)O, das nur eine geringe Neigung zur Ligandenredistribution gemäss **6** zeigt [14]. Die Existenz von **5** ist daher ein Ausdruck der Bildungstendenz fünfgliedriger Chelate des Zirkoniums mit der Koordinationszahl 5. Sie kann offenbar durch die sterisch anspruchsvolle C(CH₃)₂-Gruppe unterlaufen werden, andererseits erhebt sich die Frage, ob nicht auch Hydrozirkonierungsprodukte von Alkenylalkyl- oder Alkenylsilylethern zur Chelatbildung neigen. Dafür gibt es beim Allylmethylether **14** einen Hinweis:



$\delta(\text{OCH}_3)$ ist bei **15** im Vergleich zu **14** um 0.21 ppm zu tieferem Feld verschoben.

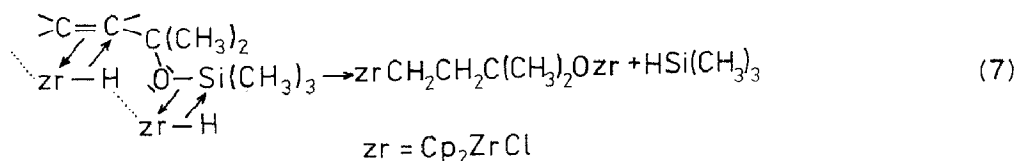
Beim Trimethylsilylether **2** unterscheidet sich der δ -Wert der Methylprotonen nicht signifikant von dem des Ausgangsproduktes (0.07 bzw. 0.08 ppm). Dagegen ist der Übergang von **3** zum Hydrozirkonierungsprodukt **4** mit einer Erhöhung dieses

Wertes um 0.10 ppm verbunden (Tab. 1). Damit wird für diesen zweiten Fall eine Wechselwirkung der Trimethylsiloxyfunktion mit dem Zr–Cl-Baustein des Komplexes angedeutet (Am Dreidingmodell wird sichtbar, dass eine Zr–O-Koordination eine Cl–Si-Wechselwirkung impliziert), die bei **2** wegen der Länge der Alkylkette ausbleibt.

Der Mechanismus der Reaktion von Alkenylsilylethern mit 1

Die Verbindung **1** ist im Festzustand polymer [15]; eine Hydridverbrückung ist in Anbetracht der bekannten Strukturen von $\text{Cp}_2\text{Zr(X)}(\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-RCHO})\text{Zr(X)Cp}_2$ (X = Cl, H) [16,17] wahrscheinlicher als eine Chloroverbrückung.

t-Amyltrimethylsilylether, das aliphatische Analogon von **11**, wird unter den Bedingungen, die zu einer vollständigen Umsetzung von **11** gemäss Gl. 1 führen, von **1** nur in untergeordneter Masse angegriffen: Im Gasraum über der Reaktionsmischung können nur Spuren von Trimethylsilan nachgewiesen werden. Damit ist auch für **11** gezeigt, dass die Alkenylfunktion der primäre Angriffspunkt von **1** ist. Im Übergangszustand, der durch eine π -Wechselwirkung zwischen dem Zentralatom und der Alkenylfunktion gekennzeichnet ist [1], wird daher **11** flach an der Oberfläche von **1** aufliegen:



Dem schliesst sich eine Hydridübertragung auf das nichtterminale Kohlenstoffatom von **11** an, zwangsläufig unter Aufhebung der Hydridbrücke. Damit entfällt zugleich die koordinative Absättigung am benachbarten Zirkoniumzentrum, der Ethersauerstoff von **11** kann sich anlagern. Die Folge ist die Erhöhung der positiven Partialladung am Siliciumatom als Voraussetzung für die zweite, zur Bildung von Trimethylsilan führende Hydridübertragung.

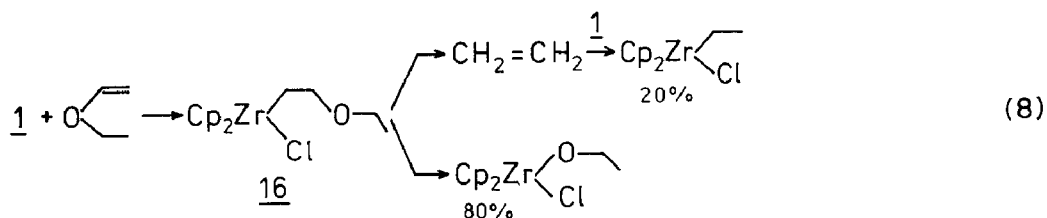
Mit der Erzeugung koordinativ ungesättigter und damit reaktionsfähiger Hydridspecies an der Oberfläche von **1** im Gefolge der Hydrozirconierung von einfachen Alkenen steht wahrscheinlich ein weiterer Befund in Zusammenhang:

Trimethylchlorsilan gibt unter unseren Standardbedingungen mit **1** nur Spuren von Trimethylsilan. Die Reaktion wird jedoch durch n-Octenzusatz beschleunigt. Wenn die Umsetzung von **1** mit der sterisch weniger aufwendigen Verbindung **3** in äquimolarem Verhältnis überwiegend das normale Hydrozirconierungsprodukt **4** liefert, dann muss es eine stärkere Differenzierung zwischen der Addition an die Doppelbindung und der hydrierenden Spaltung der Si–O-Bindung als im Falle von **11** geben. Die Geschwindigkeit der Hydrozirconierung einfacher Alkene hängt vom Grad und der Art der Substitution ab [1]. Ähnliches gilt auch für andere Additionen an Zirkoniumrümpfe [18]. Aus dieser Sicht heraus ist für **3** eine höhere Hydrozirconierungsgeschwindigkeit als für **11** zu erwarten, was bei präparativen Ansätzen qualitativ bestätigt wird.

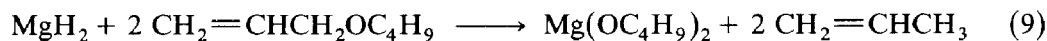
Damit die hydrierende Si–O-Spaltung von **11**, aber auch von **3** erfolgen kann, muss vor allem anderen durch die Hydrozirconierung ein koordinativ ungesättigtes Zirkoniumzentrum erzeugt werden. Eine stärkere kinetische Differenzierung von **3** und **11** in bezug auf die Si–O-Spaltung ist daher nicht zu erwarten. Die in einer

schnelleren Reaktion gebildete chelatartige Verbindung **4** hat daher eine grössere Chance, vor der Weiterreaktion in die Lösung zu entweichen als das normale Hydrozirconierungsprodukt von **11**. Allerdings ist in jedem Fall die Trimethylsiloxygruppe in Hydrozirconierungsprodukten gegen den weiteren Angriff von **1** aktiviert. So entwickelt selbst **2** in einer langsamen Folgereaktion Trimethylsilan, und noch leichter geht diese Umsetzung im Falle von **4** vonstatten.

Für die Bildung der in der Tab. 1 angeführten Nebenprodukte **7** und **8** der Hydrozirconierung von **3** bietet sich die folgende Erklärung an: **1** kann eine C–O-Bindung im Ethylvinylether hydrierend spalten [14]. Der Nachweis des formal viergliedrigen Chelates **16** gelang nicht, wohl aber der des eliminierten Ethens. $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_3$ entsteht offenbar in einer Sekundärreaktion.



Wir wiesen im System **1**/Allylmethylether neben **15** als Hauptprodukt (75–80%) auch ~14% $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})(\text{OCH}_3)$ nach. Damit wird die Möglichkeit der C–O-Bindungsspaltung durch **1** auch für Allylether gezeigt, und man wird an die Reaktion erinnert, die durch Zirconiumtetrachlorid katalysiert wird [19].



Allerdings gelang es uns nicht, wie in den vorstehend genannten Fällen, das Olefin in der Reaktionslösung zu identifizieren.

7 und **8** können nun durch eine analoge C–O-Bindungsspaltung, aber jetzt in einem ungesättigten Trimethylsilylether, entstehen. Die Ausbeuten an beiden Verbindungen waren weitgehend unabhängig vom Molverhältnis der Reaktanten **1** und **3**. **4** kommt daher als Ausgangsstoff für **7** und **8** kaum in Frage. Offenbar ist es ein relativ seltenes Strukturmotiv an der Oberfläche von **1**, das im Zuge einer doppelten Hydridübertragung die C–O-Bindung spaltet. Eine Spaltung der Si–O- bzw. C–O-Bindung von **3** ist mit Hydridokomplexen der späten *d*-Elemente, z.B. mit $\text{H}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4$, möglich [20]. Freilich sind die dort diskutierten Mechanismen nicht einfach auf Hydrozirconierungssysteme übertragbar.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Argonatmosphäre durchgeführt. Die ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern KRH 100R vom Zentrum für Wissenschaftlichen Gerätebau der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin bzw. BS 587A der Firma Tesla, die IR-Spektren mit dem Spektrometer Spekord M80 (VEB Carl Zeiss Jena) aufgenommen.

Die Synthese von (Hex-1-en-6-yl)trimethylsilylether (Kp. 154°C , Lit. [21] 154 – 156°C) und **3** (Kp. 100°C , Lit. [22] 100°C) erfolgte nach bekannten Methoden [23].

Darstellung von **11** [24]

Zu Vinylgrignardreagenz (1.0 mol) in 300 ml THF werden unter Kühlung 58.1 g Aceton (1 mol) getropft, eine Stunde wird gerührt und dann tropfenweise 92 g (0.85 mol) Trimethylsilylchlorid zugegeben. Unter fortgesetztem Rühren wird die Reaktionsmischung langsam erwärmt (40 Minuten: Badtemperatur 50 °C, 80 Minuten: 80 °C). Die flüchtigen Bestandteile der verfestigten weissgrauen Masse werden im Vakuum abgezogen, vom THF destillativ getrennt und dann einer Feindestillation unterworfen. Ausbeute 47 g, 30% bezogen auf Aceton; Kp. 122 °C (114 °C [25]).

Darstellung von **12**

5 g **1** (19.4 mmol) werden mit 1.5 g (9.7 mmol) **11** in 30 ml THF bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht (magnetische Rührung). Innerhalb von 6 Stunden löst sich das Hydrid auf. Nach Kälteedestillation des Lösungsmittels verbleibt ein gelborangefarbenes Öl (Gehalt an **12** 85–90%). Um Kristalle zu erhalten, wird das Rohprodukt in Ether aufgenommen und filtriert. Nach etwa einer Stunde beginnt die Kristallisation klarer, gelber Rhomben. Sie müssen abgetrennt werden, wenn die Abscheidung farbloser Kristalle beginnt. Ausbeute 3.2 g (55%). Fp. 147 °C, Zersetzungsbeginn bei 213 °C (DTA unter Luftabschluss). Analyse: Gef.: C, 49.76; H, 5.01; Cl, 11.73; Zr, 29.95. $C_{25}H_{30}Cl_2OZr$ (599.9) ber. C, 50.06; H, 5.04; Cl, 11.82; Zr, 30.41%. 1H -NMR (δ) in C_6D_6 (TMS): 6.09 (10 H, s, Cp); 5.95 (10 H, s, Cp); 1.78 (2H, m, CH_2); 1.13 (6H, s, CH_3); Zr- CH_2 nicht genau lokalisierbar, z.T. von CH_3 verdeckt. ^{13}C -NMR (δ) in C_6D_6 : 113.07 und 112.46 (Cp); 84.52 ($\Rightarrow C=O$); 48.52 und 48.02 (CH_2); 28.82 (CH_3).

Reaktion von **12** mit CO

In eine Lösung von ungereinigtem Komplex **12** (aus 5 g **1** und 1.5 g **11**) in 30 ml Benzen wird bei Raumtemperatur (Schütteln, leichter Überdruck) CO eingeleitet. Innerhalb von 90 Minuten wird die äquimolarem Umsatz entsprechende Gasmenge aufgenommen. Nach Einengen auf 20 ml wird filtriert, mit Benzol/Pentan (1/1) und dann mit Pentan gewaschen. Ausbeute 4.8 g (80%). Fp. (unter Argon): 176 °C (Zersetzung). Analyse: Gef.: C, 49.63; H, 4.88; Cl, 11.54; Zr, 30.04. $C_{26}H_{30}Cl_2O_2Zr_2$

Tabelle 5

1H -NMR (δ) von Hydrozirconierungsprodukten $Cp_2Zr(R)Cl$ (in C_6D_6)

R	Zr- CH_2	CH_2	CR'_2O	$Si(CH_3)_3^c$	Cp
$(CH_2)_3OSi(CH_3)_3^a$ 4	0.96 (pseudo-t J 8 Hz)	1.88 (m)	3.51 (t, J 7 Hz)	0.19(0.09) (s)	5.83 (s)
$(CH_2)_2C(CH_3)_2OSi(CH_3)_3^b$	1.06 (m)	1.70 (m)	1.22 ^d (s)	0.24(0.16) (s)	5.85 (s)
$(CH_2)_6OSi(CH_3)_3^a$	1.00 (pseudo-t, J 7 Hz)	1.42 ^e	3.53 (t)	0.07(0.08) (s)	5.80
$(CH_2)_3OCH_3^a$	1.02 (pseudo-t J 8 Hz)	1.88 (m)	3.15 (t, J 7 Hz)	3.24(3.03) ^f (s)	5.79

^a $R' = H$. ^b $R' = CH_3$. ^c Wert in Klammern: δ des ursprünglichen Alkenylsilyl ethers. ^d δ für CH_3 . ^e Breites Signal, es ist das Zentrum angegeben. ^f OCH_3 .

(627.9) ber.: C, 49.74; H, 4.82; Cl, 11.29; Zr, 29.06%. $^1\text{H-NMR}$ (δ) in C_6D_6 (TMS): 5.98 (10H, s, Cp); 5.74 (10H, s, Cp); 3.38 (2H, t, CH_2); 1.81 (2H, t, CH_2); 1.00 (6H, s, CH_3).

Nachweis der Reaktionsprodukte von Alkenyltrimethylsilylethern mit $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$ (1)

Die Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur in Benzol oder THF durchgeführt; THF gebührt dabei der Vorzug, weil die Reaktion schneller abläuft und das schwer lösliche Hydrid **1** in einer vertretbaren Zeit abreagiert. Der Komplex **5** ist schwer löslich und konnte nach Filtration ausgewogen werden. Die Identifizierung der übrigen Produkte erfolgte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nach Kälteedestillation des THF und Aufnahme des Rückstandes in Deuterobenzen. Bei Verbindungen des Typs $\text{Cp}_2\text{Zr(X)Y}$ (Tabelle 5) hängt die chemische Verschiebung der Cyclopentadienylprotonen charakteristisch von den Liganden X und Y ab. Durch Vergleich mit authentischen Proben (**6**, **7**, **9** und **12**) und durch Integration der Signale im Bereich von 5.80 bis 6.20 ppm war daher eine halbquantitative Bestimmung der zirconiumhaltigen Reaktionsprodukte möglich (Tab. 1).

Trimethylsilan wurde anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums [26] in der Reaktionsmischung bzw. des IR-Spektrums im Gasraum über dem durch Kälteedestillation abgezogenen Lösungsmittel ($\nu(\text{SiH})$ 2133 cm^{-1} [27]) nachgewiesen.

Dank

Wir danken Frau Dr. H. Schütz und Frau U. Hallpap für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Literatur

- 1 J. Schwartz und J. Labinger, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 402.
- 2 B. Bürglen und E. Uhlig, *Z. Chem.*, 28 (1988) 408.
- 3 H. Takaya, M. Yamakawa und K. Mashima, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 1283.
- 4 J. Schwartz und D. Carr, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3521.
- 5 S. Matchett, J. Norton und O. Anderson, *Organometallics*, 7 (1988) 2228.
- 6 G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti und S. Merlino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 522.
- 7 J. Jeffrey, M. Lappert, N.T. Luong-Thi, M. Webb, J. Atwood und W. Hunter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981) 1593.
- 8 K. Prout, T. Cameron, R. Forder, S. Critchley, B. Denton und G. Rees, *Acta Crystallogr. B*, 30 (1974) 2290.
- 9 J. Clarke und M. Drew, *Acta Crystallogr. B*, 30 (1974) 2267.
- 10 G. Erker, W. Frömberg, K. Angermund, R. Schlund und C. Krüger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 372.
- 11 G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1767.
- 12 H. Bent, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 14 (1970) 1.
- 13 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962, S. 110.
- 14 S. Buchwald, R. Nielsen und J. Dewar, *Organometallics*, 7 (1988) 2324.
- 15 D. Bickley, N. Hao, P. Bougeard, B. Sayer, R. Burns und M. McGlinchey, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 237.
- 16 G. Erker und K. Kropp, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2437.
- 17 G. Erker, K. Kropp, C. Krüger und A. Chiang, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2447.
- 18 G. Erker und F. Rosenfeldt, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 29.
- 19 K. Angermund, B. Bogdanovic, G. Koppetsch, C. Krüger, R. Mynott, M. Schwickardt und Y. Tsay, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 455.
- 20 S. Komiya, R. Srivastava, A. Yamamoto und T. Yamamoto, *Organometallics*, 4 (1985) 1504.

- 21 V. Chvalovsky und W. El-Hamouly, *Tetrahedron*, 39 (1983) 1195.
- 22 R. Fessenden und M. Coon, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1607.
- 23 W. Verboom, G. Visser und D. Reinhardt, *Synthesis*, 10 (1981) 807.
- 24 B. Heyn, Privatmitteilung.
- 25 F. Runge und W. Abel, *Makromol. Chem.*, 120 (1968) 148.
- 26 E. Ebsworth und S. Frankiss, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 1574.
- 27 D. Ball, P. Goggin, D. McKean und L. Woodward, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 1358.